

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

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

Tesi di Laurea Magistrale

**Caratterizzazione di un acciaio CORTEN
sottoposto ad invecchiamento artificiale per
applicazioni artistiche**

Relatori

Prof. Sabrina Grassini
Prof. Marco Actis Grande

Candidato

Esprit Boschero

Marzo 2018

Indice

Analisi su acciai Corten

Indice.....	1
1. Introduzione.....	2
1.1. Stato dell'arte.....	4
1.2. Breve introduzione storica.....	18
1.2.1 Utilizzi del Corten.....	21
1.3 Composizioni.....	30
1.3.1 Ruolo elementi.....	32
1.4. Proprietà meccaniche degli acciai corten.....	43
1.5 Proprietà di resistenza a corrosione degli acciai corten.....	45
1.5.1 EIS, o spettroscopia d'impedenza elettrochimica.....	48
1.5.2 Proprietà ottiche e aumento della profondità dello strato protettivo nel tempo.....	55
2. Materiali e metodi.....	59
2.1 Materiali oggetto di studio.....	59
2.2 Descrizione dei procedimenti utilizzati.....	64
2.2.1 Microscopia ottica e analisi metallografica , procedimento.....	65
2.2.2 Microscopia a scansione elettronica FESEM, procedimento.....	65
2.2.3 Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata: FTIR-ATR.....	66
2.2.4 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica: EIS.....	70
3. Risultati e discussioni.....	71
3.1 Analisi metallografiche.....	71
3.2 Spettroscopia infrarossa FTIR-ATR.....	75
3.3 Microscopia elettronica a scansione FE-SEM.....	79
3.4 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica.....	90
3.5. Confronti.....	96
6. Bibliografia e sitografia.....	103
7. Ringraziamenti.....	109

1. Introduzione

Lo scopo di questa tesi è stata la caratterizzazione di strati di corrosione presenti su acciaio corten invecchiato artificialmente per applicazioni artistiche. L'intento finale è stato di individuare le migliori condizioni per effettuare una patinatura artificiale del corten da impiegarsi nella realizzazione della fontana progettata da Leonardo da Vinci e visibile nel disegno riportato in **figura 1.1**.

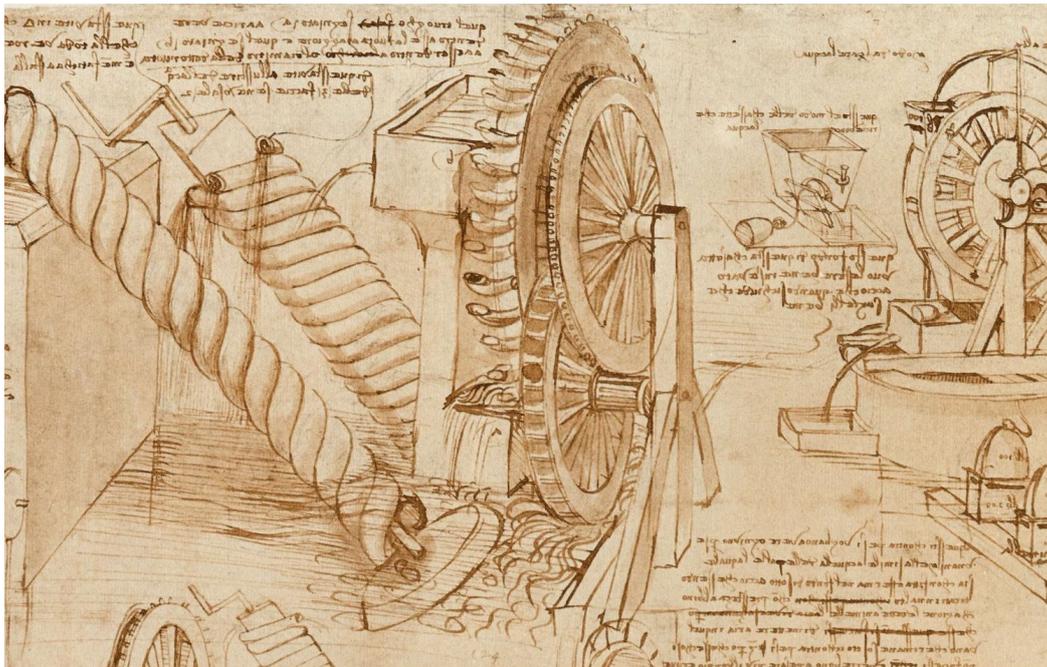


Figura 1.1 - Leonardo da Vinci, progetto di fontana; da realizzarsi nelle parti metalliche in acciaio Corten per via della sua colorazione molto decorativa.

Il progetto della fontana è stato realizzato da Andrea Bernardoni del Museo Galileo di Firenze partendo dal disegno di Leonardo in **figura1.1** . L'oggetto è stato costruito da un'officina meccanica di Montevarchi.

Solitamente l'acciaio corten, esposto all'aperto, subisce un invecchiamento naturale grazie all'alternanza di periodi umidi e asciutti. Si richiedono almeno sei mesi in queste condizioni per ottenere la formazione di uno strato di ossidi con effetto protettivo contro la corrosione atmosferica. Nel caso delle applicazioni artistiche, invece, l'obiettivo è di raggiungere subito la colorazione rosso-bruna che contraddistingue il corten, e ciò è possibile solo tramite trattamenti di invecchiamento artificiale. Questo effetto è ricercato perché dona un aspetto antico al metallo, ed anche perché s'intona bene con altri elementi quali pietra e legno, come nel nostro caso. I trattamenti d'invecchiamento artificiale possono diminuire la resistenza alla corrosione atmosferica dell'acciaio, e ciò non è desiderato. Nel seguente lavoro cinque differenti patine sono state prodotte sottoponendo un acciaio corten a differenti cicli

umido/asciutto utilizzando un disossidante commerciale (DEOX-EXTRA) come agente chimico aggressivo. Si è scelto tale prodotto poiché è l'agente maggiormente utilizzato sul corten in campo artistico. Le caratterizzazioni effettuate sono state principalmente microstrutturali ed elettrochimiche. Queste ultime sono state ottenute effettuando prove di impedenza elettrochimica, poiché consentono di valutare l'efficacia protettiva dello strato superficiale. Si è poi proceduto comparando i risultati ottenuti con quelli presenti in letteratura sullo stesso acciaio ma invecchiato naturalmente.

Per la realizzazione di questo progetto ci si è avvalsi anche dei dati raccolti in una campagna di misure in situ svolta su un'altra opera, architettonica, dell'Architetto Luciano Pia: la casa degli alberi sita a Torino, in via Chiabrera 25, visibile in **figura1.2**. Progetto completato nel 2012.



Figura1.2: Casa degli Alberi, Torino, su progetto dell'architetto Luciano Pia. Elementi architettonici di acciai corten invecchiati naturalmente ed utilizzati come confronto.

1.1. Stato dell'arte

L'acciaio corten è un acciaio ferritico-perlitico con ottime proprietà di resistenza alla corrosione atmosferica [1]. Il nome deriva da COR: corrosione, e TEN: tensile strength, cioè resistenza allo snervamento. Fa parte sia della categoria degli acciai basso legati definiti patinabili che degli HSLC -high strength low carbon. Il nome originario era COR-TEN, o corten, divenuto poi Corten, commercializzato come CORTEN. Normalmente viene definito semplicemente corten e in inglese weathering steel o WS. Più raramente chiamato anche acciaio patinato per via del fatto che gli ossidi che si formano in superficie tendono a creare un'interfaccia continua e coerente, protettiva contro la corrosione atmosferica. Il termine patina può però generare incomprensioni [1]. Il loro comportamento, però, non è il medesimo in ogni ambiente, per cui è assolutamente necessario definire dei criteri semplici e chiari per considerarne i limiti di utilizzo e saperne prevedere il comportamento in funzione del clima cui è sottoposto [1].

Le principali caratteristiche dell'acciaio COR-TEN sono fondamentalmente due:

- elevata resistenza alla corrosione - **COR**rosion resistance
- elevata resistenza meccanica -**TEN**sile strength

dalle quali deriva il suo nome.

L'acciaio COR-TEN è stato brevettato dalla United States Steel Corporation, che nel 1933 lo lanciò sul mercato come acciaio basso legato ($C < 0,2\%$), con 0,2-0,5% di rame, 0,5-1,5% di cromo e 0,1-0,2% di fosforo. Anche Si e Mn sono spesso presenti. Considerando la percentuale in peso, il tenore di tutti gli elementi di lega -escluso il carbonio- non supera il 5%. [1].

La composizione negli anni ha subito varie modifiche, quali ad esempio l'introduzione dello 0,4% di nichel con l'ottenimento di migliorate proprietà di resistenza all'aria salmastra, la riduzione del fosforo allo 0,04% nonché l'aggiunta di piccoli tenori di altri elementi, come il Vanadio, capaci di migliorare anche in basse concentrazioni la resistenza meccanica. Attualmente si possono ottenere acciai corten con una resistenza allo snervamento fino a 580 Mpa. [1].

La principale peculiarità dell'acciaio corten resta comunque quella di autoprotettersi dalla corrosione atmosferica mediante la lenta formazione di un substrato superficiale di prodotti di corrosione aderente e compatto. Lo strato superficiale ed il substrato formano assieme lo strato di prodotti di corrosione. Secondo le fonti [1][2][3], infatti, il substrato risulta costituito da ossidi, da idrossidi e da ossoidrossidi del ferro, similmente allo strato superficiale. È fuori di dubbio [4] che il substrato risulti compatto grazie all'azione degli elementi di lega presenti, ma il meccanismo non è ancora chiaro, probabilmente [3][5] grazie ad azioni catalitiche [4] di rame e fosforo [3]. Risulta compatto abbastanza da impedire il progressivo estendersi della

corrosione. Lo spessore dell'intero doppio strato di corrosione del corten possiede una profondità variabile, ma è abbastanza spesso da poter giudicare in errore chi definisce lo spessore dei prodotti di corrosione come film o strato passivato [6]. Meno chiaro l'utilizzo del termine patina: tecnicamente [7] [8]adatto ma dal significato così ampio da poter indurre incomprensioni. La colorazione assunta dallo strato varia di tonalità col passare del tempo a causa del suo lento inspessimento: solitamente ha una colorazione rosso-bruna, [9]qualora sia stato posto in esercizio da poco tempo risulta giallastra e da molto tempo bruna-nera [6].

È evidente come il comportamento dell'acciaio corten sia diverso rispetto a quello degli acciai al carbonio nei confronti dell'azione corrosiva atmosferica; infatti in quest'ultimo lo strato superficiale formato dai prodotti di ossidazione risulta poroso e incoerente, con conseguente prosecuzione dei fenomeni corrosivi in profondità. La formazione dello strato superficiale protettivo avviene però solo in presenza di determinate condizioni ambientali, quali [1]:

- esposizione all'atmosfera;
- alternanza di cicli di bagnamento-asciugamento;
- assenza di ristagni e/o contatti permanenti con acqua.

Qualora una o più di queste condizioni non si verifichi lo strato protettivo non si può formare adeguatamente e l'acciaio corten si comporta come un comune acciaio al carbonio[1].

Più in generale, il substrato aderente del corten non si forma quando si hanno determinate condizioni ambientali, quali [1]:

- ristagni di acqua.
- ambienti clorurati, come per esempio in presenza di acqua di mare. I cloruri tendono a non lasciar formare alcuno strato protettivo; la resistenza all'aria salmastra può essere in parte migliorata aggiungendo alcuni elementi in lega quali il Nichel.
- schermature, come tetti o ambienti che essendo riparanti non consentono dei periodici cicli di bagnamento.
- applicazioni di pitture o cere protettive subito dopo l'esposizione del corten all'atmosfera, cioè prima della formazione e crescita dello strato passivante. Tali rivestimenti, infatti, possono impedire la formazione del substrato[1].

Solitamente il corten è utilizzato in interventi di carpenteria di tipo pesante o per la realizzazione di sculture[10]; l'acciaio corten, proprio grazie alle sue caratteristiche, all'alta resistenza alla corrosione e alle particolari tonalità cromatiche, ha trovato di recente applicazione in architettura nella realizzazione di profili per serramenti dotati di tecnologia a taglio termico [11] . Anche i parapetti pedonali, stradali e autostradali vengono spesso realizzati con tale acciaio [12][13] .

Esistono tre categorie o famiglie di acciaio corten[1] :

- corten di tipo A: comunemente denominata al Fosforo, è la categoria di gran lunga più consigliata per le opere d'arte. Viene spesso utilizzata anche per applicazioni architettoniche. Delle tre categorie comprende gli acciai più resistenti alla corrosione atmosferica e i più lavorabili all'utensile. L'acciaio più rappresentativo all'interno della categoria è l' A-242 [1] [14] .

- Corten di tipo B: famiglia di corten comunemente denominata al Vanadio, viene utilizzata estensivamente per strutture fortemente sollecitate, soprattutto perché rispetto al precedente presenta una migliore saldabilità -o meglio, i cordoni di saldatura risultano più performanti-. È il tipo di corten più in uso ed è disponibile in più profilati e varianti rispetto agli altri gruppi. Il più rappresentativo è l' A-588 [15] .

- Corten di tipo C: è la categoria più recente, e gli acciai all'interno di essa vengono utilizzati per strutture fortemente sollecitate poiché presentano migliorate caratteristiche meccaniche rispetto al tipo B. La C conserva invariate le proprietà di resistenza alla corrosione rispetto alla B[1].

In generale possiamo definire:

Famiglia A: $P \leq 0.15$ Cu0.25-0.40 Cr0.50-0.80 Ni0.50-0.65 . Brevettata come A-242

Famiglia B: $P \leq 0.04$ Cu0.30-0.40 Cr0.60-1.00 Ni0.02-0.30 . Brevettata come A-588

Famiglia C: $P \leq 0.025$ Cu0.25-0.40 Cr0.40-0.70 Ni0.02-0.30 . [10].

La composizione generale [5] dell' A-242 è $C \leq 0.15$, $Mn \leq 1.00$, $P \leq 0.15$, $S < 0.05$ e $Cu \geq 0.20$, quella dell' A-588 $C \leq 0.19$, Si 0.30-0.65, Mn 0.80-1.25, $P \leq 0.04$, $S < 0.05$, Cu 0.25-0.40, Cr 0.40-0.65, $Ni \leq 0.40$ e V 0.02-0.10 . Quella dei C si mantiene nell'intorno dei $C > 0.12$ e $C < 0.19$, Mn 1.90-1.35, $P \leq 0.025$, $S \leq 0.035$, Si 0.15-0.30, Cu 0.25-0.40, Cr 0.40-0.70 , V 0.04-0.10 [1] [2] .

Come mostrato in **figura1.3** parlare di patina può generare incomprensioni: il motivo per cui gli acciai corten operanti in ambienti ottimali formano uno strato corroso coerente con il metallo è dato dal substrato. Più precisamente, secondo alcuni [2][3], il substrato sarebbe inizialmente metastabile e amorfo; [3] Esso si originerebbe nel tempo grazie al procedere molto lento delle reazioni chimiche sotto il primo strato di prodotti di corrosione. In effetti il primo strato di prodotti ossidati o ossoidrossidati , incoerente, è il primo a formarsi sulla superficie. Il substrato, che si forma successivamente, rende coerente la superficie con il cuore del materiale [1] . Come ciò avvenga è ancora materia di studio [16].

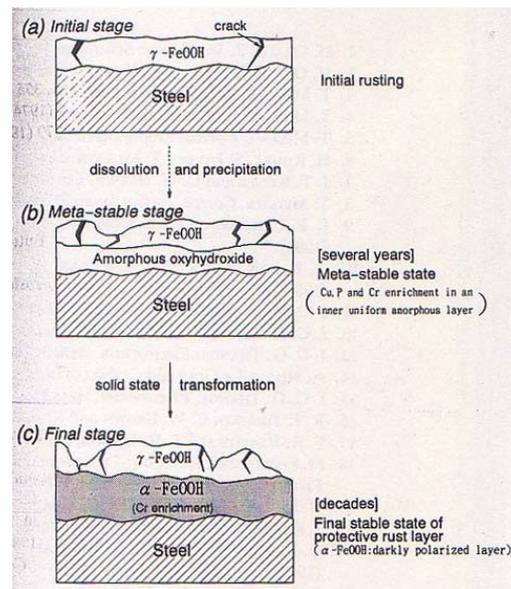


Figura 1.3: evoluzione dello strato di corrosione del CorTen nel tempo[3]. È da segnalare come a livello di letteratura scientifica non vi sia reale accordo sulla composizione del substrato.

1.1.1 Caratterizzazioni chimico-fisiche

Il primo obiettivo di questa tesi è stata la caratterizzazione di strati di corrosione presenti su acciaio corten invecchiato artificialmente per la realizzazione del progetto della fontana di Leonardo da Vinci, **figura 1.4**. Per caratterizzare i provini invecchiati si è proceduto in primo luogo all'effettuazione di misure d'impedenza elettrochimica, accompagnate da analisi microstrutturali. Queste ultime sono state utili soprattutto per poter confermare la validità dei dati raccolti con le prove elettrochimiche. Le analisi microstrutturali sono state effettuate mediante microscopia ottica metallografica, microscopia elettronica a scansione ad effetto di campo FESEM, (Supra40 ZEISS) e spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata, in trasformata di Fourier, FTIR-ATR Nicolet iS50FT-IR. I risultati delle sperimentazioni di natura elettrochimica sono state ottenute effettuando misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), e proprio la natura di tali prove, il funzionamento e la teoria di supporto ad esse sono l'argomento del presente capitolo.

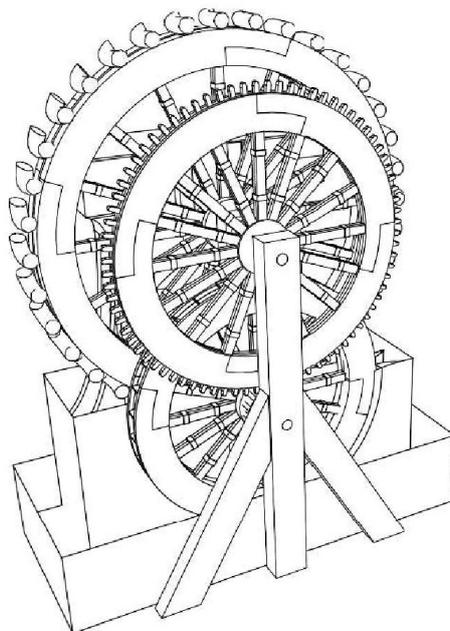


Figura1.4: progetto della fontana di Leonardo da Vinci, alla realizzazione della quale si è collaborato con la presente tesi. Progetto riedito tramite AutoCAD.

Misure d'impedenza consistono nell'applicare corrente alternata in una soluzione acquosa, nella quale uno degli elettrodi è il provino preso in analisi: l'impedenza misurata sarà funzione della resistenza dello strato di prodotti di corrosione presente su di esso; gli altri contributi sono considerati degli $o()$ piccolo, cioè infinitesimi. La visione d'insieme di una prova di impedenza elettrochimica è visibile in **figura1.5** .

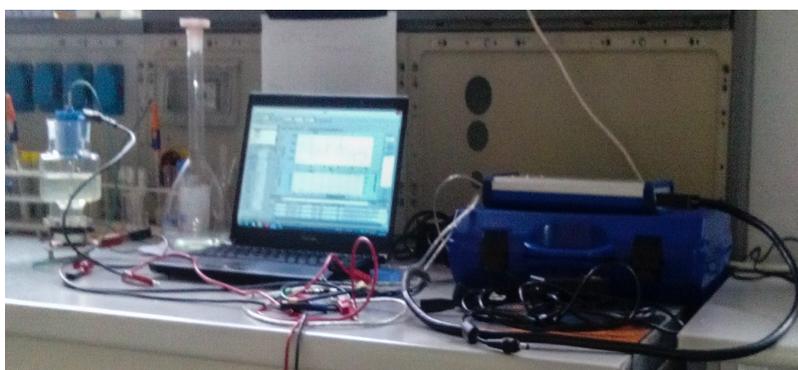


Figura 1.5: visione d'insieme di una prova d'impedenza: a sinistra la cella elettrolitica, con la soluzione, a destra il potenziostato cui è collegata e al centro il calcolatore per raccogliere i dati

In generale, (1.1)

$$E = \Delta V = R I \quad (1.1)$$

Se però consideriamo un sistema con corrente alternata la relazione si modifica; al posto della resistenza avremo l'impedenza, Z , che è l'abilità di resistere al flusso di corrente anche qualora quest'ultima fosse fuori fase.

L'impedenza in genere si misura applicando un potenziale in corrente alternata AC ad una cella elettrochimica e poi misurando il flusso di corrente attraverso di essa. Dato che applichiamo un potenziale sinusoidale la risposta sarà un segnale in corrente alternata: questa corrente può quindi essere analizzata come una somma di funzioni sinusoidali attraverso una trasformata di Fourier.

L'impedenza è normalmente misurata utilizzando un piccolo segnale. In tal modo si ottiene una risposta pseudo-lineare in un sistema lineare (o pseudo-lineare): la corrente che risponde al potenziale sarà una sinusoide con la stessa frequenza ma sfasata – vedi **figura 1.6**.

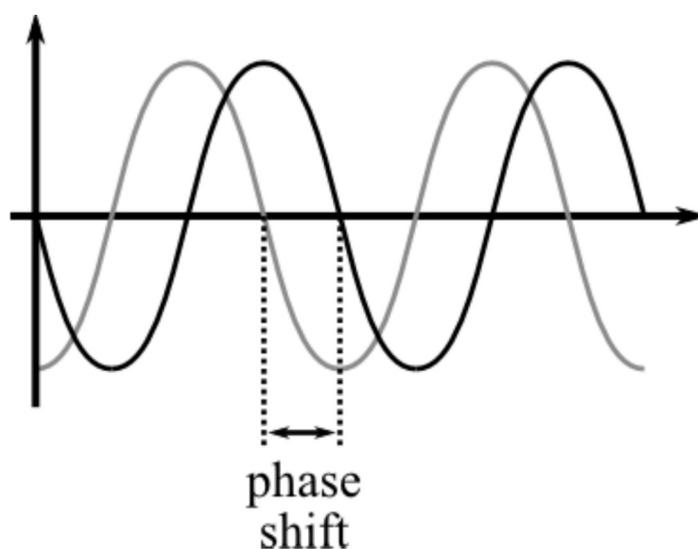


Figura 1.6: sfasamento potenziale-corrente in una prova di impedenza elettrochimica. Curva grigia: potenziale, curva nera: corrente, sull'asse x la variabile temporale

Il potenziale, espresso in funzione del tempo, segue l'equazione (1.2):

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (1.2)$$

dove E_t è il potenziale nel momento t , E_0 l'ampiezza del segnale e ω la frequenza radiale. [43] La relazione tra la frequenza radiale ω [rad/s] e la frequenza f [hertz] è come in (1.3).

Grazie alla relazione di Eulero (1.7),

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (1.7)$$

è possibile quindi esprimere l'impedenza come una funzione complessa (1.8). In tal caso il potenziale è descritto come:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (1.8)$$

la corrente come (1.9)

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (1.9)$$

E infine l'impedenza come (1.10)

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (1.10)$$

Per rappresentare questa grandezza complessa si possono utilizzare due grafici: il grafico di Nyquist e quello di Bode. Nel primo sull'asse X si pone la parte reale di Z e sull'Y quella immaginaria. Ogni punto di tale diagramma semicircolare è ottenuto con una sola frequenza ed indicato con una sola retta, ad ogni punto corrisponde una frequenza diversa. Nel **figura1.8** un esempio. Il diagramma di Bode fornisce le stesse informazioni ma su due grafici separati, per cui è più scomodo e verrà solo presentato.

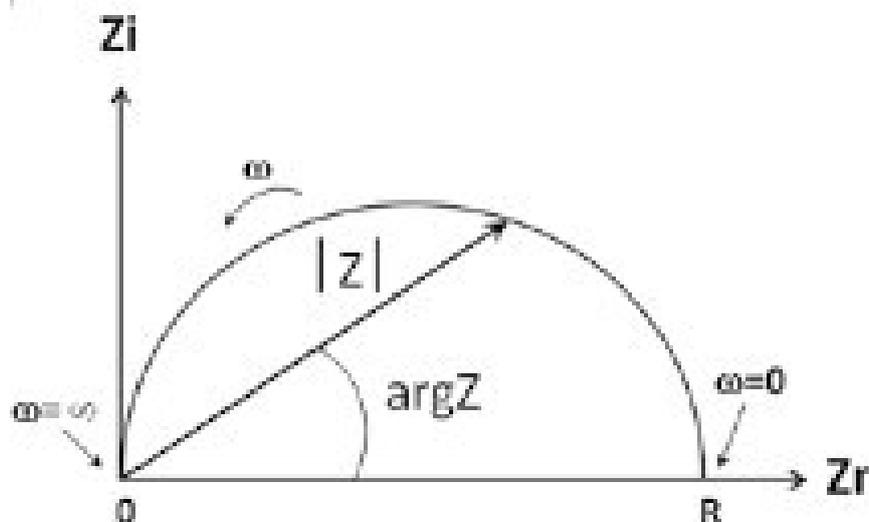


Figura1.8: diagramma di Nyquist, notare gli assi delle componenti reale e immaginaria del vettore d'impedenza.

Non è sempre semplice rappresentare la

Ogni punto del grafico corrisponde ad una frequenza diversa ed è dato da un valore assoluto dell'impedenza diverso[4].

variazione di frequenza di ogni punto su di un diagramma del genere; è per questo che talvolta

si opta per il diagramma di Bode, il quale plotta sull'asse Y il valore assoluto di Z e sull'asse X la frequenza. Un esempio visivo è mostrato nella **figura1.9** dei diagrammi Bode per un circuito equivalente composto da una resistenza e da un condensatore collegati in parallelo. Vista la complessità grafica di questo secondo sistema, comunque, si è optato per utilizzare unicamente diagrammi di Nyquist.

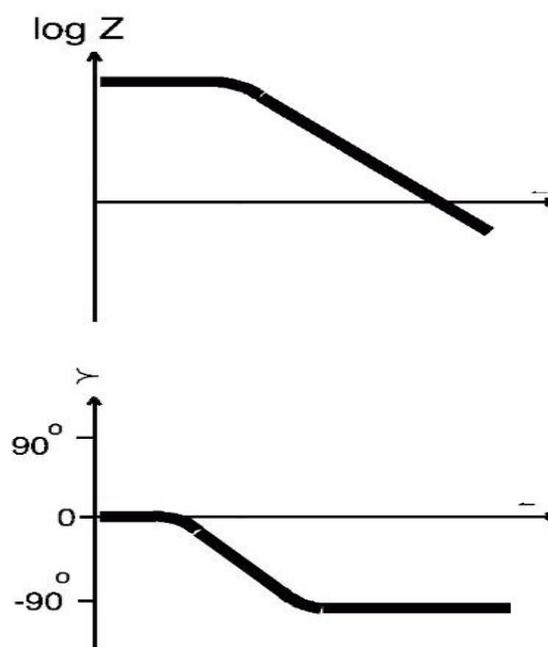


Figura1.9: diagramma di Bode per un circuito equivalente composto da un condensatore ed una resistenza messi in parallelo. Questo sistema grafico, più complesso, non è stato utilizzato. Si è deciso di seguire la norma UNI EN ISO 16773-2:2016 e versioni precedenti

Per valutare l'impedenza Z in questo studio si è deciso di utilizzare i diagrammi di Nyquist anche per seguire la norma UNI EN ISO 16773-2:2016 e le sue versioni precedenti, così da poter confrontare ottimamente i risultati presenti in letteratura.

Nella normale pratica dell'EIS si usano una piccole correnti, alla cella vengono applicati tra gli 1 e i 10 mV. Con un potenziale così piccolo il sistema risulta pseudo-lineare perché non vediamo la risposta non-lineare alla corrente continua. Del resto misuriamo solo la corrente alla frequenza di eccitazione. Nella **figura1.10** possiamo notare la differenza tra il sistema preso in un intorno ridotto - lineare – e l'andamento più generale.

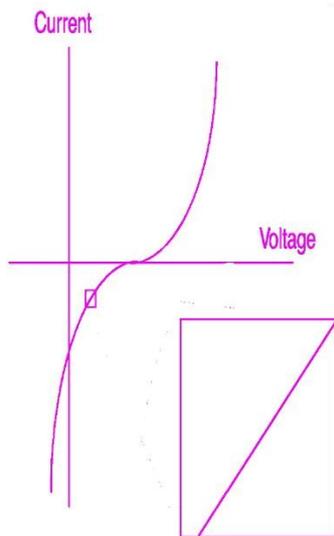


Figura1.10: confronto tra la risposta lineare e quella non-lineare

Se il sistema non è lineare la corrente di risposta contiene l'ari EIS. Ed è il caso preso in esame per lo studio dello strato di prodotti di corrosione dell'acciaio corten. La resistenza complessiva di una soluzione è spesso un fattore significativo nella valutazione dell'impedenza di una cella elettrochimica. Per compensare la resistenza dell'omonica delle frequenza di eccitazione, e le due saranno distinguibili unicamente tramite equazioni di Fourier. Alcuni ricercatori hanno fatto uso di questo fenomeno.[43]

La resistenza di una cella elettrolitica è un caso particolare e molto importante delle analisi soluzione tra gli elettrodi di riferimento e di conteggio si usa uno potenziostato con tre elettrodi; comunque, qualunque resistenza della soluzione tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo che lavora deve essere considerata, quando si modella la propria cella. La resistenza di una soluzione ionica dipende dalla concentrazione degli ioni, il loro tipo, la temperatura e anche l'area coinvolta dal flusso di corrente.[43] A partire da un'area A , una lunghezza l e una corrente ipotizzata come uniforme, si definisce la resistenza R come in (1.11)

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{1.11}$$

dove ρ è la resistività della soluzione. Il reciproco di ρ , cioè k , è usato più comunemente. k è chiamata la conducibilità della soluzione e la sua relazione con la resistenza R è come in (1.12).

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa = \frac{l}{RA} \quad (1.12)$$

Esistono risultati tabulati per le κ di molte diverse specifiche soluzioni. Per altre soluzioni si può calcolare κ dalla conduttività di ioni specifici. L'unità di misura utilizzata sono i Siemen al metro [S/m]. Il Siemen è il reciproco dell'ohm, quindi

$$1\text{S}=1/\text{ohm}$$

Il principio delle misurazioni EIS è semplice: una soluzione elettrolitica è messa in contatto con il provino e si misura l'impedenza tra quest'ultimo – chiamato in genere working electrode – e un contro elettrodo generalmente fatto con un metallo nobile, per esempio Pt. Un terzo elettrodo, di riferimento, è impiegato per misurare il potenziale di corrosione libera, ma lo spettro dell'impedenza può essere ottenuto anche senza di esso. Dal momento che gli ossidi e gli idrossidi presenti sulla superficie del campione hanno una bassa conduttività elettronica la conduttività ionica può diventare importante. Uno schema dell'esperimento è mostrato nella **figura1.12**. Pertanto la misurazioni mediante spettroscopia d'impedenza elettrochimica alle diverse frequenze ci consentono di studiare i fenomeni e le reazioni che sono avvenute sulla superficie metallica. Per esempio si può evidenziare la presenza o meno di porosità e rotture sulla superficie, e valutare così il rischio di inneschi di attacchi corrosivi localizzati.

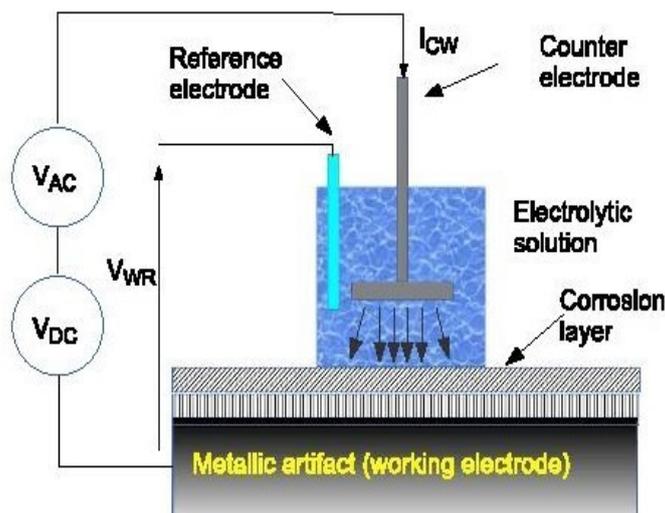


Figura1.10: schema sperimentale di una misurazione dell'impedenza elettrochimica classica, o EIS.

La maggior parte delle celle elettrolitiche non ha una distribuzione di corrente uniforme attraverso un'area di elettrolita definita. Il maggior problema nel calcolare la resistenza di una soluzione sono la determinazione del percorso della corrente e la geometria dell'elettrolita che porta la corrente. Ciò non rappresenta comunque un grosso impedimento, in genere,

poiché non si è soliti calcolare la R di una soluzione a partire dalla conduttività degli ioni: la R la si calcola quando si inseriscono i dati di una EIS in un modello [43].

Esistono poi sistemi alternativi, molto più versatili e che misurano l'impedenza senza dover rimuovere il pezzo in esame[2][29]. Si tratta di celle di misura a due elettrodi sviluppate per misure d'impedenza in situ. Il sistema per la misurazioni EIS in situ è innovativa, portatile, a basso prezzo e basato sul sistema Arduino[27], il quale si può essere schematizzato come nella **figura1.11**.

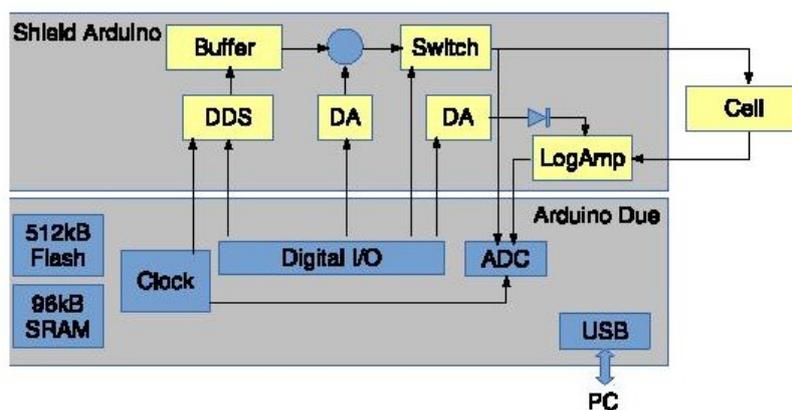


Figura1.11: Diagramma a blocchi relativo al funzionamento del sistema per misure EIS sviluppato dai ricercatori del Dipartimento di Elettronica del Politecnico di Torino [17].

Esistono in commercio diversi tipi di attrezzature dichiaratamente “portatili” per misurazioni d'impedenza, ma questi sistemi sono normalmente molto ingombranti e costosi. Attualmente, invece, è possibile utilizzare strumenti molto meno costosi e miniaturizzati grazie [17] ad Arduino e sistemi di amplificazione logaritmica dei segnali [9]. I vecchi strumenti necessitavano di essere equipaggiati con complessi segnali di input per poter misurare su un ampio campo di frequenze. Il sistema pienamente portatile e a basso costo si basa invece sulla capacità di strumenti basati su amplificatori logaritmici accompagnati da sistemi Arduino. Tali strumenti sono equipaggiati con convertitori a 12 bit [17].

L'idea di base del processo logaritmico è mostrata nella **figura1.12**, con un esempio di segnale immesso sulla sinistra. In basso si può notare il segnale emesso dal campione, ottenibile con un processo lineare convenzionale e una conversione diretta in 8-bit: più piccolo è il segnale più sarà disturbato dal rumore di fondo (quantizzato). Si può notare come i segnali siano inizialmente in corrente continua, sfasati per diventare positivi e poi inviati al convertitore logaritmico che li comprime su un'ampiezza dinamica; il segnale complesso è poi convertito digitalmente e i valori ottenuti sono poi modificati tramite una funzione anti-logaritmica per ricreare il segnale originale: è evidente come entrambi i segnali possano

essere ricreati creando il minimo rumore di quantizzazione. Il processo, quindi, si basa fortemente sulla correttezza scelta dello sfasamento della corrente continua, e la soluzione comune è quella di utilizzare segnali in seno. In ogni caso, si possono ottenere risultati interessanti [9][27].

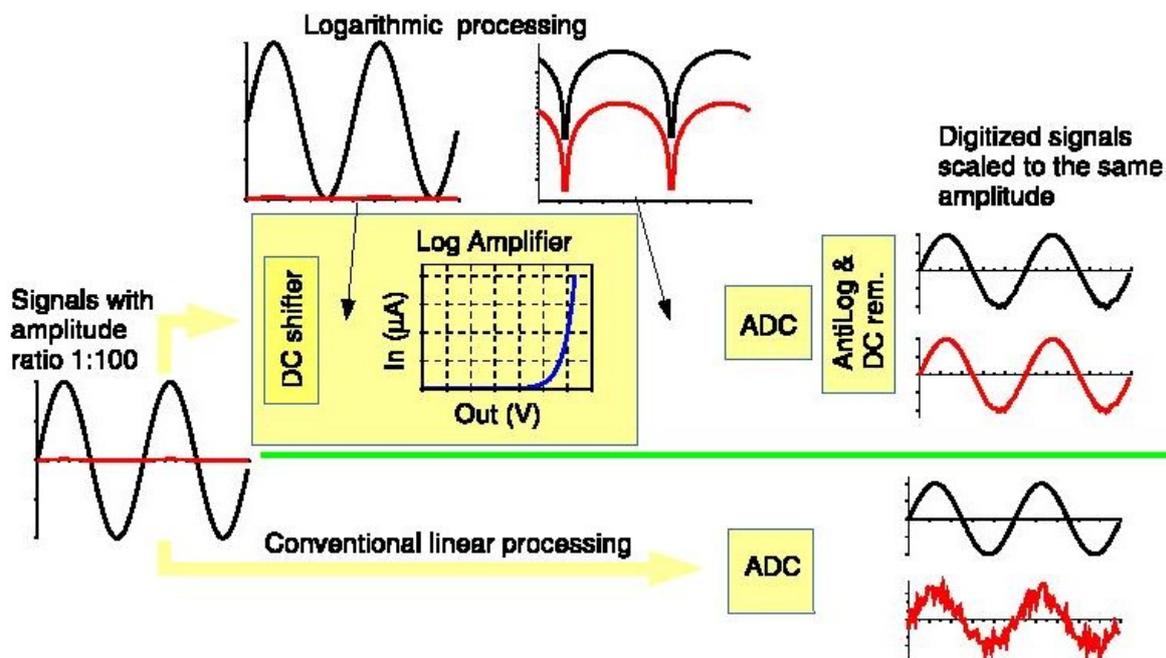


Figura 1.12: convertitore logaritmico adottato dal sistema di misura EIS sviluppato dal Politecnico di Torino [17].

1.2. Breve introduzione storica

Storicamente il corten è un erede diretto degli acciai con un alto contenuto di rame studiati e commercializzati all'inizio del secolo scorso. Nel 1910 alcune analisi [1] avevano puntualizzato che acciai con una più alta concentrazione di rame -0,07%- rispetto al normale tendevano a resistere meglio e più a lungo alla corrosione rispetto agli equivalenti con un tenore di rame inferiore. Il miglioramento era dell'1,5-2% , le prove erano state eseguite in tre tipi di ambienti -rurale, industriale e marino- e l'azienda che aveva intrapreso la ricerca era la US Steels. Le pubblicazioni che ne seguirono ebbero un seguito immediato: in tutta fretta, appena l'anno dopo, venne lanciato sul mercato un primo acciaio con un tenore di rame che superava lo 0,25%, e maggiori ricerche vennero finanziate in tal senso. Questo primo acciaio era in realtà la risposta ad una pressante richiesta delle aziende ferroviarie americane -la storia del corten è sostanzialmente nata e sviluppata negli USA, soprattutto in ambito ferroviario- che già da tempo richiedevano acciai performanti per la costruzione dei vagoni, sia passeggeri che merci.

Fu un enorme successo, soprattutto dal punto di vista economico.



Figura 1.23 : carrozza cuccette, Oregon Electric, 1913 , copertura in acciaio al rame



Figura 1.24: Carro merci del 1913 modificato in “caboose” (o carro del personale) durante la guerra. Tetto in acciaio al rame.

Il punto più critico in quel momento storico erano le lastre che fungevano da tetto: visti gli enormi costi di manutenzione che coinvolgevano e che coinvolgono tutt'ora le ferrovie americane, grazie soprattutto alla loro enorme estensione, era già all'epoca di vitale importanza scegliere acciai che ne richiedessero meno possibile: il corten fu l'efficace risposta [1] a queste necessità. Appena un anno dopo il lancio di questo prodotto, nel 1912, lo stesso ricercatore, Buck, che aveva dato inizio a questo cambiamento, puntualizzò – a seguito di ulteriori ricerche- che i miglioramenti nella resistenza a corrosione aumentando il tenore di rame diventavano insignificanti una volta superato lo 0,25% in peso; nei provini messi a confronto non vi erano numerosi casi di differenze tra un tenore di 0,15 e di 0,25%. Dopo la

grande guerra la US Steel presentò il primo vero Weathering Steel (e quindi anche HSLA), ad uso principale delle industrie ferroviarie. Nel 1933 infine, venne brevettato il primo WS prettamente commerciale sotto il nome di Cor-Ten [18]. Essendo anche il primo HSLA -acciaio altoresistenziale al basso carbonio- garantiva un miglioramento del 30% nelle proprietà meccaniche. In particolare nel carico di snervamento, e questo riduceva gli spessori necessari nelle applicazioni aumentando le proprietà specifiche. Infine, in campo ferroviario, ridurre gli spessori e quindi il peso dei vagoni significa tutt'ora poter fare treni più lunghi: il rientro economico fu ampio, soprattutto sui treni passeggeri. Già queste prime produzioni videro numerose analisi di resistenza a corrosione; [1] nella **figura 1.14** è possibile individuarne i risultati nel caso della corrosione in ambiente industriale (Kearny, New Jersey) e confrontarli con quelli di un normale acciaio al carbonio e di un ormai obsoleto acciaio al rame.

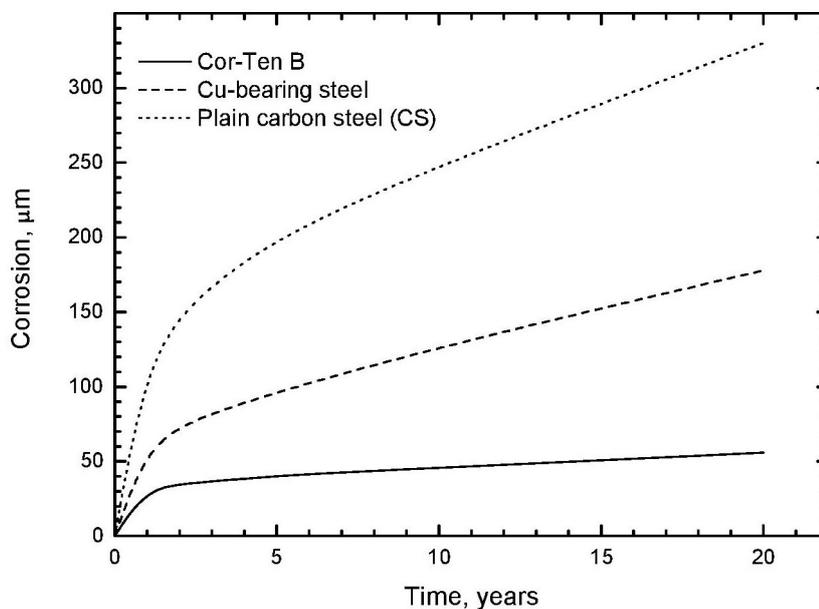


Figura 1.14: confronto della profondità della penetrazione tra acciai normali, acciai al rame e acciai corten

Ferro, carbonio, rame, nichel, fosforo e cromo giocano ognuno un ruolo specifico all'interno del corten. Per gli ultimi tre le analisi hanno cominciato a prender piede poco prima dell'ultima guerra mondiale, e da tali esperimenti sono stati conseguentemente studiati e messi in commercio altri acciai corten con composizioni specifiche. Ognuna delle varianti lanciata sul mercato da allora è rimasta in commercio fino ad oggi, a dimostrazione del successo di tali acciai, e il risultato è stato di avere a disposizione un'intera gamma di prodotti suddivisibile nelle tre famiglie nelle quali si trova in commercio: A, B e C [1][10]

L'A-242, il più venduto tra i corten-A, venne standardizzato dall' ASTM nel 1941. Sotto la stessa sigla vennero inizialmente venduti due WS con specifiche diverse, dal secondo sarebbe poi nato il corten-B [1].

Ventisette anni dopo, nel 1968, la seconda tipologia riceveva il nome ASTM A-588 , il capostipite dei corten B; il più venduto e più rappresentativo della sottocategoria, ed anche uno dei più venduti in generale [1].

Intorno al 1992 sono stati poi portati a termine studi approfonditi sull'utilità di un maggiore contenuto di Ni nei confronti della resistenza a corrosione, soprattutto al salt spray marino. Gli studi erano stati finanziati e condotti dalla US Federal Highway Administration (FHWA), dall'American Steel Institute (AISI) e dalla Marina degli Stati Uniti. L'obbiettivo primario era creare un acciaio specificamente migliorato per la costruzione di ponti [1].

Nel 1997 Il primo ponte venne costruito in Nebraska , con l' HPS-70W. [1] Da allora la produzione di ponti in acciai corten è aumentata a dismisura, tanto che per esempio in Giappone si è arrivati a creare delle specifiche leggi solo sul monitoraggio di ponti fatti in tale materiale [10].

La Nascita dei corten C è molto recente. Il principale tra i corten C ha sigla A-871-65, e compare per la prima volta sull'ASM Specialty Handbook - Carbon and Alloy Steels , nel 1996[19][20][21] .Importanti studi sul corten C vennero poi presentati al pubblico nel 2008 [19] [22] [23].

Attualmente gli acciai corten sono utilizzati in tutto il mondo in molti settori. Non ultimo il compimento delle opere progettate da Leonardo da Vinci come nel caso in esame

1.2.1 Utilizzi del Corten

L'obiettivo finale della presente è stato quello di individuare le migliori condizioni per l'acciaio corten da utilizzare nella realizzazione di una replica della fontana progettata da Leonardo da Vinci. Tale capolavoro si trova ora pronto per essere esposto in varie mostre, **figura1.15**. L'intera macchina misura 200x101,4x249 cm, **figura1.16**. Solo una parte del progetto doveva essere realizzata in acciaio corten, il resto -seguendo il progetto l'originale- doveva essere costruito in legno; i componenti metallici dovevano essere la vasca di carico, le vasche di scarico, i rivestimenti degli alberi, i denti degli ingranaggi, gli afferraggi per i recipienti dell'acqua della ruota inferiore e il montante, **figura1.17**.



Figura1.15: fontana di Leonardo da Vinci, completata e pronta per l'esposizione

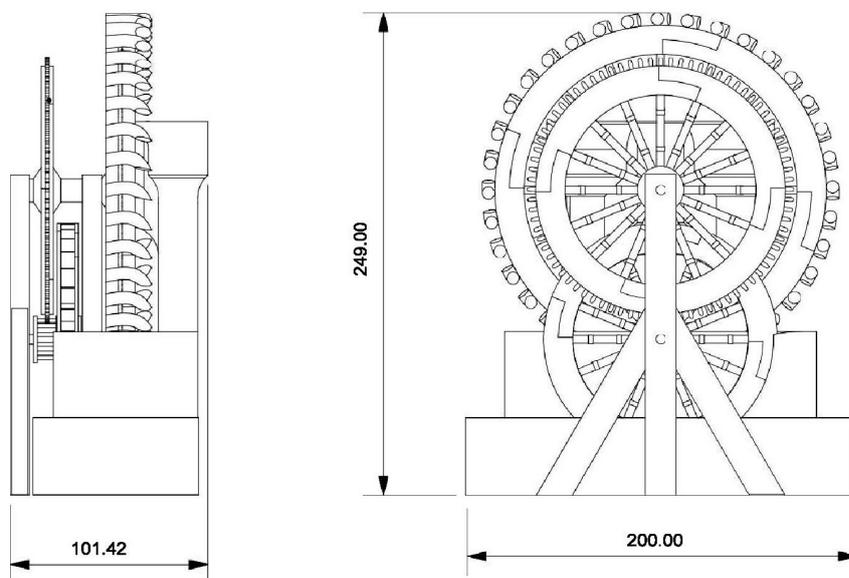


Figura1.17: disegno quotato della fontana di Leonardo da Vinci, edito tramite autoCAD.

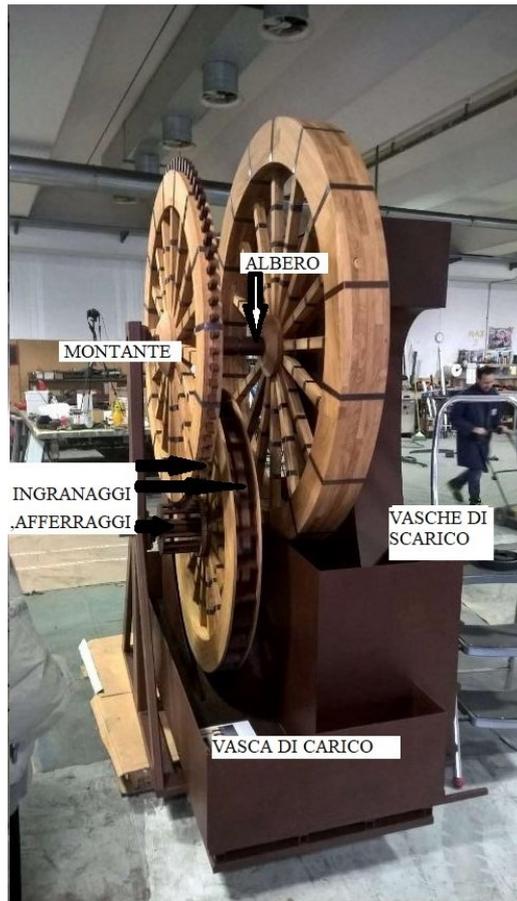


Figura1.17: indicazione della posizione degli elementi in acciaio corten sull'opera

Non era possibile ricostruire interamente l'opera in legno e pietra, come probabilmente sottinteso nei progetti del grande artista, poiché non sarebbe stata né abbastanza leggera per essere trasportabile e quindi esponibile in mostre itineranti né abbastanza economica.[24] Nel progetto del grande artista non sono presenti indicazioni sul materiale consigliato, e del resto sono molto rare in tutti i suoi scritti, ma è comunque fuori discussione il fatto che lo stesso Leonardo avrebbe apprezzato lo sforzo tecnologico applicato. Con ogni probabilità avrebbe apprezzato l'uso dell'acciaio corten, del resto secondo una visione attuale quest'opera è più una macchina ingegneristica che un'opera d'arte. All'epoca del grande artista non vi era una netta distinzione tra artisti -soprattutto se poliedrici- architetti e ingegneri, quanto piuttosto una generica suddivisione del sapere in $\tau\epsilon\kappa\nu\epsilon$,tecnica, e $\sigma\phi\acute{\alpha}$,conoscenza. Distinzione che oggi non sussiste,ma che è stata sostituita da una maggiore specializzazione del lavoro: attualmente c'è una netta separazione tra artisti, ingegneri e architetti che all'epoca era molto più labile, mentre non si considera più la conoscenza come qualcosa di suddiviso. Questa differenza di mentalità, frutto del tempo, si riflette su di una potenziale incomprensione nel considerare l'opera in esame. Leonarda da Vinci ha definito l'opera in esame come “la fontana” , ma noi non la chiameremmo più così, effettuando una distinzione che è prerogativa

di mentalità più attuali. In effetti a ben guardare si tratta più di una macchina per il sollevamento dell'acqua, quasi di una pompa, piuttosto che di una fontana nel senso attuale e decorativo del termine. Eppure è riconosciuta a livello mondiale come “la fontana”, e del resto nel toscano dell'epoca non c'era differenza tra i due termini. Negli appunti del grande artista, **figura1.1** e **figura1.18** la fontana si trova a fianco dello schema di altri meccanismi per il sollevamento dell'acqua; uno in particolare, a sinistra nella **figura1.18**, ha avuto un seguito storicamente interessante. Risulta più inefficiente per portata di acqua, ma più economica e semplice per portarla più in alto. Per essa è possibile definire un altro termine, più specifico; si tratta di una spirale basata sul principio fisico che il coefficiente d'attrito è pari all'arcotangente dell'angolo d'inclinazione del piano che consente alla forza di gravità di innescare il movimento del corpo stesso. Questo secondo sistema ha avuto fortuna, dal punto di vista delle applicazioni, poiché è stato applicato per lungo tempo e ampiamente: nel diciottesimo secolo e anche oltre è stato utilizzato per la rimozione dell'acqua di sentina dai velieri. Per estensione questo secondo tipo di macchinario è chiamato “pompa di sentina”.

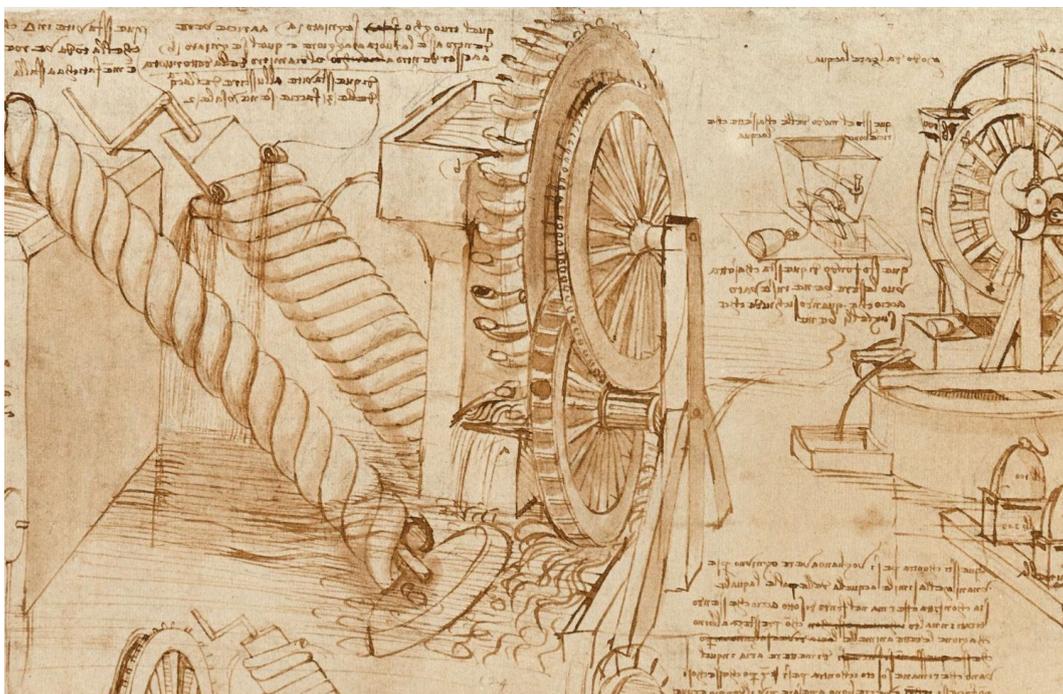


Figura1.18: disegni originali di Leonardo da Vinci, al centro “la fontana” e sulla sinistra, la “pompa di sentina”.

Le vasche sono state rivestite internamente per evitare che l'acciaio corten si corrodese in ambiente acquoso.

Ovviamente gli usi dell'acciaio corten non si limitano a quelli inerenti al presente studio.

Il corten, ed in particolare il corten A, è molto utilizzato in applicazioni architettoniche grazie alle tipiche colorazioni. Particolarmente redditizio risulta infatti per la sua versatilità, sia in campo puramente artistico che ingegneristico, sia per antiche che per nuove opere. Molto in

voga anche attualmente, ha dato origine ad alcune creazioni di arte moderna, come le sculture di Beverly Pepper all'Ara Pacis. [25]



Figura 1.19: L'artista B. Pepper a fianco delle sue sculture prima dell'esposizione all'Ara Pacis, a Roma.



Figura 1.20: Ara Pacis, Roma, dettaglio delle sculture in acciaio corten.



Figura 1.21: vista d'insieme delle sculture dell'Ara Pacis in acciaio corten.

In architettura il corten è ampiamente utilizzato, sia per la sua funzione strutturale che per via del colore, con risultati generalmente molto gradevoli alla vista, **figura 1.22** e **figura 1.23**.

Per utilizzi di questo genere, vista l'importanza del colore, è importante saper prevedere come esso varierà nel tempo con il proseguire della corrosione. E' quindi norma monitorare i cambiamenti estetici delle strutture in corten confrontando immagini di esse immortalate dopo diverso tempo durante l'utilizzo. Si vedrà più avanti come tali confronti siano anche utili per fornire una prima stima della profondità dello strato di corrosione.



Figura 1.22: ponte pedonale, Norwich, in acciaio corten.



Figura1.23: Giappone, artistico ponte in acciaio corten, utile per raggiungere un monumento fatto nello stesso materiale.

E' utile specificare che in alcuni casi specifici il corten è sostanzialmente insostituibile. Grazie alla tinta morbida e antichizzante è l'unico acciaio che possa abbinarsi con costruzioni, magari antiche. dal grande valore artistico. Un ambito può essere per esempio quello dei

restauri e la messa in sicurezza di edifici dal grande valore artistico. A differenza di quasi tutti gli altri acciai si abbina anche molto bene con il legno, in particolare il larice, come dimostrato dalla cosiddetta “casa degli alberi” a Torino, **figura 1.24**.



Figura 1.24: casa degli alberi, Torino. corten utilizzato abbondantemente per ragioni estetiche



Figura 1.25: la chiesa di San Lorenzo a Mazzolla; Volterra (Pisa)



Figura 1.26: ingresso del tempietto del cimitero ebraico a Bologna.



Figura 1.27: ingresso del cimitero ebraico a Bologna.

Il successo è tale che ne sono nate anche delle imitazioni, come il sistema a base di adesivo polimerico dal nome commerciale Roxidan, nella **figura 1.28**.



Figura 1.28: sistema polimerico in grado di imitare, nello stile, la superficie del Corten

Ovviamente anche gli utilizzi più pratici e ingegneristici abbondano.. In particolare, grazie alla dimostrata migliore resistenza al salt spray marino garantita da un maggiore tenore di Nichel del corten B, è aumentata la costruzione di ponti costruiti con questo tipo particolare di acciaio. Il primo venne costruito nel 1997 in Nebraska, molti altri seguirono a ruota in tutto il mondo -in particolare in Giappone, dove le specifiche dei ponti in tale materiale sono particolarmente stringenti, richiedendo monitoraggi obbligatori e continui[1].



Figura1.29: ponte in acciaio corten in Nebraska.



Figura1.30: ponte con campate in acciaio corten a Kiev.

Anche in altri settori il corten sta avendo ed ha avuto un successo ragguardevole. Per esempio nel settore ferroviario, in particolare, viene utilizzato estensivamente anche in Europa per la costruzione di ponti e altre opere di grosso tonnellaggio.[14]

Altre volte si tratta di mercati più sconosciuti, come la fabbricazione di mobili ed altri oggetti di utilizzo quotidiano, per la realizzazione di barriere, steccati e guardrail.[14][26]

Un settore che ci permette di effettuare delle riflessioni più approfondite è quello dell'armamento ferroviario: per i pali da elettrificazione delle linee ferroviarie elettrificate. In tale applicazione gli acciai si affiancano ai più tradizionali acciai zincati, ed essendoci un certo conflitto, anche economico, fra questi due acciai strutturali, il settore ci fornisce un'utile applicazione per effettuare dei confronti. L'acciaio zincato possiede una protezione di tipo sacrificale, che resiste potenzialmente anche ad ambienti perennemente acquosi.

Gli acciai corten, invece, sono pensati e progettati per resistere unicamente alla corrosione atmosferica, quindi con periodi di permanenza in contatto con acqua brevi e discontinui: è evidente come a livello accademico non siano propriamente comparabili i due acciai... eppure a livello applicativo possono esserlo, e conviene esaurire l'argomento. Nello specifico dei pali da elettrificazione delle linee ferroviarie, **figura1.31**. il distinguo si opera nelle caratteristiche dell'ambiente: se possibile si usano pali in acciaio corten, ma nelle zone più prossime al mare, così come nelle stazioni -dove d'inverno viene sparso il sale per permettere ai passeggeri di non dover camminare nella neve- come anche nei pressi di ponti stradali, è comunque doveroso posizionare elementi zincati: i cloruri infatti possono rovinare o distruggere la pellicola passivata del corten, riducendone l'utilità a quella di un normale acciaio al carbonio non rivestito[14]. Tale fenomeno avviene perché i cloruri attivano la formazione di akaganeite nel substrato, il quale quindi, invece di essere denso, coerente e protettivo, diventa poroso ed incoerente[1][3].

Come si può notare, quale che sia l'applicazione, è molto importante saper valutare correttamente i limiti d'impiego per l'utilizzo degli acciai corten.

E' anche per questo che gli studi sul corten necessitano di ulteriori approfondimenti e ampliamenti.



Figura1.31: KØGE, Danimarca, nell'immagine un deposito di pali da elettrificazione ad uso ferroviario, notare come siano presenti sia elementi in corten che in acciaio zincato. Cortese concessione dell'azienda GCF srl, con sede legale a Roma, Italia.



Figura1.32: pali da elettrificazione in acciaio corten durante l'utilizzo. Notare come si tratti di un'area aperta, non di una stazione.



Figura1.33: ponte ferroviario in acciaio corten.

1.3 Composizioni

La composizione degli acciai Corten può riassumersi come acciai con aumentati tenori di Rame, Cromo e Fosforo. Quasi sempre, ma dipende dalle varianti, si aumentano anche i tenori di Mn e Ni.[1]

L'effetto di aggiungere tali elementi in lega porta sia a migliorate proprietà meccaniche che di ottime proprietà di resistenza alla corrosione atmosferica, rispetto agli acciai al basso carbonio e agli altri corten.[1]

Possiamo definire Corten acciai che rientrino nei generici intorni di composizione [6] :

$$C \leq 0,19\%$$

$$0,15\% \leq Cu \leq 0,25\%$$

$$0,4\% \leq Cr \leq 1\%$$

$$0,02\% \leq P \leq 0,2\%$$

Cui spesso si aggiungono

$$0,8\% \leq Mn \leq 2\%$$

$$0\% \leq Ni \leq 1\%$$

Tutti i tenori percentuali sono espressi in peso.

Più nel dettaglio, come già anticipato, si definiscono tre maggiori famiglie di acciai Corten: A, B e C .

Ognuna di esse presenta un acciaio principale di riferimento, per l'A si tratta dell' A-242 , per la B dell'A-588 e per la C dell'A-871-65, benché di quest'ultimo sia stucchevole e accademico definire un acciaio principale.[20][21][1]

Scendendo più nel dettaglio, ogni famiglia può essere distinta delle altre seguendo il principio della composizione. [1] Gli intorni di composizione degli alliganti che direttamente influiscono sulla corrosione dei WS sono schematizzabili come segue:

Famiglia A: $P \leq 0.15$ $Cu 0.25-0.40$ $Cr 0.50-0.80$ $Ni 0.50-0.65$

Famiglia B: $P \leq 0.04$ $Cu 0.30-0.40$ $Cr 0.60-1.00$ $Ni 0.02-0.30$

Famiglia C: $P \leq 0.025$ $Cu 0.25-0.40$ $Cr 0.40-0.70$ $Ni 0.02-0.30$

Se poi consideriamo solo i capostipiti di ogni famiglia possiamo scendere più nel dettaglio delle composizioni. La composizione [5] dell' A-242 è $C \leq 0.15$ $Mn \leq 1.00$ $P \leq 0.15$ $S < 0.05$ $Cu \geq 0.20$, quello dell' A-588 $C \leq 0.19$, $Si 0.30-0.65$, $Mn 0.80-1.25$, $P \leq 0.04$, $S < 0.05$, $Cu 0.25-0.40$, $Cr 0.40-0.65$, $Ni \leq 0.40$, $V 0.02-0.10$ [1]. Quello dei C si mantiene nell'intorno dei $C > 0,12$

e C<0,19 Mn 1,90-1,35 P≤0,025 S≤0,035 Si 0,15-0,30 Cu 0,25-0,40 Cr 0,40-0,70 V 0,04-0,10 .[20][21][1][6].

Nella **tabella1.1** , nella **tabella1.2** e nella **tabella1.3** sono riassunte le composizioni dei Corten A, B e C:

Tabella1.1: composizione chimica, con percentuali in peso, dell'acciaio corten A da analisi di colata

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni
≤0,12	0,20-0,50	0,07-0,15	≤0,035	0,25-0,75	0,25-0,55	0,30-1,25	≤0,65

Tabella 1.2: composizione chimica dell'acciaio corten B da analisi di colata

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	V
0,0-0,19	0,90-1,25	≤0,025	≤0,035	0,15-0,30	0,25-0,40	0,40-0,65	0,02-0,10

Tabella1.3: composizione chimica dell'acciaio corten C da analisi di colata

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	V
0,12	0,90-1,35	≤0,025	≤0,035	0,15-0,30	0,25-0,40	0,40-0,70	0,04-0,10

Le differenze più conosciute e studiate riguardano il confronto tra le categorie di corten A e B. Dato che il corten B presenta un contenuto di fosforo inferiore, possiede sì una migliore saldabilità ma anche una minore resistenza alla corrosione nei climi temperati rispetto al corten A. In teoria sia l'A che il B vennero lanciati sul mercato nello stesso anno, per di più con lo stesso nome ASTM A-242 WS, ma con delle specifiche diverse sulla composizione. La prima tipologia acquistabile indicava come contenuto di fosforo <0,15%, mentre la seconda <0,04. Ventisette anni dopo, nel 1968, la seconda tipologia riceveva il nome ASTM A-588 WS, il capostipite dei corten B; il più venduto e più rappresentativo di tutti i Corten: il comportamento di tutti i corten B viene spesso approssimato a quello dell'A-588 ,similmente come avviene per la categoria A con l'A-242 [1].

Ogni elemento di lega aggiunto alla composizione ha un suo preciso effetto, non sempre comprensibile a fondo secondo i dati riscontrabili in letteratura[10][15]. Nel prossimo paragrafo, l' 1.3.1 , saranno analizzati i ruoli di ognuno degli elementi aggiunti in lega dei corten così come emerge dalla letteratura. Il loro effetto sull'ecosistema, così come l'effetto complessivo del corten immerso perennemente in acqua, sarà invece approfondito nel paragrafo 1.5.3 . Sono infatti in corso studi sugli effetti del corten esposto erroneamente all'azione dell'acqua: l'elevato tenore di elementi in lega potrebbe farlo risultare potenzialmente dannoso per i microrganismi, e ciò favorirebbe qualità antibatteriche e antifitogeniche del materiale.

1.3.1 Ruolo elementi

Le prime versioni del corten erano basate su un sistema Fe-Cu-Cr-P, al quale vennero in seguito aggiunti Ni, Mn, V ed altri. ognuno degli alliganti sopra menzionati gioca un ruolo diverso nei corten ed è utile analizzarli nel dettaglio.[1]

Le ragioni dell'aggiunta di ogni singolo alligante sono certamente le più importanti, certo, e saranno analizzate in questo capitolo. Si coglie l'occasione anche per analizzare la potenziale tossicità di ogni ione dell'acciaio corten qualora si disperda nell'ambiente.

·RAME, Cu:

Storicamente, Il primo elemento in lega ad essere stato aggiunto è stato il rame, ed è stato anche il primo per il quale è stato quantificato l'intorno utile di concentrazione per ottenere dei miglioramenti nei confronti della corrosione atmosferica. In particolare, si era osservato già nel 1911 come si ottenessero miglioramenti sensibili già portando il tenore di rame allo 0,07% in peso [1]. Venne in seguito misurato come si raggiungesse già l'apice del miglioramento attorno allo 0,25% e come i miglioramenti fossero quasi insignificanti oltre lo 0,15%. I primi studi in tal senso risalgono al 1913 [1]. Attualmente si cerca di raggiungere lo 0,25% mantenendosi nell'intorno superiore di concentrazione (da qui l'indicazione di composizione 0,25%-0,30% o 0,40% o 0,50% stando al brevetto[27]). Del resto non si vuole neanche esagerare nel tenore, giustamente; e per vari motivi, tra i quali perché può diminuire la saldabilità ed è considerato un inquinante.

Diverso il discorso riguardante la sua potenziale tossicità. Allo stato metallico il rame è molto stabile, nel senso che è il più stabile dei metalli largamente utilizzati industrialmente, ma in ambienti fortemente inquinati può dissolversi. A quel punto può anche assumere stati di ossidazione Cu+1 , ma principalmente Cu+2 ,che presenta maggiore mobilità [51]. Dal punto di vista organico il Rame Costituisce uno dei più importanti elementi essenziali, quantità significative di rame ,infatti, sono state trovate in tutti gli organi vitali e soprattutto nel cervello. Una delle patologie più note legate al Cu, la malattia di Wilson, è dovuta a disfunzioni genetiche che porta all'accumulo di rame nei tessuti negli esseri umani, con possibili danni neuro-psichiatrici tra cui il parkinson. La sua manifestazione più nota è la formazione di un anello color ramato nel bulbo oculare a causa dell'accumulo di rame nella cornea. L'esposizione a elevati tenori di rame può portare per ingestione a problemi gastro-intestinali, mentre per inalazione a irritazione delle vie respiratorie -benché questo aspetto della sua tossicità sia stato sino ad ora poco studiato [51].

Per quanto concerne la sua fitotossicità, raramente si trovano in natura in un suolo livelli tossici di rame: non essendo il rame di origine stellare ma formatosi in avvenimenti più rari come le supernove, è evidente che non ce ne possa essere molto nella crosta terrestre; è per questo che risulta logico e lineare indicare come la contaminazione da rame dei suoli sia esclusivamente di origine antropica. Anche per le piante il Cu è da considerarsi come un

micronutriente essenziale, tuttavia l'esposizione ad un eccesso di rame eccessivo ha un effetto negativo sulla loro crescita. Le manifestazioni più evidenti della fitotossicità del rame interessano principalmente la crescita delle radici e la loro morfologia, e solo successivamente tende a manifestarsi con colorosi delle foglie -con caratteristiche macchie color crema o bianche, per arrivare sino alla loro necrosi [62].

su organismi viventi più piccoli, come gli insetti e i microrganismi, risulta invece molto minore la concentrazione letale e quindi molto più significativo l'effetto di un eventuale inquinamento. Alcuni effetti sugli insetti sono stati studiati approfonditamente, soprattutto per quanto riguarda l'azione dell'ossido di rame. Per esempio l'effetto assassino sull'apparato respiratorio di alcuni insetti dell'ossido di rame è largamente utilizzato in agricoltura, in particolare per la coltivazione dei pomodori. Si tratta comunque di un pesticida abbastanza specifico per un certo tipo di insetti: è inutile o controproducente utilizzarlo su altri tipi di coltivazioni. Anche l'uso del rame come antibatterico e antimicrobico è stato ampiamente dimostrato e viene sfruttato abbondantemente su larga scala. Leghe metalliche a base Cu come ottone e bronzo possono venire utilizzate infatti anche per le loro proprietà antibatteriche, per esempio per maniglie, rubinetti, tavoli e qualunque tipo di oggetto quotidiano che possa venire infetto dal normale deambulare degli organismi viventi. Elementi del genere colpiscono in particolare per la loro utilità all'interno degli ospedali, alcune ricerche (fonte da cercare) hanno dimostrato come elementi in questi metalli possano eliminare virus, batteri e microrganismi depositati anche in meno di due ore. Si sfrutta tale capacità del rame di uccidere microrganismi, virus e batteri patogeni in particolare, anche attraverso sistemi polimerici: non sono rari gli usi di vernici polimeriche caricate con questo tipo di ossido. E' da segnalare come tali sistemi possano incorrere nell'inconveniente di non resistere bene ai raggi UV, proprio per via dell'assorbimento di energia da parte della carica metallica.

·CROMO, Cr:

Benché gli effetti positivi del cromo nei confronti della corrosione sulle leghe ferrose si conoscessero già dal 1872, è solo tra il 1913 e il 1915 che si delinearono chiaramente le sue potenzialità. Ciò successe in modo plateale: il primo articolo riguardante gli acciai inox venne pubblicato sul New York Times nel 1915, per poter favorire gli investimenti [28]. Venne immediatamente aggiunto come alligante anche negli acciai proto-corten. Sia la sua capacità di creare ossidi stabili sia il suo basso prezzo e sia anche la sua capacità di aumentare il carico di snervamento se in lega con il carbonio, ne fanno tuttora un ottimo alligante anche per gli acciai corten [28] [29]. E' importante segnalare come, a differenza del caso degli acciai inox, nei corten non si crea assolutamente una pellicola passivata di ossido superficiale in maniera istantanea. Nei WS si ha formazione, lentamente, di uno strato di ossidi compatto abbastanza da impedire la prosecuzione della corrosione all'interno del pezzo. Ciò è vero, infine, se consideriamo che con una lentezza pressoché asintotica lo strato corrosivo compatto sub-superficiale tende comunque ad inspessirsi (facendo variare il colore)[1] [15]. In nessun

caso si può formare uno strato di ossidi superficiale come negli inox, per via del basso tenore di cromo: stando alle analisi di colata si può variare tra lo 0,3% e l' 1,50% in peso [15].

Per quanto riguarda la potenziale tossicità del cromo, piuttosto, si legga qui di seguito. Il cromo è uno degli atomi presenti sulla tavola periodica di cui si è più studiata la tossicità. Questa sensibilità del pubblico sull'argomento è dettata da due importanti ragioni: primo per la sua tossicità, ma anche per il suo ampio utilizzo in applicazioni alimentari, mediche, ecologiche, biocompatibili, e anche per via del suo largo impiego industriale. Il cromo è considerato un inquinante ambientale potenzialmente molto dannoso, ma va tuttavia considerato che la tossicità del Cr dipende sia dal suo stato di valenza. Le forme più stabili di Cr sono il Cr trivalente (III) e Cr esavalente(VI), ma si può presentare in altri stati di valenza, come il Cr⁺⁴ e Cr⁺⁵, che sono tuttavia meno stabili. I composti di Cr⁺³ sono in genere poco mobili e possono trovarsi anche legati alla materia organica nel suolo e negli ambienti acquatici [50], mentre spesso i composti con Cr⁺⁶ presentano una mobilità maggiore. In forma esavalente il cromo risulta essere altamente tossico, mentre non solo la forma trivalente è molto meno tossica ma costituisce un oligonutriente essenziale per uomini e animali. Il cromo trivalente infatti interviene nel corretto metabolismo degli zuccheri [51]. In ogni caso l'assorbimento di una quantità eccessiva di cromo III può causare anche problemi di salute, per esempio irritazioni cutanee. Come già detto, i maggiori rischi per gli organismi viventi legati alla tossicità del cromo sono legati alla sua forma esavalente. L'inalazione di composti di cromo esavalente può provocare ulcerazioni e perforazioni delle membrane mucose del setto nasale, irritazione faringee e laringee, bronchiti asmatiche ed edemi polmonari. L'ingestione può provocare problemi di stomaco, ulcere, indebolimento del sistema immunitario e altri danni agli organi interni. Il rischio maggiore, tuttavia, è legato all'apparato riproduttore: la teratogenicità. Può provocare infatti mutazioni e alterazioni ai cromosomi, sviluppo di tumori e danneggiamenti al patrimonio genetico [51].

Per quanto riguarda la potenziale tossicità per le piante, cioè la fitotossicità, la situazione è di studio più complesso. Le piante, infatti, non hanno un sistema specifico di trasporto per il Cr, esso viene assimilato da vettori di ioni essenziali, come il solfato o il ferro. Eppure anche su di esse i danni da inquinamento da cromo sono potenzialmente gravi. Gli effetti tossici del Cr sulla crescita delle piante e il loro sviluppo includono alterazioni nel processo di germinazione e di crescita di radici, steli e foglie. Il Cr, in particolare, in forma esavalente provoca anche effetti deleteri sui processi fisiologici delle piante come la fotosintesi e le attività metaboliche enzimatiche [52].

·FOSFORO, P:

Il tenore di Fosforo è la più notevole differenza tra le tipologie A e B dei corten. Il corten A ne ha tra lo 0,07 e lo 0,15%, mentre il B ne contiene meno dello 0,04% in peso. La categoria A viene quindi chiamata "al Fosforo" proprio per questo motivo [1] [6]. E' intuitivo pensare che per questa stessa ragione l'A presenta maggiori proprietà di resistenza a corrosione del B, nonostante in quest'ultimo venga aggiunto un certo tenore di Nichel per migliorare la

resistenza alla corrosione da salt spray marino. Secondo molti studi[1][2][3] il fosforo agisce in cooperazione con il rame, negli acciai corten, tant'è vero che può misurare la loro efficacia in base ai tenori di entrambi, come mostrato in **figura1.34** [3].

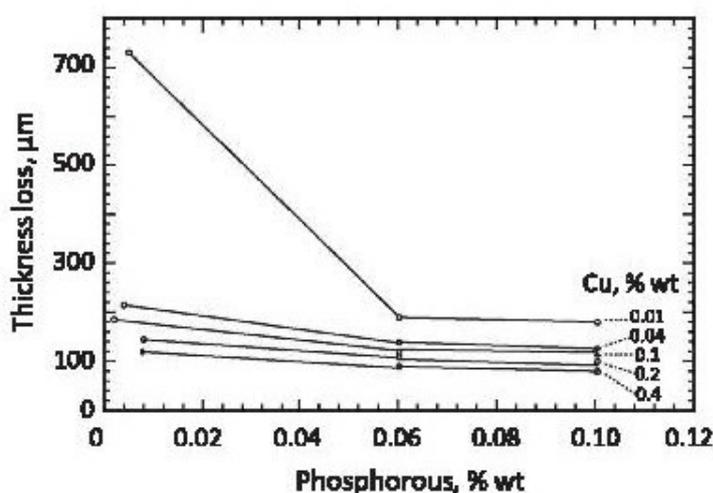


Figura1.34: variazione dello spessore in funzione dei tenori di fosforo e rame [3].

Le leghe ferrose tendono in effetti a formare strati protettivi di prodotti di corrosione se addittivate con un moderati tenori di fosforo e rame[2][30] [31] . [32]La dimostrazione più eclatante è di sicuro quello della Delhi Iron Pillar, una colonna ad uso religioso costruita 1600 anni fa (intorno al 423 d.c., cioè quando in Europa morivano l'imperatore Onorio e il generale Stilicone, Roma veniva saccheggiata per la prima volta e l'impero romano d'occidente si riduceva alle attuali Italia, Croazia e Provenza [33]). A tutt'oggi questa colonna di ghisa con relativamente alto tenore di fosforo, di 7,21 metri, perennemente esposta alle intemperie, non presenta segni di ruggine in profondità nonostante il clima monsonico della regione[34] [31]. Il comportamento di questa ghisa ad alto fosforo, che per inciso presenta un tenore di carbonio relativamente basso, è ed è stato piuttosto simile a quello dei weathering steels[31]: infatti pure questa ha acquisito uno strato protettivo di ossidi coerente grazie all'alternanza di cicli bagnamento/asciugamento. Il processo di formazione dello strato protettivo sulla colonna è stato studiato a partire dall'analisi della ruggine superficiale, e si è dimostrata l'importanza del fosforo presente negli strati superficiali[32] . Probabilmente il tenore del fosforo risulta maggiore in superficie rispetto al cuore del metallo, nella colonna, per via delle caratteristiche del processo produttivo [31]. In presenza di esso, viene catalizzata la formazione di uno strato di δ -FeOOH appena sotto la superficie del metallo; tale strato risulta amorfo, protettivo, e fornisce al materiale la sua resistenza alla corrosione iniziale. Anche le forme α - e γ -FeOOH e magnetite sono presenti, ma in misura minore. Il fattore che però contribuisce criticamente

contro la corrosione è la formazione di un substrato tra il metallo di bulk e lo strato di ossidi (e idrossidi) superficiale. Questo substrato è formato da un cosiddetto iron hydrogen phosphate hydrate ($\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) e sono la compattezza, la coerenza e l'assenza di porosità di questo strato ad abbassare così efficacemente la velocità di corrosione. Secondo Balasubramaniam[32] il passaggio dei fosfati dalla forma amorfa a quella cristallina è aiutata dall'alternanza di cicli di bagnamento e asciugatura [32]. Il comportamento della colonna di Delhi non è solo una fonte di studi dettagliati più facilmente accessibile rispetto ad altri, magari coperti da costi o segreti industriali, è anche l'esperimento empirico più duraturo nei secoli e quindi più valido nel comprendere il ruolo del fosforo nelle leghe ferrose contro la corrosione. Nella **figura1.35** e nella **figura1.36** la colonna: si può vedere come l'incurimento sia giunto ad un estremo inusuale e come sia tutt'ora chiaramente leggibile l'iscrizione incisa nel metallo dopo 1600 anni di esposizione ininterrotta alle intemperie.



Figura1.35: la Delhi Iron Pillar nella sua interezza e bellezza. Questo oggetto in ghisa, similmente agli acciai corten, presenta tenori di fosforo e rame più alti della norma, probabilmente causati da un'errore durante i processi di produzione. Tale caratteristica ha permesso alla colonna di conservarsi allo stato metallico -e non ossidato- esposto alle intemperie del clima monsonico di Delhi per 1600 anni fino ad oggi [31][30].



Figura1.36: l'iscrizione incisa sulla colonna, ancora perfettamente visibile, indica che a farla erigere fu Re ChandraguptaII (380-415d.c.) in onore di Visnu, sulla collina di Visnupadagiri [26]. Questa colonna di ferro ha 1600 anni: pur esposta alle intemperie è ancora intatta e allo stato metallico. Non solo: gli strati di prodotti di corrosione risultano abbastanza compatti da non aver reso illeggibile l'iscrizione.

In effetti, studi più recenti (2014) e specifici sugli acciai corten [35] hanno indicato come il fosforo sia uno degli elementi cruciali nel comportamento di acciai corten nei confronti della corrosione atmosferica. Si teorizza che porti cataliticamente alla formazione di uno strato composto da una fase compatta e amorfa [35] piuttosto difficile da identificare [3]. Secondo alcuni si tratta di FeOOH-ferroxihydrate [3], che mancando di ordine a lungo raggio è difficile da identificare tramite raggi IR [36] ed impossibile ai raggi X [3][37][38]. Pare comunque fuori di dubbio che si tratti di una delle possibili fasi in cui si configura il composto ossidrossido di ferro FeOOH [3]. E' grazie al fosforo che l'effetto di ridurre la velocità di corrosione dell'acciaio mano a mano che si allungano i tempi di esposizione si fa più pronunciato [39].

Purtroppo il ruolo del fosforo è essenzialmente quello di dare maggiore resistenza alla corrosione atmosferica, poiché dal punto di vista strutturale, nell'acciaio, porta a varie problematiche [3]. Sono queste problematiche a limitare il contenuto di fosforo massimo negli acciai corten [1].

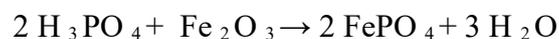
La categoria corten A viene comunemente definita "al fosforo", per via del tenore relativamente alto di tale elemento rispetto anche agli altri acciai corten. Il limite superiore della concentrazione accettabile di fosforo è dettato in primis dall'aumento della fragilità, poi dall'innalzamento della temperatura di transizione duttile-fragile e infine soprattutto dalla pessima saldabilità che conferisce all'acciaio [1].

In effetti il corten A è comunque sconsigliato come acciaio strutturale perché il fosforo può formare FeP₃ durante il processo di saldatura: si può ottenere in fragilimento dell'acciaio. E' per questa ragione che per impieghi strutturali si consigliano i corten B e C. [1] E non si tratta di una problematica isolata: più fosforo, come anticipavo, significa maggior rafforzamento da soluzione solida, per cui un indesiderato in fragilimento dell'acciaio, significa aumentare il tenore di un austenitizzante e quindi di aumentare l'incidenza del problema dell'austenite residua, e soprattutto si innalza anche molto la temperatura di transizione duttile-fragile. Quando si indica che l'acciaio corten è adatto unicamente per climi temperati (al limite monsonici), si fa riferimento al fatto che se il clima è troppo freddo si rischia di avere un acciaio troppo fragile, come se fosse un acciaio ad alto tenore di carbonio; al contrario se il clima è molto caldo si hanno i due possibili casi di una presenza di acqua continua senza cicli di asciugatura, come nelle foreste pluviali, oppure di continua siccità come nei deserti, ed entrambe le situazioni portano i WS a comportarsi come degli acciai al basso carbonio [1].

Infine, si ricorda che il fosforo è anche alla base delle differenze tra corten A e B. Dato che il corten B presenta un contenuto di fosforo inferiore, possiede sì una migliore saldabilità ma anche una minore resistenza alla corrosione nei climi temperati rispetto al corten A.

Più complesso il discorso sulla potenziale tossicità e fitotossicità del fosforo. Il fosforo reagisce molto bene con acqua e ossigeno, ed è anche solubile nei liquidi polari. L'acciaio corten non può fare a meno di un suo basso tenore per garantire le sue proprietà di resistenza alla corrosione atmosferica. Il fosforo reagisce fieramente con l'ossigeno, è addirittura un

antiossidante per i metalli e brucia al contatto con l'aria. È sia altamente tossico che estremamente infiammabile, ed è per questo che è stato usato come arma sia chimica che esplosiva in tutti i conflitti mondiali e in quasi tutte le guerre dalla grande guerra in avanti. Molto usato a partire dal 1915-16 dalle truppe dell'impero britannico come risposta all'yprite del Kaiser, attualmente l'utilizzatore maggiore è dall'US Army, particolarmente come esplosivo, dal momento che il suo utilizzo come arma chimica sarebbe in teoria inumano e illegale. Il suo utilizzo in guerra ha portato a studiare meglio il comportamento del fosforo e dei fosfati in generale: durante la seconda guerra mondiale i carri armati Sherman (US), non erano in grado di penetrare i panzer tedeschi Tiger e Panther, molto più corazzati, armati e dotati di una gittata maggiore. A lunghe distanze il pericolo era tale che risultava perfettamente inutile sparare con i proiettili normali: le uniche alternative erano i proiettili illuminanti al fosforo, di cui gli Sherman erano dotati per l'illuminazione notturna. Si scoprì che il fosforo aderisce alle superfici metalliche anche mentre reagisce con l'aria, o che quantomeno può aderirvi finché rimane allo stato solido. Il carro armato tedesco, se colpito, veniva quindi investito per qualche minuto da un fumo molto denso, tossico e spesso infiammato - in grado come minimo di oscurare i visori; talvolta l'equipaggio tedesco era costretto ad abbandonare il panzer per il calore sviluppato, per l'intossicazione da gas da guerra e per il panico, mentre il carro armato americano poteva invece tentare di scappare oppure avvicinarsi non visto. La reazione del fosforo con l'ossigeno è chiaramente esotermica e forma vari composti anidri, di cui i più conosciuti sono tetraedrici e complessi ma non si tratta degli unici. Tutti questi composti reagiscono esotermicamente con l'acqua e anche velocemente perché igroscopici. Le reazioni con l'acqua e l'ossigeno sono talmente forti che, se applicato, il fosforo è in grado di rimuovere gli strati di prodotti di corrosione da qualunque superficie metallica. In effetti l'acido fosforico può essere usato per rimuovere ruggine tramite diretta applicazione sul ferro corrosivo o su altre superfici. L'acido fosforico in questo caso porta l'ossido Fe_2O_3 a reagire formando $FePO_4$. La reazione risulta:



L'acido fosforico può essere usato liquido per immersione oppure sotto forma di gel, spesso viscoso per poterlo applicare su superfici di qualunque inclinazione. Talvolta è necessario effettuare più trattamenti in successione oppure trattamenti diversi, come il "phosphate conversion coating" o la parkerizing. Tali trattamenti possono solo essere svolti con accettabili standard di sicurezza, vista la pericolosità dell'acido fosforico.

·NICHEL, Ni:

Approssimando il comportamento dell'intera categoria B a quello dell'A-588 possiamo definire con un certo intorno che la resistenza alla corrosione atmosferica è di 4 volte maggiore di un acciaio al carbonio normale; questo grazie al contenuto di rame, cromo, fosforo ed anche di nichel (0,50-0,65%). Il contenuto di Ni è stato sperimentato per la prima volta nel 1992, grazie a studi condotti e finanziati dalla US Federal Highway Administration (FHWA), dall'American Steel Institute (AISI) e dalla Marina degli Stati Uniti. L'obiettivo

primario era di creare un acciaio specificamente migliorato per la costruzione di ponti, cioè acciai HPS (High Performance Steels) quindi altamente performanti, resistenti alla corrosione atmosferica, al weathering e non ultimo al salt spray marino; e dal costo relativamente basso, essendo grandi le quantità richieste per quel genere di applicazioni- e quindi anche basso contenuto di carbonio. Il primo ponte in acciaio corten B venne costruito in Nebraska nel 1997, con l' HPS-70W. Il nichel è considerato un inibitore della corrosione all'atmosfera clorurata salmastra per il corten [1] .

Approfondiamo ora l'aspetto tossicologico del nichel. Lo stato di ossidazione del nichel più comune è Ni+2, più raramente Ni+1, Ni+3. Ognuno di questi ioni è tossico, ma in maniera leggermente diversa a seconda dello stato di ossidazione. I composti inorganici con Ni bivalente provocano nell'uomo, a contatto, dermatiti. Per inalazione, invece, le polveri e i fumi contenenti questo metallo possono procurare irritazioni alle vie respiratorie e asma. Anche i composti organici del Ni sono estremamente tossici, vengono infatti rapidamente assorbiti dall'organismo provocando danni irreparabili al sistema respiratorio e al sistema nervoso centrale. Dal 1990 la IARC (International Agency for Cancer Research), in seguito ad approfonditi studi tossicologici ha classificato il nichel come cancerogeno per l'uomo e gli animali [51] . Alcuni studiosi hanno in realtà messo in dubbio il grado di accuratezza di questi studi tossicologici.

Per quanto riguarda la sua fitotossicità, il nichel è un nutriente essenziale per le piante. Tuttavia, la quantità necessaria per la loro normale crescita è molto bassa, e il suo eccesso tende ad accumularsi nelle radici e nel tronco. Le risposte delle piante all'inquinamento da nichel differiscono sostanzialmente a seconda della specie coinvolta, dello stadio di crescita, delle condizioni di coltivazione e ovviamente dalla concentrazione di Ni presente. I principali effetti tendono a manifestarsi come colorosi (cambiamento di colore) e necrosi delle foglie, ritardo della germinazione, inibizione della crescita, interruzione della fotosintesi; Gli effetti più sentiti avvengono in particolare su specie particolarmente sensibili come l'orzo, gli spinaci e il grano [60].L'effetto dannoso sui batteri e sui microrganismi anche in questo caso è chiaro, e visibile chiaramente anche a 3 mg/l, perché sono inibite e spesso bloccate le reazioni di ossidazione e nitrificazione. Ciò significa che già a basse concentrazioni l'attività batterica viene limitata, e tendenzialmente più l'aerobica che l'anaerobica. In ogni caso è evidente come con il progredire del tempo i batteri riescano gradatamente ad adattarsi all'ambiente inquinato [61] dal nichel.

·MANGANESE, Mn:

Studiare acciai che migliorino la qualità e la lavorabilità per costruire ponti in ambienti variabilmente temperati come gli stati nordamericani può richiedere proprietà variabili. Si può migliorare la saldabilità abbassando il contenuto di carbonio, fosforo e zolfo; ma questo potrebbe portare a minori proprietà meccaniche per via di un minor numero di elementi rafforzanti per soluzione solida. Tra le varie soluzioni adottate per migliorare i carichi di rottura e di snervamento, si è anche aumentato il limite massimo di concentrazione del

manganese. Tale aggiunta ha preservato invariata la resistenza alla corrosione, garantendo la formazione del doppio strato di prodotti di corrosione che caratterizza gli acciai corten [1].

Il manganese negli acciai corten è presente, ma di più nelle tipologie B e C: nella A è considerato alla stregua di un inquinante, quale in effetti è in altri tipi di acciai. Il manganese può assumere molti stati di ossidazione, i più comuni sono Mn^{+2} , Mn^{+4} e Mn^{+7} .

Anche il manganese è da considerarsi un oligonutriente di uomini, animali e batteri. Tuttavia, negli animali, esposizioni prolungate a elevate concentrazioni di manganese possono portare (in particolare per inalazione) a gravi effetti sul sistema nervoso centrale, provocando danni neurologici e disfunzioni neuro-comportamentali; possono anche portare a problemi polmonari, quali infiammazioni, bronchiti e infezioni alle vie respiratorie e ad altri organi interni [51].

Per quanto concerne la fitotossicità, il suo ruolo nei sistemi vegetali ed animali è doppia: da una parte è fondamentale, dall'altra può essere dannosa. Infatti, nella forma bivalente, il Mn è un agente attivante degli enzimi responsabili della sintesi delle glicoproteine. Lo si ritrova come costituente di molti cosiddetti "metallo-enzimi" [57]. Elevati tenori di manganese tuttavia possono portare danni ad alcuni processi metabolici enzimatici e all'imbrunimento delle foglie, sintomo che tende a manifestarsi inizialmente ai margini della foglia progredendo successivamente verso le aree più interne. Se la tossicità è acuta si possono anche avere distorsioni nella forma della foglia, la morte delle gemme terminali e persino la necrosi delle foglie [58]. Sui batteri, il manganese tende ad avere un effetto selettivo: molti batteri e microrganismi sono sfavoriti da un alto contenuto di Mn nell'acqua, ma alcuni batteri sono invece molto favoriti così come gli organismi ad essi simbiotici. Si tratta dei batteri del genere *Pedomicrobium* che ossidano il manganese, quali il *Pedomicrobium Manganicum* e il *Pedomicrobium Americanum*. Si esclude da questo discorso il terzo membro del genere, il *Pedomicrobium Ferrugineum*, che come suggerisce il nome ossida il ferro. Si tratta di batteri ubiquitari procarioti, e sono responsabili del colore scuro (e spesso causa di macchie con aloni indelebili) delle acque di bassa qualità. Si sostiene che il colore scuro non sia dato propriamente dall'ossido di manganese ma dall'enzima a base rame di cui questi organismi sono dotati [59].

·VANADIO,V:

Dal suo primo utilizzo come alligante negli acciai si sono potuti osservare ottimi miglioramenti delle prestazioni pur a bassi tenori. E' per questo motivo che è presente nelle composizioni di molti Corten B e C [15] [10]. Il Corten B, in particolare, è comunemente denominato "al Vanadio", viene utilizzato estensivamente per strutture fortemente sollecitate, soprattutto perché rispetto al precedente presenta una migliore saldabilità -o meglio, i cordoni di saldatura risultano più performanti-. [5]

È tossico, ma negli acciai corten è presente in così basse percentuali che l'effetto sull'ambiente qualora venisse disperso sarebbe nullo.

·FERRO, Fe:

Il ferro, negli acciai corten, tenderà a disperdersi molto meno nell'ambiente rispetto ad un acciaio normale, a patto che vi sia una buona alternanza di cicli bagnamento-asciugamento. Nei casi in cui vi sia ristagno di acqua il corten disperderà gli ossidi di ferro come un normale acciaio al carbonio.

Dal punto di vista della tossicità del ferro non c'è molto da approfondire. Il ferro può essere trovato nella carne e in tutti i prodotti alimentati, patate e vegetali. Il corpo umano assorbe il ferro dai prodotti animali più velocemente rispetto che dai prodotti vegetali. Il ferro è anche una parte essenziale dell'emoglobina: l'agente che colora il sangue di rosso e trasporta l'ossigeno in tutto il corpo [53]. Il Ferro (III)-O-arsenite, pentaidrato può essere pericoloso per l'ambiente; per effettuare delle analisi si dovrebbe prestare particolare attenzione alle piante, all'aria ed all'acqua [54]. I danni che ne derivano sono una delle principali "impronte" di malattie degenerative come l'Alzheimer [54] [53].

La fitotossicità del Ferro è molto più complicata da analizzare,[55] poiché essendo uno degli elementi più presenti sul pianeta terra le piante vi si sono adattate molto bene, anzi: è dannosa la sua mancanza. Esistono in commercio nutrienti per piante a base di ossidi di ferro [56]. Ciò che può essere dannoso per le piante sono le combinazioni del ferro con altri metalli: fosforo in primis, ma anche rame, zinco e manganese; il legame con essi impedisce alla pianta di assorbire tali elementi [55].

·SILICIO e ·ZOLFO: sono sempre presenti, e il loro tenore non varia rispetto agli acciai più comuni.

·CARBONIO, C : sempre presente. Biocompatibile .

Esperimenti possono essere condotti sulla criticità del rilascio di tutti questi ioni metallici simulando alcuni tra i worst case peggiori immaginabili per l'utilizzo degli acciai CorTen: permanenza di elementi in Corten-A all'interno di un'ambiente acquoso. Si considera più significativo l'A per il maggior contenuto di Fosforo.

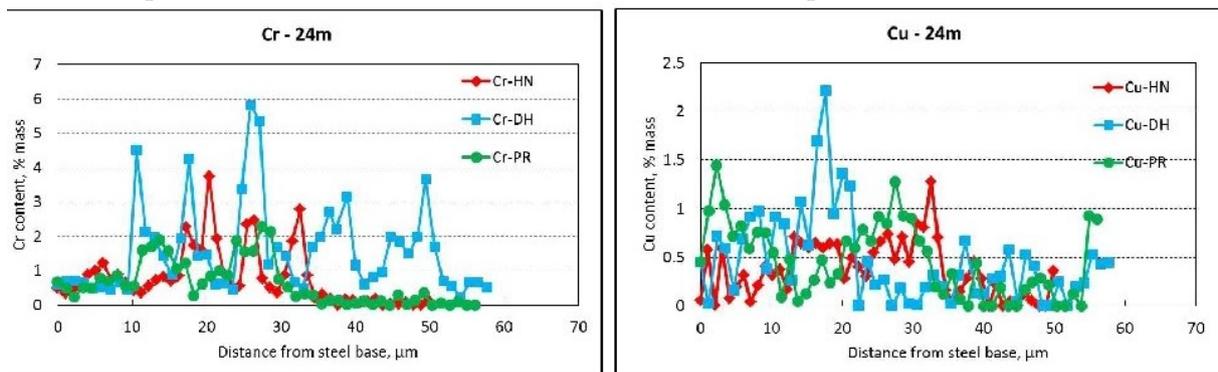
Analisi quantitative possono anche essere effettuate al microscopio sulle quantità di batteri che sopravvivono al rilascio; ed anche analisi qualitative/quantitative - sulle specie presenti- cioè sulla qualità, i procarioti in generale dovrebbero resistere meglio alla tossicità dell'ambiente e ai drastici cambiamenti in generale rispetto agli eucarioti, sulla quantità si può aspettare una certa variazione nella popolazione delle varie specie di batteri che fanno parte del genus *Pedomicrobium*. Altre analisi sul rilascio possono essere condotte tramite cromatografia ionica delle acque di dilavamento di campioni esposti verso Sud e inclinati di 45° - come previsto dalla norma ISO 8565:1992(E). Risultati attendibili di questo procedimento sperimentale sono mostrati nella **tabella 1.4**; l'esposizione è avvenuta a Rimini, a pochi metri dal mare e in ambiente urbano, tra i mesi di Marzo e Ottobre 2012 [15].

Tabella1.4: risultati di cromatografia ionica delle acque di dilavamento di acciai corten esposti in ambiente aggressivo urbano e marino.

a)	Bulk				
	Fe ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Cu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Cr ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Ni ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Mn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Mar-Apr	0,003	0,012	0,004	0,005	0,018
Apr-Mag	0,021	0,041	0,084	0,010	0,16
Mag-Giu	0,018	0,098	0,19	0,031	0,041
Giu-Ago	0,007	0,045	0,060	0,010	0,037
Ago-Set	0,009	0,010	0,018	0,003	0,007
Sett-Ott	0,011	0,069	0,12	0,019	0,025

E' utile notare come la quantità di ioni dispersi per dilavamento sia abbastanza minima e trascurabile, tranne che per il rame[15]. Il dato è anche confermato dai profili di concentrazione in profondità ottenuti tramite prove EDS lineari effettuate sulla sezione di provini invecchiati naturalmente per due anni[41], **Figura1.37**.

Figura1.37: variazione dei profili di concentrazione del cromo (a sinistra) e del rame (a destra) dalla superficie a cuore. Notare il minor tenore di rame in corrispondenza dell'interfaccia.



1.4. Proprietà meccaniche degli acciai corten

Il corten, oltre alle ottime proprietà di resistenza alla corrosione atmosferica, possiede anche buone proprietà meccaniche, tanto da essere considerati i primi acciai HSLC creati dall'uomo (high strength low carbon) cioè acciai che pur avendo un basso contenuto di carbonio presentano elevate proprietà meccaniche. In generale, come già spiegato, possiamo suddividere gli acciai corten in tre famiglie: A, B e C. [1]

Nella **tabella1.5** si può osservare un chiaro confronto delle proprietà meccaniche tra le varie famiglie di acciai corten: A, B e C. Come si può notare, le proprietà delle categorie A e B sono comparabili, mentre il C possiede sia un carico di snervamento che a rottura maggiore. [15] Il corten C presenta caratteristiche meccaniche superiori al B una resistenza a corrosione comparabile al B ed un maggior prezzo a compensarne i vantaggi.

Tabella1.5: comparazione delle proprietà delle tre famiglie di acciai corten

Classe	Composizione Chimica CORTEN e Proprieta' Meccaniche							
	C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni
A	0.12	0.2-0.5	0.07-0.15	0.035	0.25-0.75	0.25-0.75	0.3-1.25	0.65
	T.Snervamento		350 MPa		Tensione di Rottura		490 MPa	
B	0.10-0.19	0.9-1.25	0,025	0.035	0.15-0.30	0.25-0.40	0.4-0.65	0.2-0.1
	T.Snervamento		350 MPa		Tensione di Rottura		490 MPa	
C	0.12-0.19	0.9-1.35	0.025	0.035	0.15-0.30	0.25-0.40	0.4-0.7	0.04-0.1
	T.Snervamento		420 MPa		Tensione di Rottura		560 MPa	

Anche nei confronti dell'allungamento percentuale la proprietà sono differenti nei Corten C rispetto alle altre categorie, è sufficiente osservare e confrontare le prossime tabelle di uso commerciale: la **tabella1.6** e la **tabella1.7** e la **tabella1.8**. Come si può osservare, la situazione in letteratura, almeno in quella di uso commerciale attuale, [10] è tutt'altro che di semplice interpretazione.

Gli allungamenti minimi percentuali sono differenti tra i corten di tipo A e B, anche se di poco. Avendo i due acciai differenti composizioni, ma carichi di snervamento e rottura nello stesso intorno, è comprensibile che l'allungamento percentuale vari da zero a pochi punti percentuali -massimo 3. Sorprendente come invece non sembrano esserci variazioni significative nell'allungamento tra i corten B e C, nonostante quest'ultimo presenti sia carico di snervamento che a trazione maggiori [15] [10]. In effetti i limiti inferiori delle composizioni di carbonio e soprattutto di vanadio dei corten C sono più alti di quelli di B, e similmente dicasi per i limiti superiori di cromo e manganese. Si può pensare ad un lieve

aumento del rafforzamento per soluzione solida, ma non va dimenticato che il vanadio agisce rafforzando anche la microstruttura [40] . In realtà la variazione nei risultati c'è, solo che non è evidente: apparentemente variare gli intorni di composizione ha portato l'allungamento percentuale a variare solo il limite inferiore. Risalendo nelle fonti di citazione in citazione si arriva alle tabelle originali, della Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation[10] (tabelle ad uso commerciale, pertanto open access), le quali mostrano come i limiti inferiori siano stati misurati a partire da provini di 200mm di calibro, mentre i superiori da provini di 50mm, evidenziando così le difficoltà di misurazione durante gli esperimenti [10] . Del resto provini più sottili si allungheranno percentualmente di meno, e distinguere quindi allungamenti differenti avendo sempre la stessa incertezza sarà più complesso se non impossibile. Il corten C, dato che presenta caratteristiche meccaniche superiori rispetto al B, generalmente costa anche di più. .

Tabella1.6: [10], nssmc. Risultati di prove meccaniche eseguite sul corten A-242.

TIPO DI PRODOTTO		PROVA DI TRAZIONE				
		Resistenza allo snervamento, Kg/mm ²	Resistenza a trazione, Kg/mm ²	Allungamento minimo %		
				A	A 8''	A 2''
LAMIERE, PROFILATI	<12,5 – 38 mm	≥33	≥47	22	19	/
LAMIERE	<38 – 76 mm	≥30	≥44	22	/	24

Tabella1.7: [10], nssmc. Risultati di prove meccaniche eseguite sul corten B (A-588).

TIPO DI PRODOTTO			PROVA DI TRAZIONE				
			Resistenza allo snervamento, Kg/mm ²	Resistenza a trazione, Kg/mm ²	Allungamento minimo %		
					A	A 8''	A 2''
LAMIERE, BARRE, PROFILATI	≥12,5 – 38 mm	≥35	≥49	20	19	21	
LAMIERE	>38 – 100 mm	≥35	≥49	20	19	21	

Tabella1.8: [10], nssmc. Risultati di prove meccaniche eseguite sul corten C

TIPO DI PRODOTTO		PROVA DI TRAZIONE				
		Resistenza allo snervamento, Kg/mm ²	Resistenza a trazione, Kg/mm ²	Allungamento minimo %		
				A	A 8''	A 2''
LAMIERE, BARRE	≤25,5mm	≥42	≥56	20	16	21
LAMIERE	≤19 mm	≥42	≥56	20	16	21

1.5 Proprietà di resistenza a corrosione degli acciai corten

Il corten possiede una ottima resistenza alla corrosione atmosferica grazie alla formazione di un doppio strato di prodotti di corrosione denso e compatto. Possiede anche buone proprietà meccaniche: come già anticipato, sono stati i primi acciai HSLC (high strength low carbon), cioè acciai che pur avendo un basso contenuto di carbonio presentano elevate proprietà meccaniche. In generale, come già accennato, possiamo suddividere gli acciai Corten in tre famiglie: A, B e C. Ognuna di queste possiede caratteristiche di resistenza alla corrosione differenti[1] [10].

Per ognuna di queste famiglie è difficile effettuare delle prove di corrosione univoche, i risultati variano considerevolmente a seconda delle tecniche, delle varianti e degli ambienti utilizzati. E' quindi doveroso confrontare un gran numero di dati dalla letteratura e saper distinguere i migliori per poter giungere a dei risultati accettabili.

La capacità autoprotettiva del corten è di gran lunga la proprietà più complessa da misurare e quindi da valutare per fare delle comparazioni. A questo scopo è valido utilizzare prove di impedenza unicamente qualora si evidenzino una buona comparabilità con le analisi microstrutturali.

In effetti, contrariamente agli acciai ad alto contenuto di cromo, che creano uno strato passivato protettivo e continuo in un tempo brevissimo, per i corten la situazione è molto diversa. [1]Il tempo ad essi richiesto per formare uno strato protettivo è molto più lungo -sostanzialmente 8 anni, come mostrato in **figura1.37** e in **figura1.38** [1]- e sono necessarie condizioni atmosferiche specifiche quali climi temperati, con periodica alternanza di pioggia e sole. E' necessaria anche una certa lontananza dal mare perché il contenuto di cloruri nell'aria favorisce la formazione di akaganeite. Anche il contenuto di solfuri è bene che non sia molto alto, ma la questione è ancora in fase di studio e i risultati degli esperimenti in ambienti industrializzati sono particolarmente dispersi[1], anche in questo caso molto dipende dal contenuto di cloruri

L'azione di tali "inquinanti" [1] è duplice: per gli ioni cloruro la distinzione è nella concentrazione in aria, alta o media. A medie concentrazioni di cloruri nell'aria (o ad alte % di zolfo), se la pellicola protettiva si forma, lo farà più in fretta e sarà meno performante dello stesso acciaio posto in ambienti senza cloruri; il risultato sarà una corrosione che -pur rallentata- procederà in modo relativamente spedito, più dello stesso acciaio posto in condizioni prive di cloruri ma comunque meno di un acciaio al carbonio posto nello stesso ambiente clorurato. Ad alte concentrazioni di cloruri, invece, può non formarsi lo strato protettivo o si può rovinare completamente lo strato passivato superficiale già esistente, ed in tali casi la corrosione procederà in profondità velocemente, esattamente come per un normalissimo acciaio al basso carbonio.

L'azione del tempo invece è semplicemente la variabile che determina la della lentezza nella formazione dello strato protettivo. Molte prove eseguite in passato vengono oggi considerate non utilizzabili perché l'ispessimento dello strato passivato era semplicemente troppo breve per poter considerare lo strato coerente e stabilizzato, ed in assenza di intorno di validità calcolati ed accettabili la quantificazione diventava troppo arbitraria. E' anche per questo che è importante riuscire a quantificare e definire un intorno di validità utile. In effetti [1] si può considerare lo strato stabile quando la velocità di approfondimento dello strato corrosivo diventa -oltre che bassa- perfettamente costante, come visibile nella **figura1.38** e nella **figura1.39**.

Come si può notare da tali grafici, inserendo i risultati sperimentali e comparandoli con la profondità della corrosione raggiunta negli anni a partire dalla superficie, si ottiene una funzione che diventa lineare oltre un certo punto che corrisponde ad un tempo t . Questo t , come si vede, cambia in funzione dell'ambiente ed anche della composizione. Si può notare come in ogni caso al raggiungimento degli otto anni, anche quando il processo sia particolarmente lento come negli ambienti rurali, la pellicola protettiva agisca come previsto; è per questo che spesso si indica in otto anni il tempo minimo per considerare valide le quantificazioni sulle patine protettive svolte negli esperimenti sugli acciai corten.

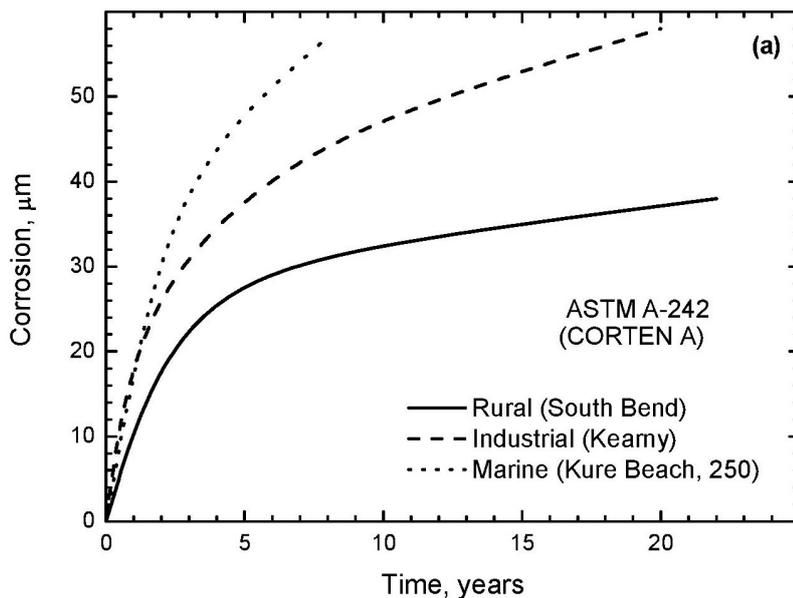


Figura1.38: confronto del comportamento del corten A in vari ambienti: non è vero che lo spessore dello strato di corrosione corrisponda sempre ad una migliore protezione dell'acciaio.

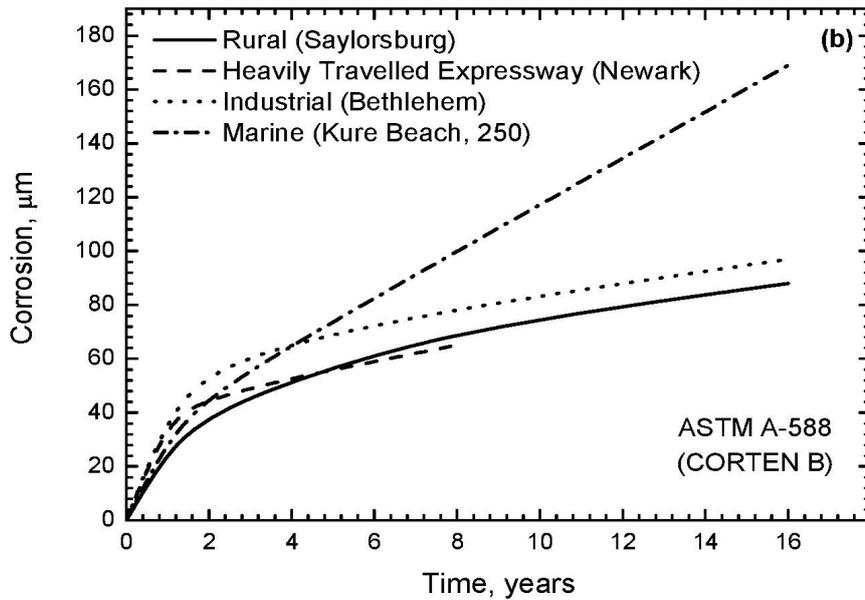


Figura1.39: confronto del comportamento del corten B in vari ambienti: rurale, antropizzato, industriale e marino[1]: una maggiore velocità di crescita dello strato di prodotti di corrosione non implica una maggiore protezione dell'acciaio corten.

Dal confronto della **figura1.40** con i precedenti si notano altre due cose. [1] In primis come la funzione sia stata in passato semplificata, in questo caso perché intendeva semplicemente mostrare il progresso del comportamento dell'acciaio corten. In secondo luogo, si può notare come -cambiando la composizione di un acciaio - si possano ottenere risultati davvero variabili nei confronti della resistenza alla corrosione, anche in un singolo tipo di ambiente.

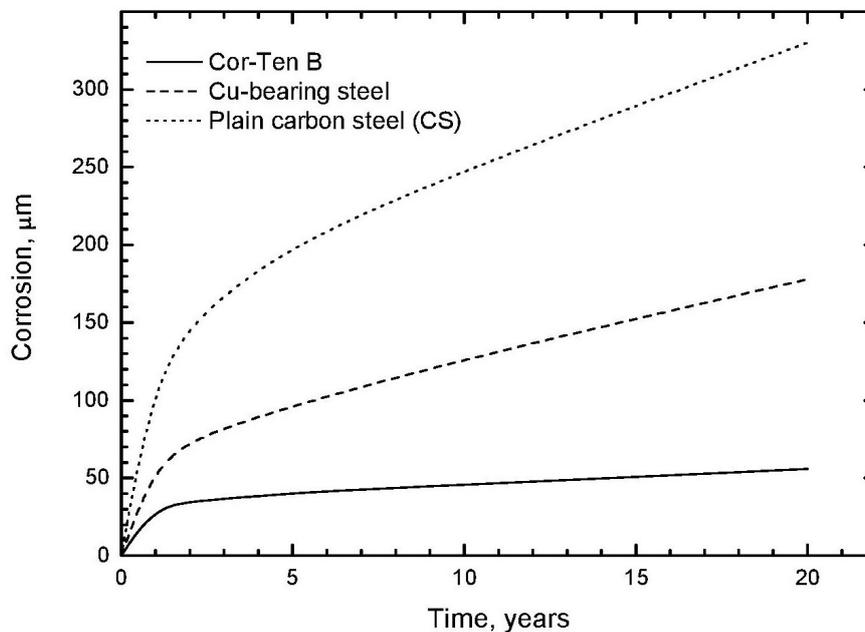


Figura1.40: Comportamento di acciai generici in un singolo ambiente -anche il corten, in basso- al variare della composizione.

Ovviamente è possibile esprimere i risultati sperimentali di tali grafici anche con delle funzioni, ma ciò è risultato assai complesso e negli anni ha subito varie modificazioni e riarrangiamenti. In generale possiamo riassumere che la resistenza del corten A è superiore di 5-8 volte a quella di un comune acciaio al carbonio, mentre le resistenze del corten B e corten C si aggirano intorno a 4 volte.

1.5.1 EIS, o spettroscopia d'impedenza elettrochimica

L'obiettivo di questa tesi è stata la caratterizzazione di strati di corrosione presenti su acciaio corten invecchiato artificialmente per la realizzazione del progetto della fontana di Leonardo da Vinci. Le caratterizzazioni dei provini invecchiati è stata ottenuta grazie all'effettuazione di misure d'impedenza elettrochimica e sono state accompagnate da analisi microstrutturali. Queste ultime sono state utili per poter confermare la validità dei dati raccolti con le prove elettrochimiche.

Si sono poi comparati i risultati con i dati presenti nella letteratura scientifica[18][19] [20] [21] [22] [23] [24] [25] [26] [...], e proprio la presentazione e argomentazione di questi ultimi è l'argomento del presente capitolo.

Si è tenuto conto, nella scelta delle fonti, di criteri di attendibilità quali il rientro nella norma UNI EN ISO 16773-2:2016 e nelle sue versioni precedenti.

Come già anticipato, le caratterizzazioni principali nel presente studio sono state di natura elettrochimica e microstrutturale. In particolare queste ultime sono state utili per poter confermare la validità dei dati raccolti con le prove elettrochimiche. I risultati delle sperimentazioni di natura elettrochimica sono state ottenute effettuando prove di impedenza.

Gli acciai corten presentano una problematica in più, rispetto agli acciai al carbonio, nell'effettuare questo tipo di prove[1] [3]. Sul corten, infatti, non sempre le prove di impedenza elettrochimica forniscono una valutazione dell'efficacia protettiva dello strato superficiale[2]: nel nostro caso sì, poiché è stato possibile provarlo tramite alle analisi microstrutturali, ma ciò sarà analizzato in seguito. Solo nel momento in cui è stato dimostrato che le prove di impedenza fornivano risultati in linea con le osservazioni microstrutturali si è proceduto a compararli con i risultati presenti in letteratura, altrimenti non sarebbe stato possibile.[1] Gli acciai corten presentano una grave debolezza nel fornire risultati attendibili nelle prove d'impedenza perché non sempre la protezione dell'acciaio è funzione dello spessore dello strato dei prodotti di corrosione [3]. In condizioni ricche di cloruri, infatti,

come in aria o in acqua salmastra, si verificano le condizioni ideali per la formazione di akaganeite,[27] una fase porosa e incoerente che annulla completamente le capacità autoprotettive del corten.[1] Lo strato che si forma in queste condizioni risulta molto spesso e pertanto presenta alti valori di impedenza, ma il fatto stesso che si sia formata akaganeite significa che l'acciaio corten si corroderà all'atmosfera come un qualunque acciaio al carbonio. Anche con un'alta concentrazione di solfuri, cioè in ambienti particolarmente inquinati, può verificarsi lo stesso fenomeno[1]. Le analisi microstrutturali hanno dimostrato come l'akaganeite non sia stata riscontrata minimamente sui provini a disposizione. A seguito di queste osservazioni si raccomanda in ogni caso di non utilizzare acciai corten in ambienti clorurati, salmastri o fortemente inquinati da solfuri.

Nel caso specifico in esame, cioè la realizzazione e l'utilizzo della fontana di Leonardo da Vinci, il timore era che si potesse formare akaganeite durante il processo d'invecchiamento.

Verificate le condizioni di comparabilità si è proceduto al confronto dei dati tra provini invecchiati naturalmente ad artificialmente. Ci si è imposti di definire, se esiste e se è possibile, un intorno di validità che definisca numericamente la differenza di resistenza alla corrosione tra prove svolte al naturale e prove eseguite con elementi invecchiati artificialmente.

Le prove d'impedenza elettrochimiche di cui si è inteso di confrontare i risultati sono denominate anche EIS: electrochemical impedance spectroscopy. Si è voluto testare, oltre alla metodologia classica, anche che quella innovativa non-invasiva e portatile sviluppata al Politecnico di Torino[17][9].

Si intende confrontare ovviamente anche le microstrutture tra i provini invecchiati artificialmente e naturalmente. Per fare ciò è quindi d'uopo presentare i risultati della letteratura scientifica anche di altre tecniche, le stesse da utilizzare in corso d'opera. Quali l'analisi della microstruttura al microscopio metallografico, la spettroscopia al SEM e l'EDS svolta con lo stesso strumento.

Nella letteratura scientifica i risultati delle spettroscopie d'impedenza elettrochimica effettuate su provini invecchiati naturalmente sono molto variabili, poiché - come dettagliato nel capitolo seguente - concorrono molti fattori: il clima, l'inquinamento -per via dei solfuri-, l'orientazione dei provini, per citare i più importanti [1] . Spesso i risultati delle analisi sembrano contraddittori. Eppure, all'interno di questa variabilità, si possono effettuare alcune esclusioni e differenziazioni grazie al semplice ragionamento logico. In primis, gli acciai corten sono progettati per resistere alla corrosione atmosferica in climi temperati, con alternanza di cicli bagnamento/asciugamento: in climi particolarmente rigidi o particolarmente caldi (sia intensamente caldo-umidi che desertici) si comporteranno come normali acciai al carbonio [1]. Nei climi rigidi, tuttavia, vista la maggiore temperatura di transizione duttile-fragile [20] tenderanno a comportarsi meccanicamente molto più fragilmente. E' utile specificare come in climi monsonici gli acciai corten possono in effetti

autoprottegersi come se si trovassero in climi temperati, garantendo quindi un corretto utilizzo [28]. È bene pertanto escludere dalle dovute comparazioni tutte quelle prove d'impedenza eseguite su provini invecchiati naturalmente in climi estremi come i deserti, caldi o freddi che siano. Normalmente, e non solo per gli acciai corten, tra i climi temperati se ne distinguono tre di riferimento: ognuno di essi porta ad ottenere acciai corten con risultati di impedenze elettrochimiche confrontabili con quelli di quel tipo di ambiente ma non con gli altri, a parità di tempo di esposizione. I tre tipi di ambienti sono: rurale, industriale e marino. Se volessimo scendere più nel dettaglio, come già anticipato, si può notare come la presenza di cloruri nell'aria, come in ambiente marino, sia potenzialmente disastrosa.[1] La presenza di solfuri porta allo stesso risultato ma a concentrazioni tendenzialmente maggiori, a patto che nella stessa atmosfera non si trovino anche cloruri poiché in tale caso si ha coadiuvazione dell'azione corrosiva delle due specie chimiche. Spesso i risultati delle EIS sui corten esposti in ambienti rurali e industriali sono comparabili mentre non lo sono quelli di campioni esposti ad ambienti marini[29].

In ambiente marino le misure di impedenza offrono risultati più elevati in tempi brevi [41], del resto [1] più l'ambiente è inizialmente aggressivo, più lo strato corrosivo risulta immediatamente più spesso. Sul lungo termine questo strato sarà tendenzialmente meno coerente o addirittura la patina potrebbe non formarsi completamente. Un risultato tipico di una prova d'impedenza dopo tre anni di invecchiamento in ambiente clorurato risulta come in **Figura 1.41**. [41] Il test è stato svolto su provini invecchiati naturalmente a Phan Rang, località marittima nel sud-est del Vietnam. Il clima in Vietnam risulta generalmente funzionale per l'utilizzo degli acciai corten, grazie ai monsoni. La **figura 1.41** mostra un confronto tra acciai corten, con sigla WS, e acciai al basso carbonio, con sigla CS. Si osserva che sebbene l'impedenza di un acciaio corten sia inizialmente più alta di un acciaio al basso carbonio, con il permanere dei provini nell'ambiente presto si arriva al sorpasso: lo strato di prodotti di corrosione di un acciaio al carbonio risulta più spesso rispetto a quello degli acciai corten. Si può notare come, in questo caso, la velocità finale dell'aumento dell'impedenza dei corten, cioè la derivata del grafico nel tratto finale, sia perfettamente uguale nei due casi: effettuando delle analisi microstrutturali si è provato come entrambi gli acciai abbiano sviluppato strutture di ossidi superficiali porose e incoerenti, molto diversamente da come dovrebbe comportarsi un acciaio corten esposto all'atmosfera. Le analisi ai raggi X hanno provato, infatti, che sull'acciaio corten si è avuta formazione non solo di goethite (α -FeOOH) e lepidocrocite (γ -FeOOH), ma anche di akaganeite (β -FeOOH); sono state riscontrate anche maghemite e magnetite. I provini sono stati esposti all'ambiente marino per tre anni ed infine analizzati nell'arco di 12 mesi. La prova è stata effettuata utilizzando una soluzione 0.1 M di NaCl.

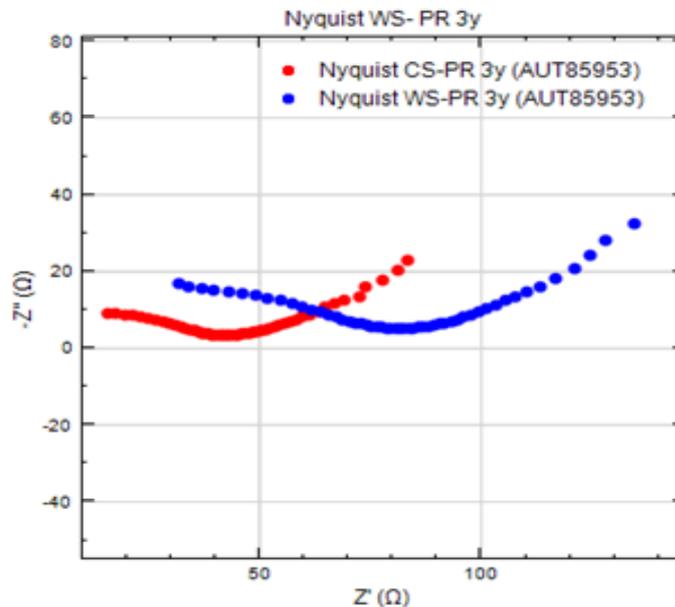


Figura 1.40: diagramma di Niquist confrontante le impedenze di Weathering steels WS con acciai al basso carbonio CS di provini esposti per tre anni a Phan Rang (PR). In rosso acciai al semplice carbonio mantenuto in identiche condizioni. Misurate in soluzioni 0,1 M di NaCl [41].

In condizioni prive di cloruri gli andamenti dell'impedenza sono differenti, e molto più utili per confrontare i risultati dei campioni provenienti dalla realizzazione della fontana di Leonardo da Vinci. Come già anticipato, gli ambienti di riferimento sono tre, ed escluso l'ambiente marino restano gli altri due: rurale e industriale [1]. Talvolta, ma più raramente, se ne definisce anche un quarto, detto urbano [41], [39]. Tipici risultati possono essere quelli rappresentati nel **figura 1.41**,[41] nel **figura 1.42** [41]e nel **figura 1.43** [39].

[41] I diagrammi di Nyquist seguenti, **figura1.41** e **figura1.42**, sono stati ottenuti a Dong Hoi ed Hanoi, in Vietnam, dopo un periodo di esposizione all'atmosfera di 3 anni e con prove effettuate nell'arco di dodici mesi. La prima misurazione d'impedenza è stata effettuata dopo tre. In Dong Hoi l'atmosfera urbana si è rivelata più aggressiva di quella dei sobborghi di Hanoi, dove in parallelo si è svolta la prova gemella. Le prove si sono svolte immergendo i provini in una soluzione 0,1M di Na Cl. Le analisi microstrutturali hanno evidenziato un doppio strato di prodotti di corrosione: uno più esterno, rosso, ed uno più interno, dall'aspetto grigio e piuttosto denso, compatto e aderente al metallo. Le misure di EIS effettuate sui corten esposti per tre anni hanno mostrato delle resistenze e delle impedenze maggiori a Dong Hoi rispetto ad Hanoi. A Dong Hoi la resistenza degli acciai al carbonio usati per la comparazione è stata maggiore di quella dei corten, mentre ad Hanoi simile.

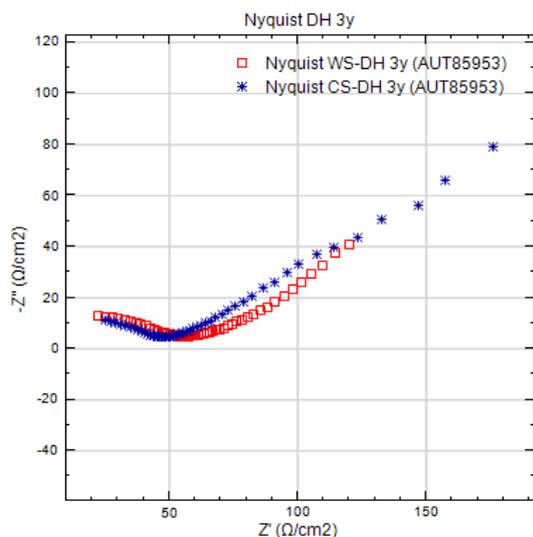


Figura1.41: di Nyquist su provini invecchiati naturalmente per 3 anni a Dong Hoi, ambiente urbano, Vietnam. Misure ottenute in 0,1M di NaCl. [41] In blu il WS e in rosso il CS.

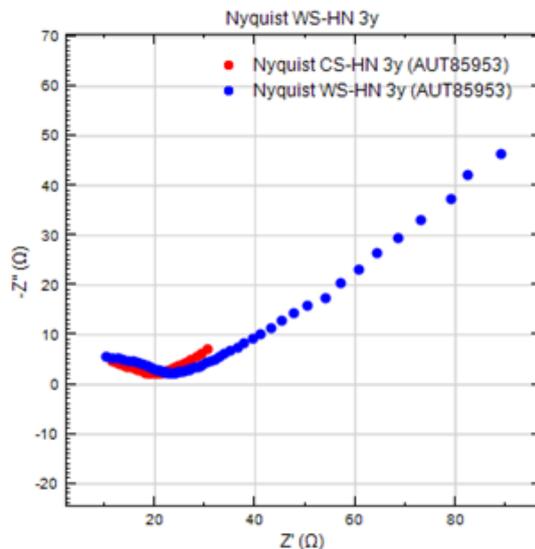


Figura1.42: grafici di Nyquist su provini invecchiati naturalmente per 3 anni ad Hanoi, ambiente rurale. Misure ottenute in 0,1M di NaCl. [41] In blu il WS e in rosso l'acciaio al basso carbonio.

X. Zhang e altri [24] hanno analizzato l'influenza dello strato di prodotti di corrosione su acciai corten e al carbonio, **figura1.43**. E' stato dimostrato che la corrosione degli acciai al carbonio rallenta quando lo strato di prodotti di corrosione più esterno viene rimosso. Questo fenomeno può essere attribuito all'aumento della frequenza dei cicli bagnamento/asciugamento qualora venga rimosso lo strato. Oltre a ciò anche il tempo di crescita dei prodotti di corrosione si è abbreviato, e ciò è risultato nella formazione di prodotti di corrosione molto fine. Per gli acciai corten, invece, il comportamento in atmosfera non è minimamente influenzato dallo strato più esterno dei prodotti di corrosione e dal tempo di asciugatura. Le prove di EIS sono state ottenute immergendo i provini in una soluzione 0,1M di Na_2SO_4 . I provini sono stati esposti in ambiente rurale in aree con frequenti e repentini mutamenti atmosferici. Nell'effettuare tali prove si sono seguite la norma UNI EN ISO 16773-2:2016 e le sue versioni precedenti.

I dati più utili e importanti per effettuare delle comparazioni con un caso di invecchiamento reale sono stati quelli raccolti alla casa degli alberi di Torino. Tali dati sono stati presentati su grafici di più immediata comprensione, poiché esplicitano sull'asse delle ascisse la frequenza. Per visualizzarne i risultati si faccia riferimento al capitolo 3.

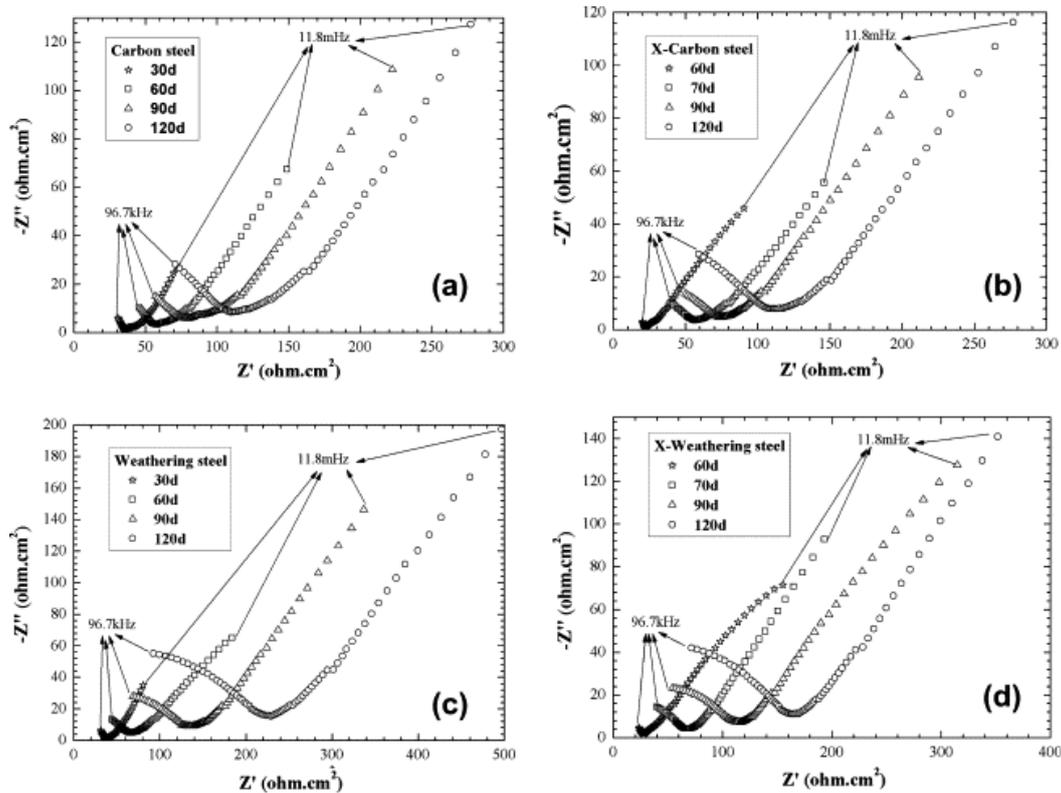


Figura 1.43: diagrammi di Nyquist di acciai al Carbonio e Weathering Steels invecchiati naturalmente, ambiente rurale, 0,1M di Na₂SO₄, [62].

Si presentano, in **figura 1.44** e in **figura 1.45**, i risultati di spettroscopie di impedenze elettrochimiche di acciai corten con, rispettivamente, maggiore e minore tenore di rame.

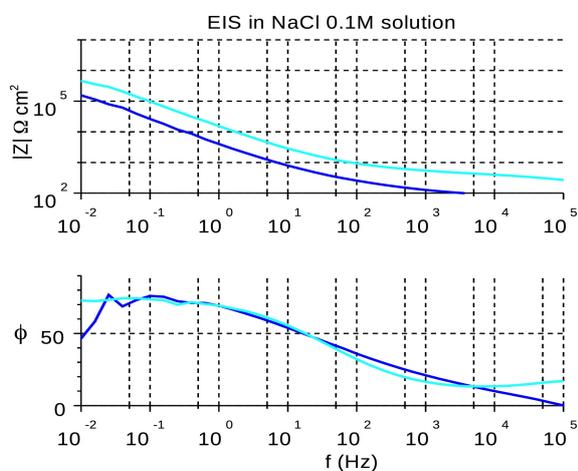


Figura 1.44: misura EIS di acciaio corten con aumentato livello di rame; Notare come non ci sia differenza rispetto ad un normale corten

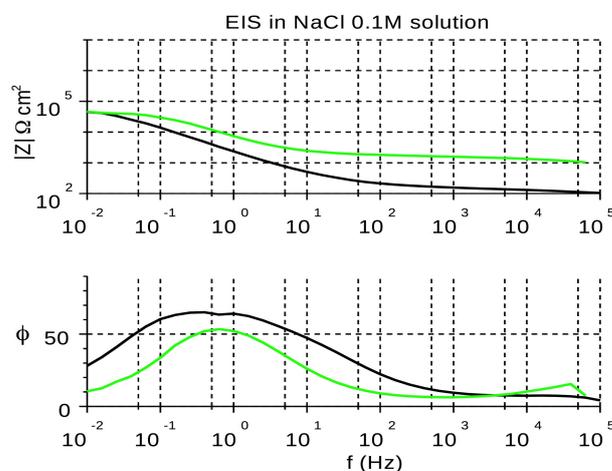


Figura 1.45: misura EIS di acciaio corten con un ridotto tenore di rame; notare come ci sia differenza rispetto ad un normale corten

Nell'articolo di Nishikata et al. [43] si è monitorata la corrosione di acciai corten per due anni. I provini di cui si è misurata l'impedenza provenivano da due ponti stradali in Giappone. I campioni avevano entrambi dimensione 50x50x2. Misure d'impedenza a 10 kHz e 10 mHz sono state misurate automaticamente ogni ora e si è valutata anche la perdita di massa dei campioni, **figura1.46**. Tali prove di EIS sono state ottenute immergendo i provini in una soluzione 0,1M di Na₂SO₄ e gli ambienti cui sono stati esposti i ponti possono essere considerati rurali. I risultati sono stati comparati con misure di variazione di peso. Questo sistema è alternativo all'utilizzo di analisi microstrutturali per confermare i risultati delle spettroscopie d'impedenza elettrochimica. In Giappone questo sistema è riconosciuto in effetti a livello legale [1].

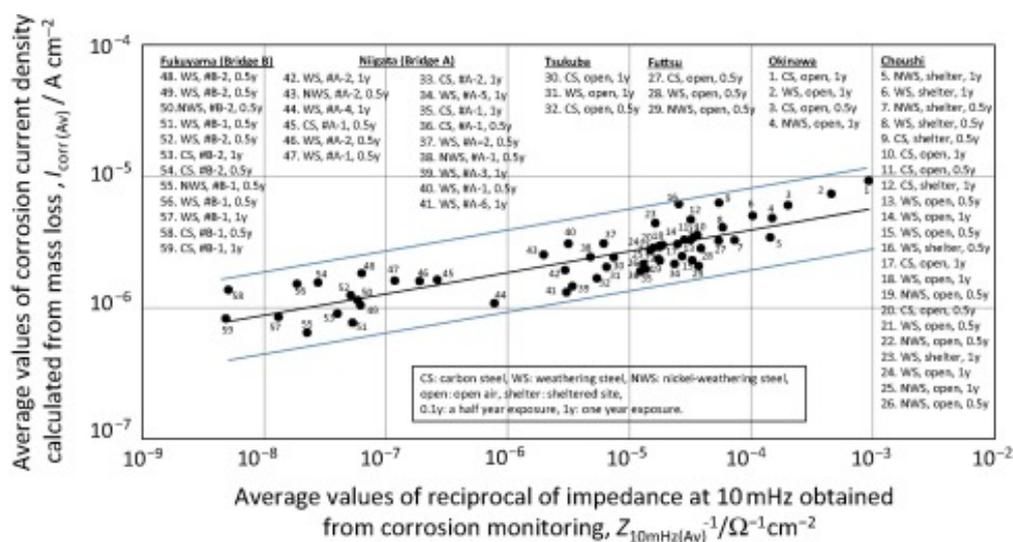


Figura1.46: Tali prove di EIS sono state effettuate per monitorare il comportamento di due ponti in Giappone. Si sono immersi i provini in una soluzione 0,1M di Na₂SO₄ e gli ambienti cui sono stati esposti i ponti possono essere considerati rurali.[43]

Altre analisi tipiche, come quelle morfologiche, servono anche per confrontare i dati sperimentali già ottenuti con l'aspetto delle superfici. Del resto ciò è particolarmente importante per il nostro caso: il colore, cioè la riflessione della luce, è di primaria importanza nella realizzazione della fontana di Leonardo da Vinci: le fasi presenti giocano un ruolo fondamentale. È necessario segnalare che per gli acciai corten non vi sia pieno accordo, sulle fonti[1] [3], su quali siano le fasi presenti e [3]come varino nel tempo; ciò è particolarmente vero per il substrato, sono molte le teorie al riguardo. La questione è estremamente complessa e verrà analizzata nel prossimo capitolo.

1.5.2 Proprietà ottiche e aumento della profondità dello strato protettivo nel tempo

Tra le proprietà del corten anche il colore, cioè la riflessione della luce. Nel nostro caso, quello della creazione della macchina di Leonardo da Vinci, risulta particolarmente importante. Per la precisione l'inizio della sfida: il colore corretto è il primo obiettivo da raggiungere in breve tempo grazie all'invecchiamento artificiale. Va detto che non solo nel nostro caso, ma anche più in generale, la colorazione negli acciai corten è quantomai importante, e ciò per due motivi principali.

Primo: il colore varia nel tempo con la profondità della corrosione, e quindi lo stato di salute del materiale nell'affrontare l'aggressività dell'atmosfera è valutabile già immediatamente ad occhio- a seconda del colore assunto.

Secondo: come si è già visto nella sezione "utilizzi del corten", il colore è di primaria importanza, soprattutto per i corten A, nella valutazione del prezzo finale. In molti utilizzano infatti il corten per via della sua colorazione tipica e piacevole alla vista.

Nel caso in esame è particolarmente importante per donare un aspetto antichizzato al manufatto e per la sua buona compatibilità estetica con il legno.

Come mostrato in **figura1.47** gli acciai corten presentano un aspetto giallastro/arancione nella fase iniziale di utilizzo, e variano gradualmente verso l'arancione, il rosso e il rosso scuro col passare degli anni. Infine, sempre in funzione delle caratteristiche dell'ambiente circostante, il loro colore tende al marrone nerastro.

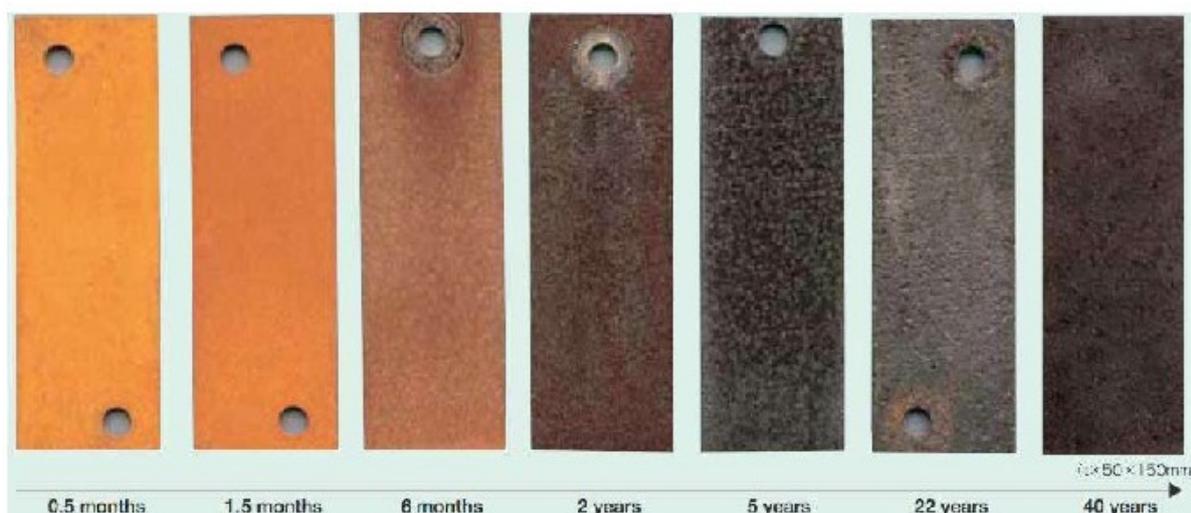


Figura1.47: andamento della colorazione del corten in funzione del tempo.

Nel tempo il rivestimento superficiale di prodotti di corrosione protettivo si inspessisce e la superficie si percepisce più ruvida al tatto. È opinione condivisa che cambino anche le fasi e le mesofasi presenti[3].

Giunti ad un numero di anni sufficienti il colore cambia molto poco nel tempo, e solo per un marrone profondo. Dopodiché quel punto la colorazione non mostra alcun cambiamento chiaro, tranne forse per un più profondo marrone scuro quasi nero. [15]

Correlando il colore con la profondità dello strato corrosivo, in ambiente rurale, si ottengono diverse profondità. A 6 mesi lo strato è profondo $2\mu\text{m} \pm 1$, a 2 anni $14\mu\text{m} \pm 1,5$, a 5 anni $26\mu\text{m} \pm 2$, a 22 anni $37\mu\text{m} \pm 2$, a 40 anni $44\mu\text{m} \pm 2,5$. Se poi volessimo definire il colore raggiunto dopo un tempo infinito (~1600 anni) ,non esistendo al mondo un Weathering Steel tanto antico, possiamo far riferimento alla già citata Iron Pillar di Delhi, che pur essendo di ghisa presenta delle somiglianze nel comportamento dei WS tutt'altro che casuali [32] [34] [31] [35] , del resto tende anch'essa al nero;

Il colore è dato dall'indice di riflessione della superficie, che a sua volta è funzione del materiale e della o delle fasi presenti in superficie. I prodotti di corrosione e le fasi riscontrabili sulla superficie di un acciaio corten, secondo la letteratura scientifica in merito, sono meno di una decina: lepidocrocite[1], goethite[1], maghemite[3], magnetite[3], akaganeite[44] e le tre [45] possibili mesofasi[3] in cui si distingue la feroxiyte[46].

Se procedessimo con un ragionamento logicodiverso, cioè se si procedesse per esclusione a partire dall'elenco dei prodotti di corrosione conosciuti e studiati dall'uomo[45], elencati in **figura1.48** e **figura1.49** , si giungerebbe ad un elenco uguale tranne che per una differenza: non possiamo escludere[38] a priori anche la possibile presenza di un'altra[47] mesofase amorfa, la ferrihydrite[48], nello strato di prodotti di corrosione degli acciai corten. [45]. In effetti sono in molti a sostenere che ci possa essere [49]. Vi sono mostrati ovviamente anche i colori.

Si faccia riferimento alla **figura1.48** e alla **figura1.49** .Le fasi e le mesofasi possibili nello strato superficiale dell'acciaio corten sono la lepidocrocite, la goethite , la magnetite, la maghemite, l'akaganeite, la feroxiyte e la ferrihydrite. Quest'ultima non è riscontrabile ma non la si può escludere a priori, qualora si proceda per esclusione; i tenori di magnetite e maghemite sono sempre molto bassi, le si trova in tracce[1]. Alcune fasi come la lepidocrocite sono facilmente riscontrabili, altre – come la feroxiyte – non lo sono per nulla, anzi:[3] nel caso della feroxiyte è ancora argomento di discussione accademica se si formi nello strato di prodotti di corrosione degli acciai corten oppure no. Del resto sia la feroxiyte che la lepidocrocite che la goethite sono tutte forme allotropiche dell'ossidrossido di ferro FeOOH[45]. Qualora anche fosse confermata l'ipotesi della presenza abbondante di feroxiyte nel substrato di prodotti di corrosione del corten[3], nessuno ha mai indicato quale delle tre possibili forme allotropiche della feroxiyte si tratti o se vi sia una compresenza di tutt'e tre[45].



Figura 1.48: colorazioni degli ossidi, degli idrossidi e degli ossidrossidi del Ferro[45]



Figura 1.49: colorazioni degli ossidi, degli idrossidi e degli ossidrossidi del Ferro[45]

L'akaganeite, come già anticipato, è un prodotto indesiderato. In condizioni ricche di cloruri, , come in aria o in acqua salmastra, si verificano le condizioni ideali per la formazione di akaganeite,[27] Si tratta di fase porosa e incoerente che annulla completamente le capacità autoprotettive del corten.[1] Lo strato che si forma in queste condizioni risulta relativamente molto spesso in tempi brevi ma il fatto stesso che si sia formata akaganeite significa che l'acciaio corten si corroderà all'atmosfera come un qualunque acciaio al carbonio. Ciò significa che ad un alto valore di impedenza misurato non corrisponderà un'alta capacità protettiva. Anche con un'alta concentrazione di solfuri, cioè in ambienti particolarmente inquinati, può verificarsi lo stesso fenomeno[1]; il caso peggiore è quando vi siano sia alte concentrazioni sia di solfuri che di cloruri [1][3].

2. Materiali e metodi

I metodi utilizzati per la parte sperimentale di questa tesi saranno l'analisi della microstruttura tramite microscopio metallografico e microscopia FESEM. Analisi della composizione verranno effettuate tramite spettroscopia a dispersione di energia EDS e spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata FTIR-ATR.

Ovviamente, seguiranno prove elettrochimiche per la caratterizzazione dei provini a corrosione. Le tecniche saranno sia la spettroscopia di impedenza elettrochimica EIS classica che quella portatile sviluppata in seno al Politecnico di Torino.

Le prove di invecchiamento sono state eseguite su 5 provini in acciaio corten, che per comodità chiameremo A,B,C,D ed E. I diversi trattamenti da essi subiti saranno trattati nella prossima sezione del capitolo 2.

2.1 Materiali oggetto di studio

I materiali analizzati provengono direttamente dall'area di assemblaggio della fontana di Leonardo da Vinci. In particolare si è deciso di analizzare elementi provenienti dai ritagli della vasca di carico e delle due vasche di scarico, che in effetti dovendo stare a contatto più a lungo con l'acqua sono gli elementi più sollecitati dai fenomeni di corrosione. Per la precisione i ritagli provengono dal retro della macchina, visibile in **figura2.1**.



Figura2.1: retro della fontana durante la costruzione: dai ritagli della sua costruzione sono stati ricavati i campioni per le analisi

Si sono ricavati provini in acciaio CorTen A , provenienti da lamine di diverso spessore. I campioni analizzati sono complessivamente 5, chiamati rispettivamente A,B,C,D ed E.

Provino A: possedeva delle misure 190x100x1.5 , **figura2.2** . Del provino A è importante notare come i due lati abbiano subito trattamenti di invecchiamento artificiale molto diversi tra loro.

Provino B: possedeva misure di 220x110x1.5, **figura2.3**

Provino C: 230x60x4, come visibile in **figura2.3**

Provino D: 150x100x1.5, come visibile in **figura2.4**

Provino E: 200x60x3, come visibile in **figura2.4**



Figura2.2: provino A dopo il trattamento **Figura2.3:** provini B -a destra- e C -a sinistra- **Figura2.4:** provini E -a sinistra- e D -a destra-

I provini sono stati invecchiati artificialmente tramite un'aggressione chimica operata tramite il prodotto commerciale DEOX-EXTRA. L'obiettivo era quello di trovare una tinta appropriata, quindi che tendesse a riprodurre l'invecchiamento in atmosfera naturale del Corten, quanto più possibile versatile e facilmente ripetibile. Si sono collaudate sei differenti varianti, e si è scelta quella che portasse al miglior risultato in termini di similitudine con l'invecchiamento naturale.

In effetti, come espresso da più fonti autorevoli[1] [2][3], è molto complesso invecchiare gli acciai Corten artificialmente, in modo che il risultato ottenuto sia comparabile con quelli degli invecchiamenti naturali, e ciò implica tra l'altro che vi sia campo aperto a nuovi studi e nuove analisi in tale direzione.

La procedura collaudata è potenzialmente utile anche per altri scopi. Infatti risulta facilmente ripetibile anche da personale non specializzato; e come già anticipato nell'introduzione

storica, il mercato dove l'acciaio corten è nato e attualmente è più in uso sono gli stati centrali degli USA; tali aree sono notoriamente scarse in termini di manodopera specializzata, di abitanti in generale per km² e quindi i costi delle manutenzioni sono molto alti. Una tecnica di invecchiamento artificiale così semplice e veloce, qualora porti a risultati simili all'invecchiamento naturale, può essere anche impiegata su larga scala a partire da tali aree.

La prova è consistita nello spruzzare, sui provini posti a 45° rispetto al getto, un aggressivo chimico di facile reperibilità: il DEOX-EXTRA; su entrambi i lati; a ciò conseguiva un lavaggio in acqua distillata; questo ciclo di operazioni è stato eseguito varie volte su ogni campione in esame.

Il DEOX-EXTRA è l'aggressivo chimico più utilizzato dagli artisti per operare l'invecchiamento dell'acciaio corten. Questa operazione può portare all'ottenimento di diverse colorazioni a seconda del numero e della frequenza delle spruzzature: dal giallo all'arancione al rosso al diminuire dei due parametri. Qualora poi l'acciaio venisse esposto per lungo termine alle intemperie in climi temperati, dotati cioè di periodi di bagnamento e asciugamento, la colorazione tende generalmente a scurirsi e ad omogeneizzarsi col tempo fino a raggiungere, dopo molti anni, il nero. Si tratta di uno prodotto pubblicizzato per i suoi poteri detergenti contro depositi calcarei, oli, grassi e soprattutto carbonati[63]: grazie a quest'ultima proprietà viene definito in grado di rimuovere anche solfati, residui ferrosi, calce e magnesio. Il deox extra è una soluzione acquosa composta da acido cloridrico, 5-10% in peso, acido citrico, 1-3% in peso, e vari composti organici che assieme rappresentano meno dell'1% in peso: alcoli alifatici, C13-15 lineari, e polimeri epossidici [64]. Il colore è viola, la densità relativa di 1,05 ed il ph di 0,1. Se depositato sulla pelle può provocare gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari, se inalato risulta tossico e può irritare le vie respiratorie, è nocivo se ingerito. Essendo un prodotto chimicamente molto aggressivo è importante non disperderlo nell'ambiente: è particolarmente dannoso se disperso in acqua, perché risulta nocivo per gli organismi acquatici, con effetti di lunga durata. Per questo motivo è regola utilizzare tale prodotto con attenzione, e con un getto il più localizzato possibile attorno ad una direzione per disperderne il meno possibile. Si raccomanda di adoperare lo spray più distante possibile dagli occhi, a braccia distese in avanti e possibilmente inclinando il getto a 45° rispetto alla superficie, in modo che l'eventuale eccesso di liquido si disperda lontano, evitando così che rimbalzi sulla superficie contro l'operatore. E senza spreca troppo: un getto nell'intorno degli 0° rispetto alla superficie, benché teoricamente il più sicuro per chi lo adopera, sarebbe parallelo e perfettamente inutile: sprecherebbe interamente il liquido senza depositarne parte alcuna sulla superficie. Così similmente per angoli compresi tra i 45° e gli 0°: si richiederebbe l'utilizzo di molto più liquido a parità di deposizione. Non è semplice mantenere queste direttive su superfici curve o complesse, ma nel caso della fontana di Leonardo ciò è stato possibile, essendo le superfici da invecchiare fundamentalmente piane. Questo è anche il motivo per cui nell'effettuare le prove si è scelto di mantenere a 45° i campioni: per avvicinarsi quanto più possibile al caso ideale applicato. Oltre a ciò è doveroso

osservare che mantenendo i campioni a 45° si è voluto osservare le normative ISO 8565:1992(E) [61] e UNI EN ISO 8565:2011 [65]

È per queste ragioni che ogni ciclo di trattamento è consistito in un posizionamento a 45° di ogni provino prima di effettuare una spruzzata di deox extra, su entrambi i lati. Ad ogni deposizione, dopo qualche ora di attesa per garantire alle reazioni chimiche di raggiungere l'equilibrio e non dover considerare eventuali fattori cinetici, seguiva un lavaggio in acqua distillata per poter maneggiare il provino in sicurezza, interrompere eventuali fenomeni parassiti, approntare le analisi ed eventualmente effettuare altri cicli per completare il trattamento.

Ogni trattamento di invecchiamento doveva raggiungere due obiettivi: in primis il colore rosso acceso desiderato, e in seconda istanza le similitudini nelle proprietà con l'acciaio corten invecchiato naturalmente.

Il primo trattamento di invecchiamento è stato eseguito sul provino A con un totale di quattro cicli. La superficie A del provino A è stato il risultato di tale trattamento, **figura2.5**. Il colore ottenuto era quasi accettabile ma risultava tendenzialmente chiaro, così si è deciso di effettuare un ulteriore ciclo di attacco su uno solo dei due lati, sperando di scurirlo. Questo



Figura2.5: colorazione ottenuta sul campione A, lato A, dopo un trattamento di 4 cicli d'attacco chimico.



Figura2.6: colorazione ottenuta sul campione A, lato B, dopo un trattamento di 5 cicli d'attacco chimico.

ulteriore attacco ha portato invece la superficie

B a schiarire maggiormente, **figura2.6** per cui si è scartato questo tipo di trattamento.

Contemporaneamente ci si è posti il problema seguente: "sciacquare con acqua distillata porta a cambiamenti significativi sulle proprietà del materiale?". I provini B e D sono stati trattati entrambi con un solo ciclo di invecchiamento, il primo sciacquando con acqua distillata al termine del trattamento e il secondo no. O meglio: si è lasciato per svariati giorni il provino D in posizione senza effettuare il risciacquo. Il colore ottenuto è stato perfettamente comparabile, anche se il B, **figura2.7**, appariva molto più disomogeneo del C, **figura2.8**. Il B, infatti, presentava aloni più chiari in centro al campione. In nessun caso si trattava del colore desiderato perché scuro, opaco.



Figura2.7: colorazione del provino B, un solo ciclo d'attacco chimico. Notare il colore identico al provino D, a parte l'alone chiaro in centro

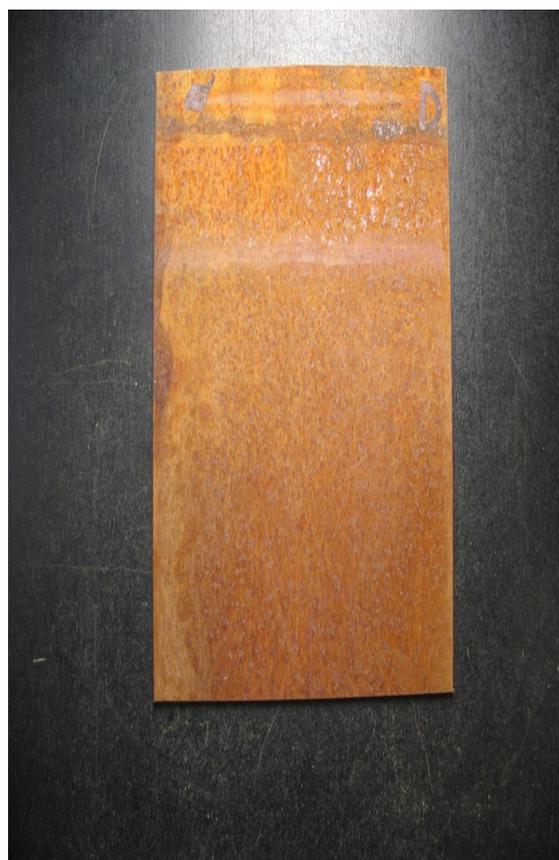


Figura2.8: colorazione del provino D, un solo ciclo d'attacco chimico. Notare la somiglianza con il provino B, soprattutto sui bordi.

I provini C ed E hanno subito rispettivamente due e tre cicli d'invecchiamento, ed entrambi hanno presentato colorazioni ottimali, **figura2.9** e **figura2.10**.

Ultimati i trattamenti e i confronti si è proceduto con le analisi sperimentali per poter paragonare le proprietà dei campioni ottenuti con quelle degli acciai corten invecchiati naturalmente.



Figura 2.9: colorazione del provino C, due cicli d'attacco chimico.



Figura 2.10: colorazione del provino E, tre cicli d'attacco

2.2 Descrizione dei procedimenti utilizzati

Dall'analisi della letteratura si sono potute evidenziare le tecniche più convenienti per lo studio di acciai corten.

La caratterizzazione morfologica delle patine artificiali è stata effettuata mediante microscopia ottica e microscopia elettronica (FESEM); sono anche state eseguite analisi metallografiche alle sezioni dei provini.

Dalla letteratura[1] [41] [3] si è potuto osservare come ,almeno apparentemente[2], i limiti delle analisi XRD abbiano portato a dei dubbi consistenti a proposito della composizione dell'interlayer. [45] In effetti la fase più elusiva di tutte, la feroxyhyte[37], non presentando un

ordine cristallino a lungo raggio[46] non porta a dei picchi caratteristici nell'XRD. Ciò non dà certezze sulla sua presenza o meno nello strato corrosivo, o quantomeno raramente[2]. Probabilmente è proprio per l'assenza di picchi caratteristici che non vi è univocità delle fonti[2] sulla presenza o meno di tale fase, benché non si possa escludere che vi siano altre ragioni. Si è deciso quindi di optare per raggi con frequenza nel campo dell'IR, in particolare per la tecnica FTIR-ATR: spettrometria infrarossa in riflettanza totale attenuata.

Si è poi optato per misure di impedenza classiche, con l'obiettivo di comparare i risultati con prove effettuate di provini invecchiati naturalmente.

2.2.1 Microscopia ottica e analisi metallografica , procedimento

In primo luogo da ognuna di queste lamine si sono ricavati elementi 25x25 mm atti ad essere inglobati in una resina polimerica per il successivo maneggiamento. Il taglio è stato effettuato con una macchina apposita.

Si è poi proceduto ad un'operazione di abrasione superficiale: prima con carte abrasive da 500, poi 800, 1200, 2000, 4000 e infine con panni da 3 e poi 1 μm .

Il passaggio successivo è stato quello di porre loro attorno la resina polimerica, ottenuta immergendo i provini tagliati da A,B ed E per un'intera notte in una soluzione di Mécaprex KM-U, nome commerciale .

Infine, i provini così inglobati sono stati aggrediti con una soluzione di Nital al 3% per 5 secondi, cui sono seguite un'immediata immersione in acqua per disperdere, diluendolo, l'agente aggressore ed un susseguente lavaggio in alcool etilico per asciugare la superficie.

2.2.2 Microscopia a scansione elettronica FESEM, procedimento

La preparazione dei campioni da analizzare è stata simile a quella per il microscopio ottico metallografico, ma più laboriosa. In primis da ogni lamina si sono ricavati elementi 5x5 mm atti ad essere inglobati in una resina polimerica per il successivo maneggiamento. Il taglio è stato effettuato con una macchina apposita.

Si è poi proceduto ad un'operazione di abrasione superficiale: prima con carte abrasive da 500, poi 800, 1200, 2000, 4000 e infine con panni da 3 e poi 1 μm .

Il passaggio successivo è stato quello di porre loro attorno la resina polimerica, ottenuta immergendo i provini tagliati da A,B ed E per un'intera notte in una soluzione di Mécaprex

KM-U – nome commerciale -, mentre i provini più spessi -causa momentanea mancanza di pinzette adatte per gli afferraggi, utili per mantenere verticali i provini una volta immersi in soluzione – sono stati successivamente immersi in una soluzione simile per soli dieci minuti. Il misleading non ha causato differenze sostanziali, tranne una maggior trasparenza del polimero nel secondo caso: evidentemente il raffreddamento più rapido ha portato ad una minore coalescenza delle bolle da ritiro. E bolle da ritiro di dimensione submicrometriche non portano a fenomeni di scattering della luce, pertanto il polimero è risultato più trasparente.

Infine, i provini così inglobati sono stati aggrediti con una soluzione di Nital al 3% per 5-7 secondi , cui sono seguite un'immediata immersione in acqua per disperdere ,diluendolo, l'agente aggressore ed un susseguente lavaggio in alcool etilico per asciugare la superficie.

Il risultato è stato soddisfacente per i provini A, C ed E, ad un primo controllo; si è dovuta ripetere l'aggressione, invece, per i provini B e D, poiché l'attacco non era avvenuto omogeneamente.

Dopo l'aggressione si è proceduto con l'applicazione della pittura conduttiva per rendere possibile il passaggio degli elettroni. Un successivo trattamento di cromatazione, effettuato con lo stesso obiettivo, ha portato al risultato sperato. La cromatazione è stata specifica per bassi ingrandimenti.

Dopodiché si è proceduto al posizionamento dei provini sui piccoli piedistalli appositi, ad un trattamento di degasamento ed all'applicazione di un adesivo conduttore.

2.2.3 Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata: FTIR-ATR

Le analisi mediante spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata sono state condotte con lo FTIR-ATR. I risultati utili ricavati dalla letteratura e la valutazione dei segnali di disturbo sono l'argomento di questo capitolo.

Ricavare risultati utili dalla letteratura non è stato semplice, pur essendo quasi tutte le fasi di interesse forme allotropiche della goethite, FeOOH. Sarebbero servite le indicazioni di tutti i picchi di nostro interesse: akaganeite, lepidocrocite, goethite, magnetite, maghemite, feroxihite e ferrihydrite, ma non era possibile. Infatti, purtroppo, le due mesofasi presenti nell'elenco -feroxihite e ferrihydrite - non presentano picchi caratteristici nell'IR, ma solo degli aloni. Aloni poco riconoscibili ma che secondo molte fonti [3] sono già molto più riconoscibili degli aloni generati dalle stesse fasi nelle analisi ai raggi X. Il fatto di non poter

salire oltre i 500cm^{-1} secondo molte fonti è estremamente limitante per effettuare delle valutazioni qualitative dei prodotti di corrosione[1]. In **tabella2.1** sono elencati i picchi caratteristici dei principali prodotti di corrosione atmosferica riscontrabili negli acciai corten tramite spettrofotometria FTIR-ATR[44].

tabella2.1: picchi FTIR-ATR caratteristici dei prodotti di corrosione più comuni

prodotto	Posizione dei picchi caratteristici (cm^{-1})
Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)	1150, 1020, 740
Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$)	848, 818, 699, 650
Magnetite (Fe_3O_4)	580, 400
Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	690, 640
Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)	890, 795

La cosiddetta “amorphous rust” indica le mesofasi potenzialmente presenti tra i prodotti di corrosione: la ferrihydrite e i tre tipi di mesofase che ricadono sotto il nome di feroxihyte;

La ferrihydrite risulta all’IR come in **figura2.11**. E’ inusuale che i picchi, o per meglio dire i punti di massimo degli aloni, risaltino; però nelle analisi agli infrarossi è distinguibile dalla feroxihyte grazie al numero di tali massimi: 2 o 6, contro i 4 usuali della feroxihyte [45].

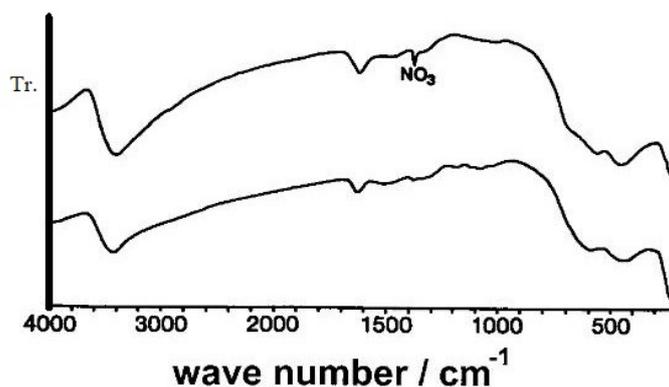


FIG. 1. (Top) X-ray diffractograms and (bottom) IR spectra of a six-line (top lines) and a two-line (bottom lines) ferrihydrite.

Figura2.11: spettri IR riscontrabili analizzando la ferrihydrite; con sei massimi -curva superiore- e con due -curva inferiore

I tre tipi di feroxihyte sono: la feroxihyte vera e propria, definita $\delta\text{-FeOOH}$, la feroxihyte $\delta'\text{-FeOOH}$, che è considerata idealmente identica alla precedente ma si trova sotto forma di minerale, e infine la feroxihyte di alta pressione, la H.P. FeOOH (High Pressure FeOOH). Nessuna di esse presenta ordine a lungo raggio[45].

La distinzione tra i primi due tipi è nel numero dei difetti e nel tenore di impurezze, che rende particolarmente difficile l'individuazione nel secondo caso -in effetti è stata scoperta solo negli anni ottanta del secolo scorso [45] . Il loro picco Ftir è attorno ai 3380 cm^{-1} . La differenza tra i primi due tipi di δ -ferroxihyte, idealmente identici, e la feroxihyte di alta pressione riguarda particolarmente il volume della cella unitaria: $34,7\text{\AA}^3$ contro $32,7\text{\AA}^3$, rispettivamente. In effetti uno dei lati della cella unitaria trigonale del secondo è di $0,07\text{ nm}$ più corto: $0,456$ contro $0,449\text{ nm}$. E' possibile che la distinzione trovi ulteriore riscontro anche nella diversa durezza [66], ma le ricerche in tal senso non risultano pienamente attendibili. Entrambe possiedono struttura esagonale e cella unitaria trigonale [46]. La feroxihyte di alta pressione è molto rara, si trova prevalentemente sul fondo degli oceani e in minerali con ampie tracce di manganese[38] . È possibile che si trovi all'interno della lingua abrasiva di *Parallepetopsis ferrugivora*, un mollusco che abita i fondali delle fosse oceaniche e che abrada le rocce con i propri denti per mangiare i microrganismi ivi aggrappati[67] . In ogni caso tale mollusco possiede i denti più duri esistenti in natura. Secondo le fonti [68][69] la feroxihyte ha un largo picco a 470 cm^{-1} ed un alone tra i 2750 e 3400cm^{-1} , **figura2.12** .

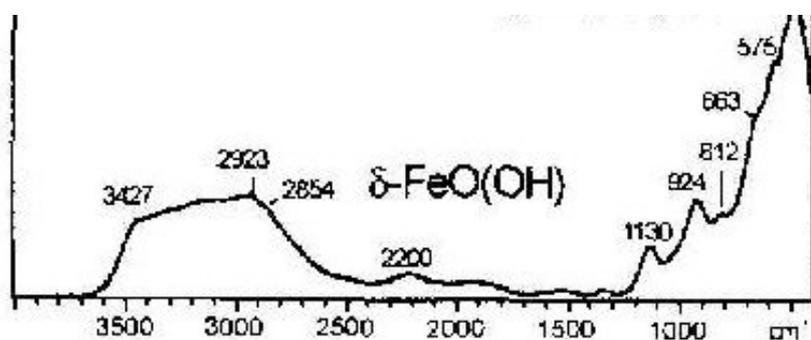


Figura2.12: risultati di analisi ai raggi IR di feroxihyte [45]

Le analisi di spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata FTIR-ATR sono state effettuate dapprima sul provino più promettente, cioè l'E. In effetti tale provino già alla microscopia ottica presentava chiaramente una struttura con doppio strato di prodotti di corrosione superficiale. L'obbiettivo era osservare il grafico che ne fosse uscito per compararlo con altri risultati presenti in letteratura, ed anche e soprattutto per entrare nel cuore della discussione accademica sull'argomento Corten: [70] [3] [2] La composizione del substrato presente tra la zona superficiale ossidata ed il metallo.

Vari tentativi hanno dimostrato che effettuare le prove FTIR-ATR cambiando la compattezza della polvere può creare delle modifiche nei grafici ottenuti. Pertanto si è optato per comparare i risultati sia della polvere compattata che non compattata di ogni singolo campione **figura2.13** e **figura2.14**.

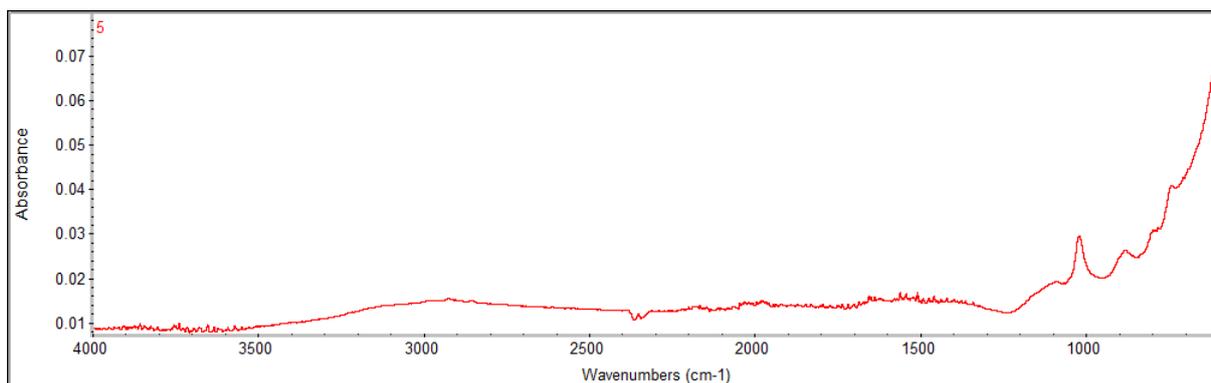


Figura2.13: spettro FTIR-ATR di polveri non compattate dei prodotti di corrosione del provino E.

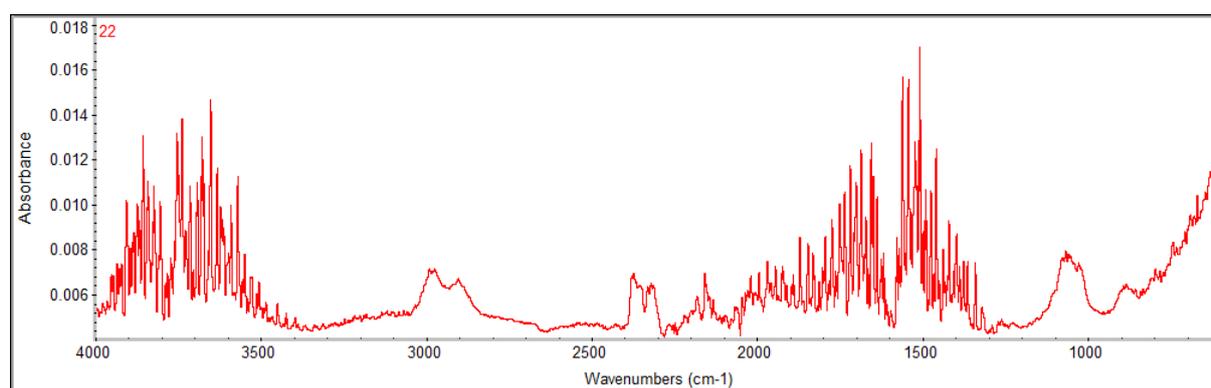


Figura2.14: spettro FTIR-ATR delle stesse polveri della superficie del provino E, compattate

È chiaro come i picchi nelle regioni attorno a 1500, 2920 e 2850 cm^{-1} provengano dai legami C=O e dall'allungamento/accorciamento dei legami O-H quando presenti nell'atmosfera[34] [30]. La banda crescente visibile nella regione tra i 3000 e i 3500 cm^{-1} è invece dovuta all'idratazione della polvere. Si sa che l'allungamento/accorciamento del legame OH porta ad un forte picco tra 3000 e i 3700 cm^{-1} , mentre il suo piegamento tra i 1200 e i 1500 cm^{-1} .

2.2.4 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica: EIS

La prova ha avuto inizio dopo il montaggio della struttura portante alle ore 15:11 del giorno 17/01/18, con l'avvenuto contatto della soluzione con il provino.

Sono state svolte prove d'impedenza elettrochimica su tutti i provini.

Un'ora dopo, il tempo di lasciar stabilizzare il sistema, si è proceduto ad effettuare la misura di impedenza sul sistema. La misura è stata ripetuta alla stessa ora -cioé a 24 ore di distanza una dall'altra- ogni giorno fino a raggiungere le 168 ore. Tutta la procedura è stata poi ripetuta per i provini A – due volte, una per ogni lato, vista la loro diversità - , B, C,D ed E. I risultati sono poi stati immessi su grafici descrittivi.

La creazione dei provini utilizzati ha coinvolto nuovamente la macchina di taglio: per poter utilizzare le celle elettrolitiche si è proceduto al taglio di elementi 25x25. Successivamente uno dei lati maggiori di ogni provino è stato perfettamente abraso in modo da poter creare un contatto elettrico diretto con l'elettrodo W (working electrode).

La macchina per la trasmissione dei segnali al computer era un potenziostato Ivium, modello «Compact Stat mobile measurement station», il software cui era connesso Ivium Soft.

L'aver impostato un voltaggio di 100mV ha portato sì a compiere delle analisi accurate, ma anche a frequenti saturazioni ad alte frequenze; il risultato è che spesso sui grafici ricavati si aveva un'inversione delle curve nella parte destra, zona dei grafici quindi da non considerare nella valutazione dei risultati. Le frequenze è stata fatta variare tra 10^5 e 10^{-2} Hz, e le saturazioni si sono verificate solo tra frequenze di 10^4 e 10^5 , per cui si è considerato il fenomeno pienamente accettabile .

Sono state effettuate anche prove con una cella di misura a due elettrodi sviluppato per misure d'impedenza in situ. Si tratta di uno strumento portatile[17][9][71]sviluppato al Politecnico di Torino. L'obbiettivo era di comparare i dati raccolti con quelli della campagna di monitoraggio della casa degli alberi di Torino[14].

3. Risultati e discussioni

In questo capitolo verranno presentati i risultati delle analisi e degli esperimenti.

3.1 Analisi metallografiche

Le analisi microstrutturali hanno portato all'evidenziazione delle caratteristiche degli acciai corten così come espressi in letteratura[1].

Il provino A ha mostrato grandi differenze nello strato di corrosione sulle sue due superfici, chiamate rispettivamente A e B, **figura3.1**. Il primo lato è risultato più spesso, come mostrato nella **figura3.2** mentre il secondo pressoché inesistente, **figura3.3**.

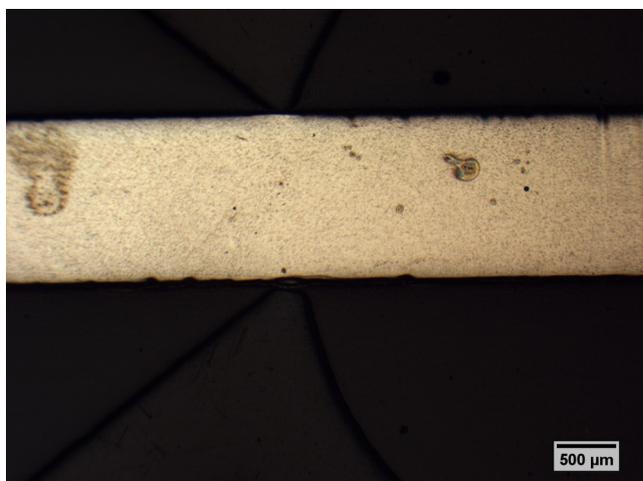


Figura3.1: visione d'insieme della sezione del provino A: in basso il lato B, il meno attaccato chimicamente dei due.

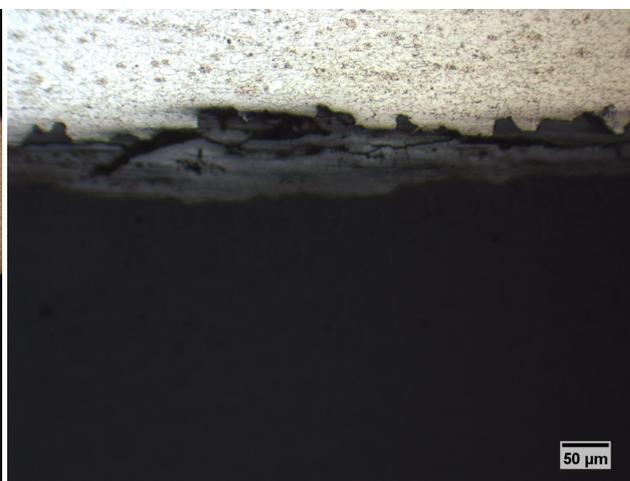


Figura3.2: sezione del provino A, lato B; notare la chiara presenza di uno strato di prodotti di corrosione.



Figura3.3: sezione del provino A, lato A, il più aggredito. Notare come l'aggressione sia stata così profonda da consumare lo strato superficiale di prodotti di corrosione.

Gli spessori degli strati di corrosione del campione A variano molto tra i lati A e B; il lato B non ha superato i $10\mu\text{m}$, anzi è molto al di sotto, poiché l'attacco è stato particolarmente severo. Il lato A invece varia tra i $30\mu\text{m}$ e i $50\mu\text{m}$, con una media sui $40\mu\text{m}$.

La sezione del provino B, invece, (fare attenzione a non confondersi con quanto esposto poc'anzi) si è presentato subito come particolarmente interessato dai processi di lavorazione dell'acciaio: i grani, ed apparentemente anche una parte delle impurezze, si trovavano allungati in direzione longitudinale, **figura3.4**. Questo è evidentemente conseguenza del processo di laminazione subito dal prodotto. Lo spessore dello strato di corrosione si è rivelato fondamentalmente costante sul perimetro della sezione e pari a $15\mu\text{m}$, con un intorno di $5-7\mu\text{m}$.



Figura3.4: grani allungati nella sezione del provino B, effetto del processo di laminazione.

La sezioni del campione C è risultata più simile ad un acciaio Corten invecchiato naturalmente, rispetto ai precedenti, ma anche di più difficile interpretazione: lo spessore dello strato di corrosione è risultato particolarmente variabile lungo le due superfici trattate, da un minimo di $20\mu\text{m}$ ad un massimo di $50\mu\text{m}$. Non solo: nelle zone in cui lo spessore dello strato corrosivo era maggiore diventava evidente come all'interno di esso ci fossero due aree ben distinte: al microscopio ottico si poteva osservare chiaramente un cambio di colore e porosità nello strato. Rosso e più poroso all'esterno e scuro oltreché più compatto verso l'interno; **figura3.5**. Completamente diversa la condizione dei lati del campione corrispondenti allo spessore del provino, assolutamente non interessate da trattamenti di invecchiamento artificiale. A differenza dei provini precedenti, in questo caso lo spessore del laminato è abbastanza ampio da poter considerare tali superfici non interessate dal processo di invecchiamento. A riprova di ciò su tali superfici lo spessore dello strato di corrosione è risultato particolarmente costante e preciso, $6\mu\text{m}$, **figura3.6**. Questo ci dà un'indicazione

precisa di quale sarebbe stato lo spessore effettivo degli strati di corrosione dei provini se non avessimo effettuato il trattamento di invecchiamento.

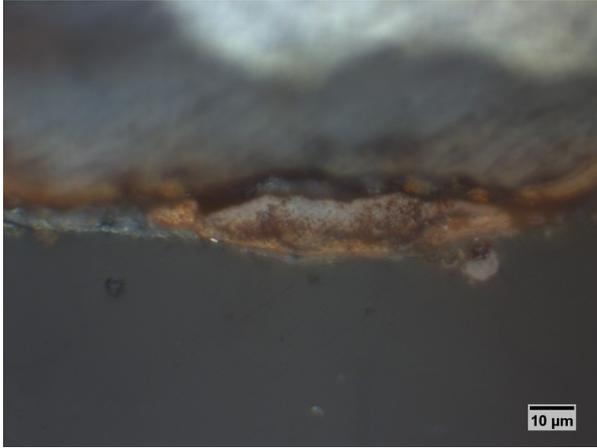


Figura3.5: strato di prodotti di corrosione sulla superficie della sezione del provino C. Notare la differenza di colorazione delle varie fasi: in rosso lo strato superficiale, in blu quello intermedio e in bianco il metallo.

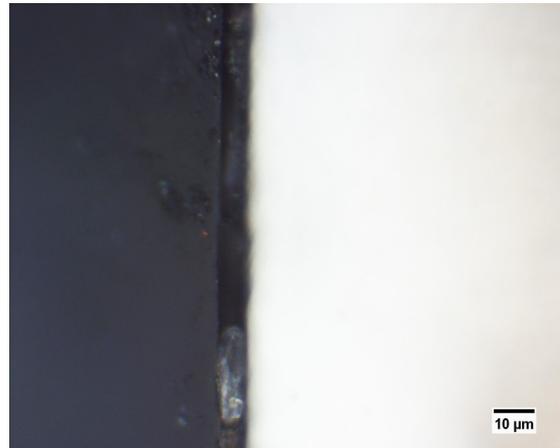


Figura3.6: spessore dello strato di corrosione cresciuto naturalmente su di un lato non interessato dall'invecchiamento. pressoché inesistente ma utile per effettuare confronti.

Il provino E ha rappresentato, a questo punto dell'investigazione, una svolta: al microscopio ottico metallografico aveva tutte le carte in regola per essere paragonabile ad un acciaio corten. Gli strati di corrosione risultavano chiaramente bifasici, rossi all'esterno e più scuri e compatti all'interno. Se volessimo fare una media dello spessore di entrambi gli strati potremmo stimare in 30μm quello a contatto del metallo e 10μm quello esterno, per un totale di circa 40μm. I lati non interessati da aggressione chimica non hanno presentato elementi di interesse, la struttura del materiale a cuore si è riconfermata ferritico-perlitica

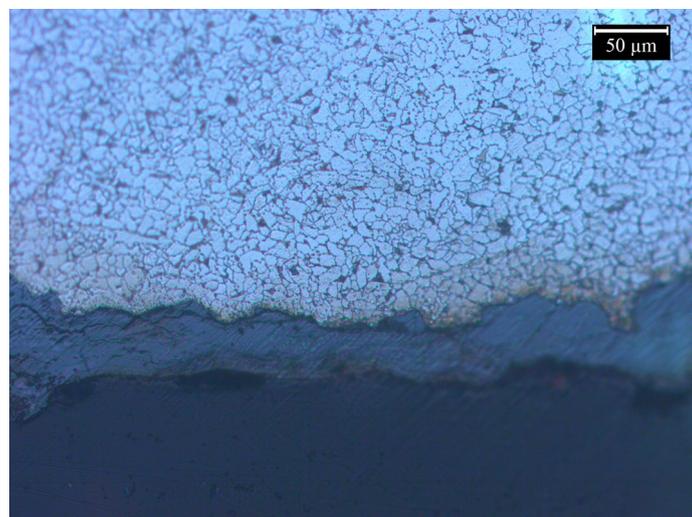


Figura3.7: sezione del provino E. Notare le strutture poco frastagliate.

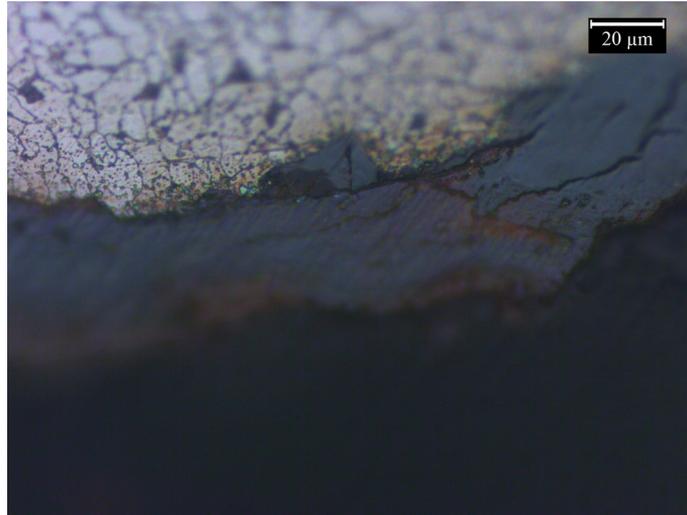


Figura3.8: sezione del provino E. Notare il doppio strato di prodotti di corrosione, aventi spessori comparabili con provini invecchiati naturalmente

E' stato analizzato tutto il perimetro, di tale provino, e la stessa struttura dello strato corrosivo -almeno apparentemente bifasico- si è ripetuta in maniera sostanzialmente costante lungo tutta la superficie interessata dall'invecchiamento. E' stato curioso notare come solo un singolo e piccolo tratto di 500μm si scostasse dall'andamento normale. E' possibile che ciò fosse dato dalla corrispondenza con il getto diretto dello spray aggressivo. In tale tratto, posto al centro di una delle due facce, si ha una certa variabilità nella profondità dello strato, con entrambi gli estremi -da 35 a più di 100μm- **figura3.9**.

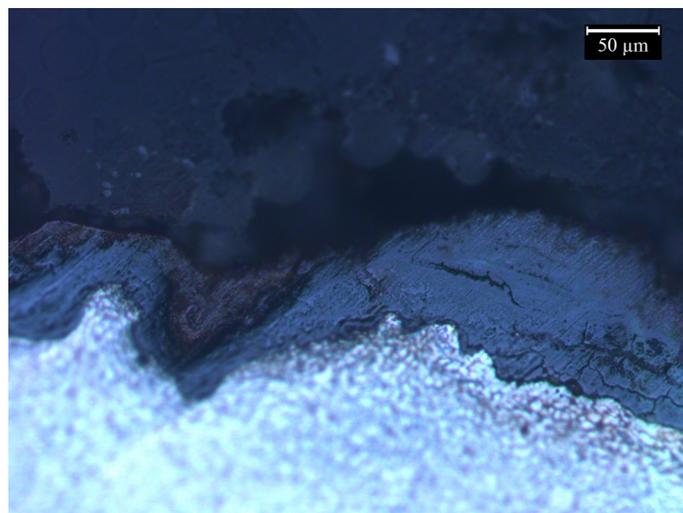


Figura3.9: unico corto tratto disomogeneo riscontrato sullo strato di corrosione della sezione del provino E.

Si è potuto quindi constatare come entrambe le fasi fossero almeno in apparenza onnipresenti su tutti i lati sottoposti ad invecchiamento del provino E.

3.2 Spettroscopia infrarossa FTIR-ATR

Sono state condotte analisi di spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata FTIR-ATR sulle polveri di tutti i campioni in esame, ogni superficie d'interesse è stata abrasa per ottenere la polvere da analizzare. Su tutte le superfici si è riscontrata la presenza di lepidocrocite, più difficili da analizzare invece gli aloni. Per essi si è fatto generalmente ricorso alle analisi di polveri non compattate poiché i grafici presentavano un andamento di più semplice interpretazione. La differenza tra i segnali ricavati rispettivamente da polveri non compattate e compattate è riscontrabile chiaramente dal confronto tra **figura3.10** e **figura3.11**. Nella **figura3.10** il picco presente tra 1020 e 1024 cm^{-1} rappresenta senza dubbio la lepidocrocite; in **figura3.11** tale picco c'è ancora, ma il fatto di aver compattato la polvere ha portato quello che nella **figura3.10** sembrava un alone tra 2024 e 1100 cm^{-1} a trasformarsi in una serie di picchi persino superiori a quello della lepidocrocite. I picchi di quella zona, secondo la fonte[72]

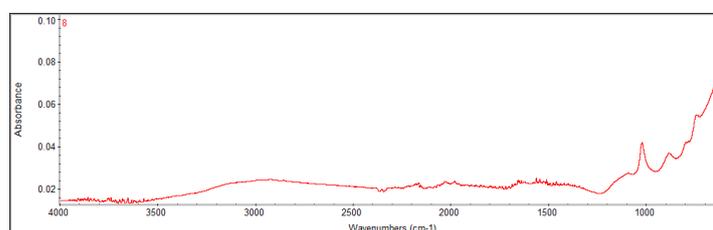


Figura3.10: spettro FTIR-ATR di polveri della superficie del provino E, non compattate

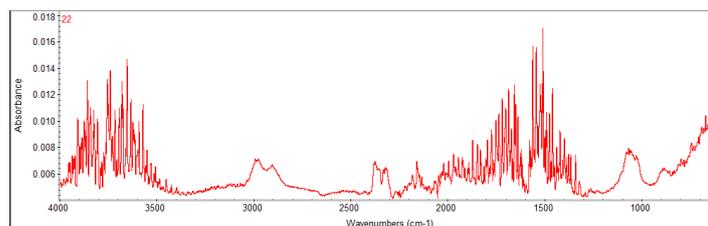


Figura3.11: spettro FTIR-ATR delle stesse polveri della superficie del provino E, compattate

Per ogni campione sono sempre state svolte tre prove: una con la polvere non compattata, un'altra con la polvere compattata e un'altra per sicurezza; si è compattato due volte ogni polvere analizzata, portando ad effettuare per ogni campione esaminato almeno tre prove. Sui diagrammi di ogni campione preso in esame appariranno quindi sempre almeno tre curve: una con polvere non compattata, una con polvere non compattata ed una intermedia; **figura3.12**, **figura3.13**, **figura3.14**, **figura3.15**, **figura3.16**, **figura3.17**, e **figura3.18**.

In **figura3.12** il grafico FTIR-ATR della polvere della superficie A del provino A. Si può notare il picco della lepidocrocite a 1020 cm^{-1} , particolarmente alto, dei picchi molto più bassi, a fianco, che indicano la presenza almeno in tracce di fosfati. Particolarmente alto

anche il secondo picco della lepidocrocite, a 740 cm^{-1} . Si possono notare anche picchi intorno a 1500 , e tra 2920 e 2850 cm^{-1} provenienti dai legami C=O e dall'allungamento/accorciamento dei legami O-H dell'atmosfera. In teoria sarebbe possibile una certa presenza percentuale di feroxihyte, ma la limitazione dello strumento è stata importante: il picco a 470 cm^{-1} non è visibile. A 2750 e 3400 cm^{-1} potrebbe esserci il suo alone. Quasi invisibile invece il picco a 890 cm^{-1} della goethite, probabilmente è molto scarsa su questo provino, che ricordiamo è stato aggredito pesantemente.

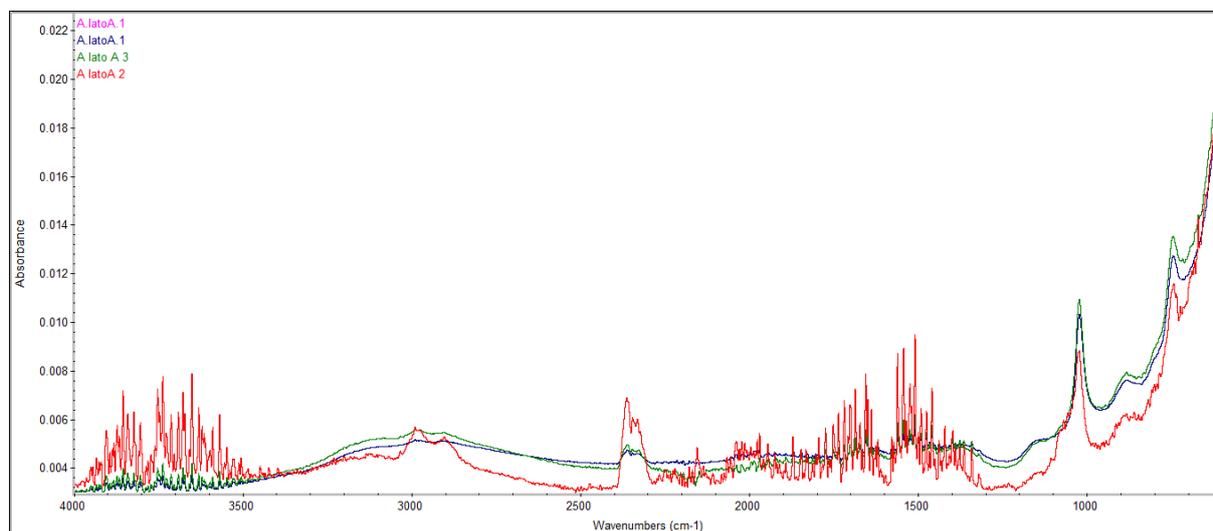


Figura3.12: spettro FTIR-ATR del provino A, lato A

Di tutte le superfici analizzate, il lato B del provino A si presentava come il più aggredito chimicamente, stando anche alle analisi metallografiche. Le analisi FTIR-ATR hanno dimostrato una sostanziale similitudine con l'altro lato del provino ma c'è molta meno lepidocrocite - 1024 cm^{-1} -ed è sparito anche il picco della maghemite a 640 cm^{-1} , compensato però da quello molto basso a 690 cm^{-1} della stessa fase. **Figura3.13.**

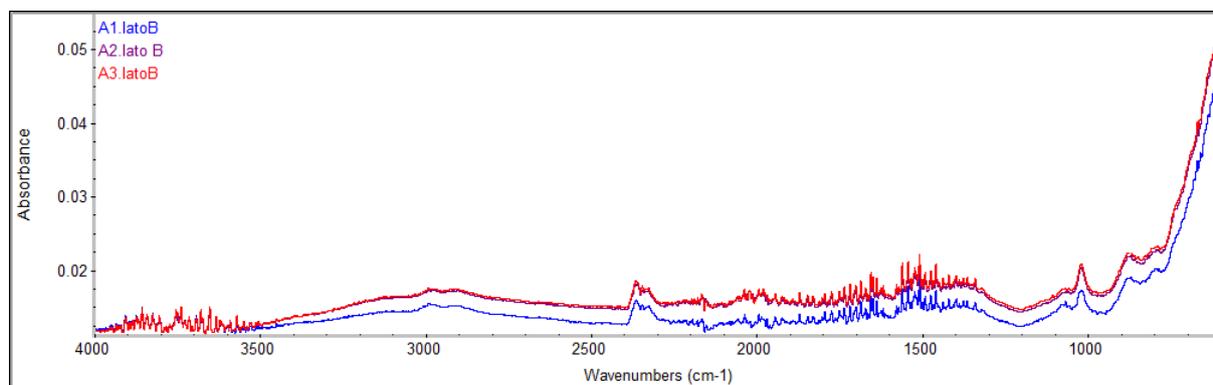


Figura3.13: spettro FTIR-ATR del provino A, lato B, la superficie più aggredita chimicamente

In **figura3.14** il grafico FTIR-ATR della polvere della superficie del provino B. Si può notare il picco della lepidocrocite a 1020 cm^{-1} , particolarmente solitario per l'assenza del picco della goethite a 890 cm^{-1} . Si possono notare dei deboli segnali intorno a 1500 , e tra 2920 e 2850 cm^{-1} provenienti dai legami C=O e dall'allungamento/accorciamento dei legami O-H dell'atmosfera. Di nuovo tra 2750 e 3400 cm^{-1} sembra esserci un alone.

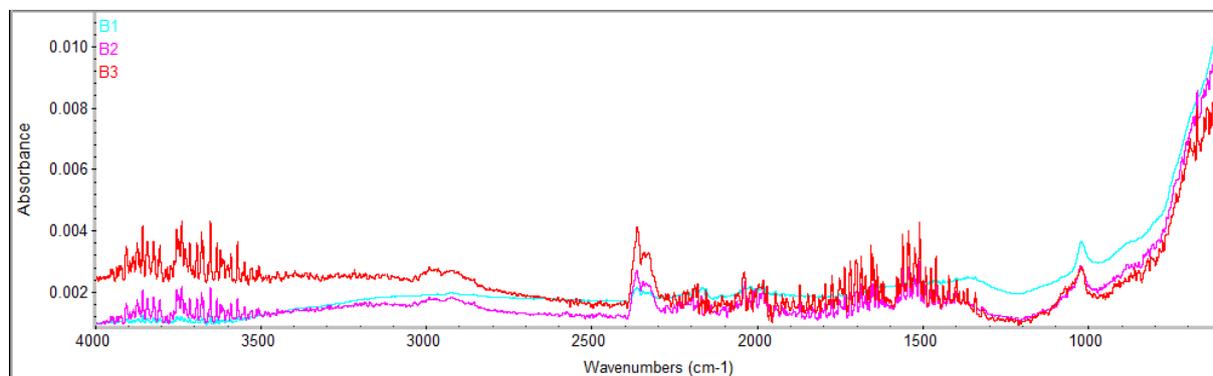


Figura3.14 :spettro FTIR-ATR della superficie del campione B

In **figura3.15** il grafico FTIR-ATR della polvere della superficie del provino C. Si può notare il picco della lepidocrocite a 1020 cm^{-1} , molto netto e scevro da fosfati che apparirebbero nell'intorno sinistro vicino. In questo caso si distingue chiaramente il picco della goethite a 890 cm^{-1} , anche se resta piuttosto largo. Completamente assenti i segnali attorno a 1500 , e tra 2920 e 2850 cm^{-1} provenienti dai legami C=O e dall'allungamento/accorciamento dei legami O-H dell'atmosfera. In questo caso l'alone tra 2750 e 3400 cm^{-1} sembra però avere un punto di massimo relativo sui 3100 cm^{-1} invece che a 2900 cm^{-1} .

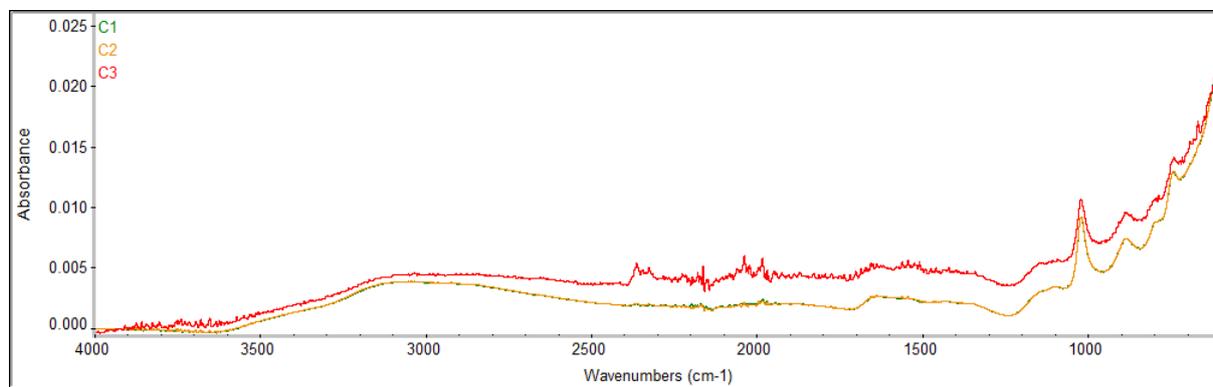


Figura3.15: spettro FTIR-ATR della superficie del campione C

Il provino D è stato di difficile interpretazione, tant'è vero che sono state effettuate quattro prove: due con la polvere pressata e due con la polvere non pressata. In **figura3.16** il grafico FTIR-ATR della polvere della superficie del provino D. Si può notare il picco della lepidocrocite a 1020 cm^{-1} , molto debole. Completamente assente il picco della goethite a 890 cm^{-1}

cm⁻¹, come del resto sul provino B. Anche i picchi intorno tra 2920 e 2850 cm⁻¹ dei legami C=O e dei legami O-H sembrano assenti, quelli attorno a 1500 scarsi .

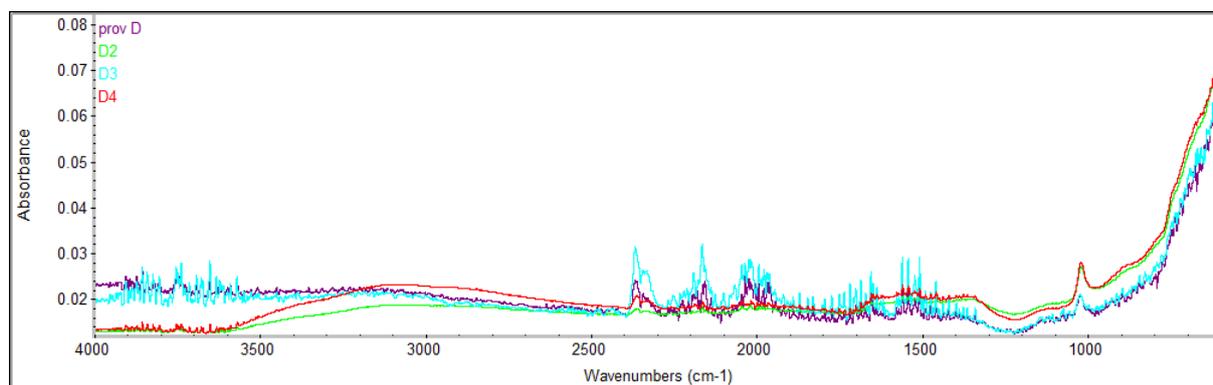


Figura3.16: spettro FTIR-ATR della superficie del campione D

Il provino E, risultando il più promettente di tutti nelle analisi al microscopio metallografico, è stato analizzato profondamente: si sono divise le polveri della superficie e del bulk. Sei prove sono state effettuate sulle polveri della superficie. Appaiono in maniera netta e chiara i vari picchi della lepidocrocite: 1020 e 740 cm⁻¹, e della goethite, 890 e 795cm⁻¹, più bassi. Assenti completamente i picchi dati dall'idratazione delle polveri e dai legami C=O. Si distingue un alone tra i 2750 3 i 3400 cm⁻¹, forse legato alla feroxihyte.

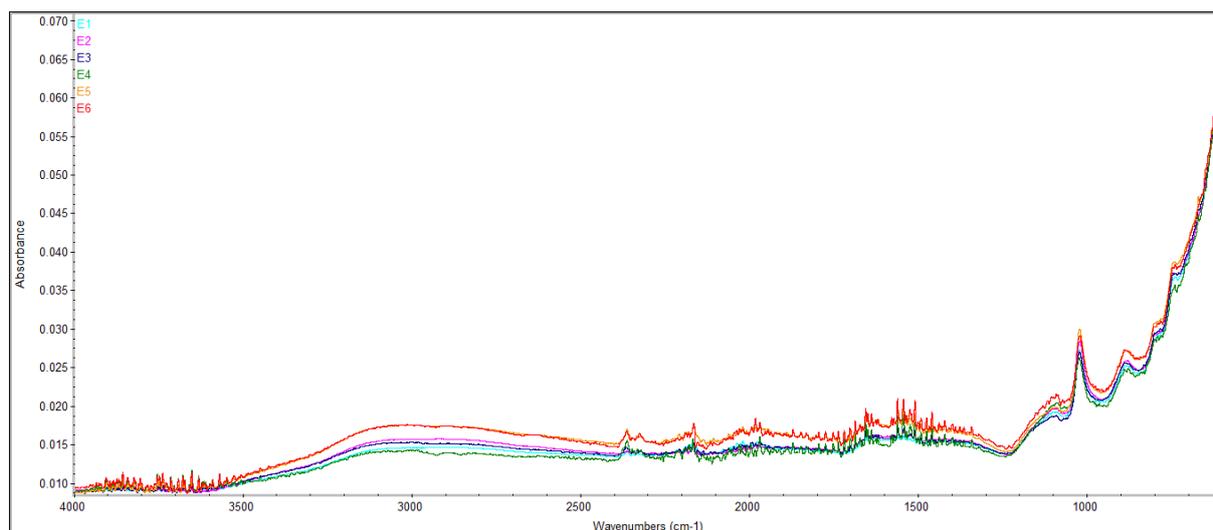


Figura3.17: spettro FTIR-ATR della superficie del campione E

Lo spettro del substrato ha mostrato delle sorprese. E' chiaro come i picchi nelle regioni attorno a 2920 e 2850 cm⁻¹ e anche 1500, provenienti dai legami C=O e dall'allungamento/accorciamento dei legami O±H quando presenti nell'atmosfera, siano nettamente predominanti su qualunque altro segnale. Nessun picco di lepidocrocite o goethite, e non è presente neanche l'alone tra 2750 e 3400 attribuibile alla feroxihyte

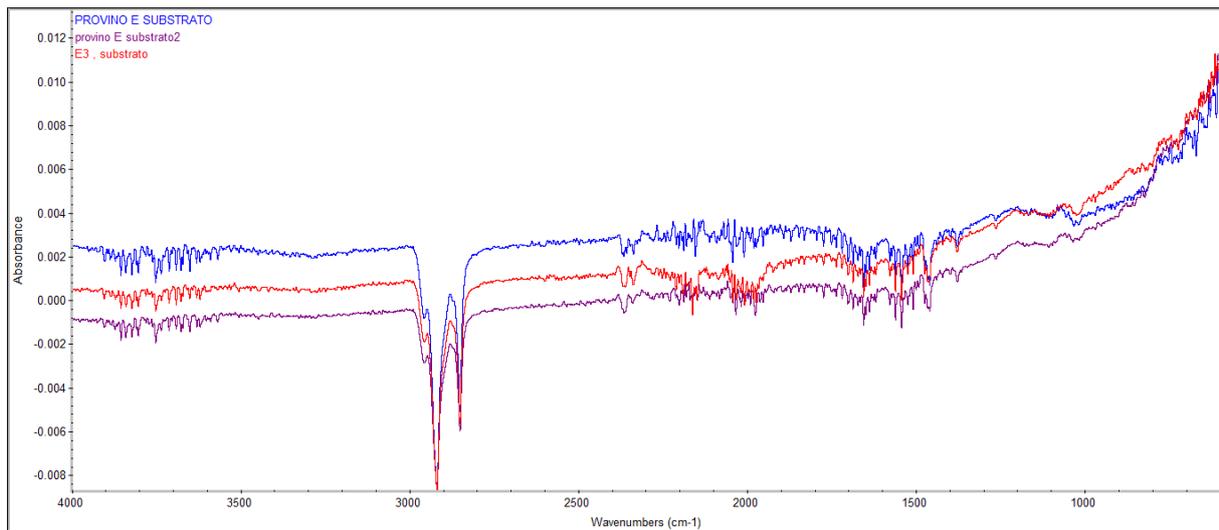


Figura3.18: spettro FTIR-ATR del substrato del campione E

3.3 Microscopia elettronica a scansione FE-SEM

I campioni analizzati tramite microscopio a scansione elettronica sono stati quelli apparsi più promettenti all'analisi metallografica. Cioè quelli di maggior interesse: E,D,C per la qualità degli strati dei prodotti di corrosione e la superficie B del provino A, la superficie attaccata più aggressivamente di tutte, per curiosità accademica. Nell'analizzare la superficie B del provino A si è giunti alla conclusione che lo strato dei prodotti di corrosione risulta estremamente frastagliato e criccato parallelamente alla superficie, **figura3.19**. Sono state anche notate delle linee bianche orientate parallelamente alla superficie.

Osservazioni ad alti ingrandimenti, **figura3.20** e **figura3.21**, sono state condotte per comprendere meglio la natura di queste interfacce. Il candore della linea bianca visibile, ingrandendo, è stato possibile notare come provenisse dalla particolare inclinazione di un lato di una formazione lineare di maghemite o magnetite. In effetti come fase è risultata molto diversa dal resto, simile ad un intreccio di spaghetti pressati dentro tante scatole messe in linea. È difficile far risalire una formazione particolare come questa a qualcosa di diverso da ossidi, idrossidi o ossi-idrossidi ferrosi con struttura di tipo spinello. Si può anche notare come tale oggetto o fase sembri sporgersi fuori dalla superficie e quindi debbasi considerare come più duro e resistente all'abrasione delle fasi circostanti. Se accettiamo queste ipotesi possiamo ipotizzare che si tratti di magnetite Fe_3O_4 o maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Spesso, come indicato in letteratura [1][3][2][16], le due fasi sono presenti negli acciai Corten, ma solo talvolta, all'interno dello strato di corrosione e in piccoli cluster sparsi. In questo caso il trattamento subito dall'oggetto sembra aver localizzato tali fasi all'interfaccia metallo-ossido e di aver comunque aver creato le condizioni per portare la formazione di tale fase in una zona ben precisa e lineare. Questa fase non era stata rivelata alle analisi dello FTIR-ATR.

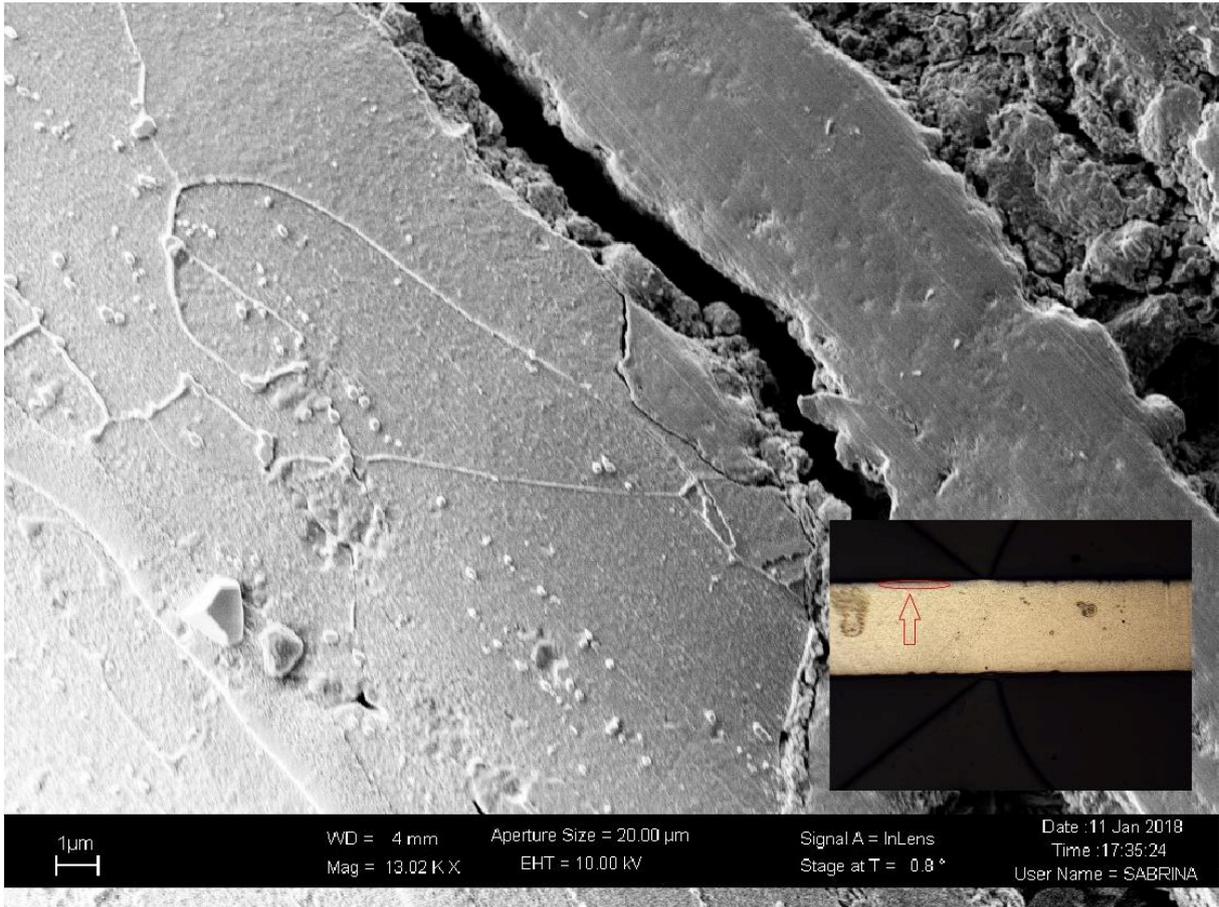


Figura3.19: ingrandimento della superficie B sulla sezione del provino A, la più aggredita. Notare la spaccatura a destra e la riga bianca in basso a sinistra. Ingrandimenti di queste due zone sono presenti nella **figura3.20** e **figura3.21**. In basso a destra la posizione dove si è effettuato l'ingrandimento.

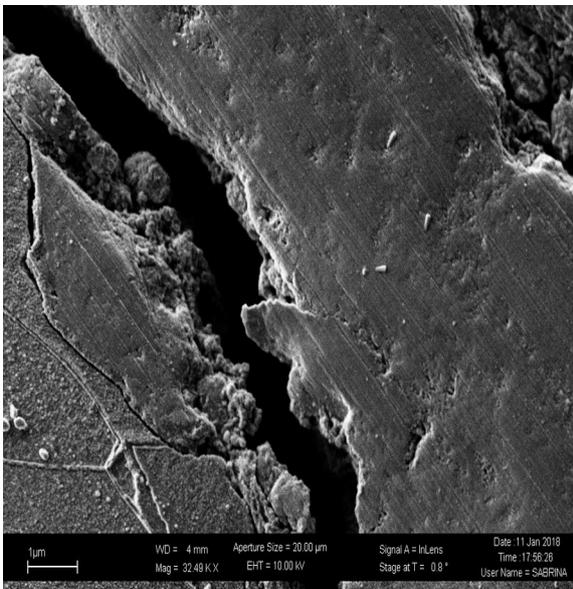


Figura3.20: ingrandimento della cricca visibile nella **figura3.19**

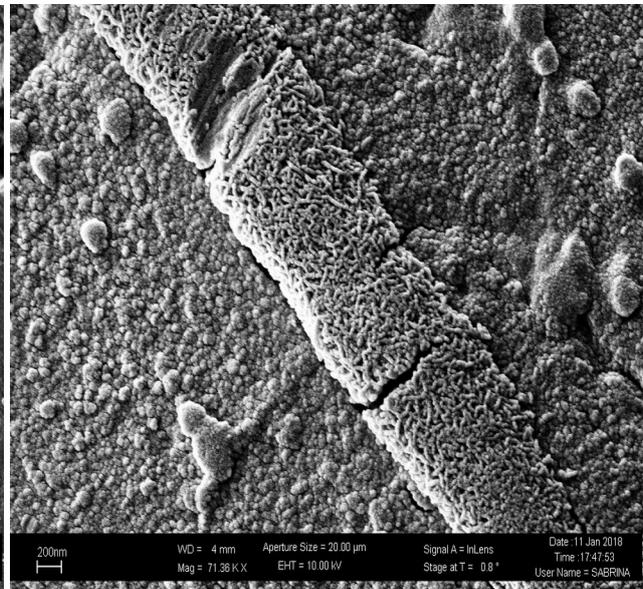


Figura3.21: ingrandimento della linea bianca visibile nella **figura3.19**, magnetite o maghemite.

Dalle analisi al FE-SEM è stato anche possibile stimare con precisione lo spessore degli strati di prodotti di corrosione sul provino C, **figura3.22**. Tra i 30 e i 35 μm . Le analisi al SEM ci hanno quindi permesso di restringere l'intorno.

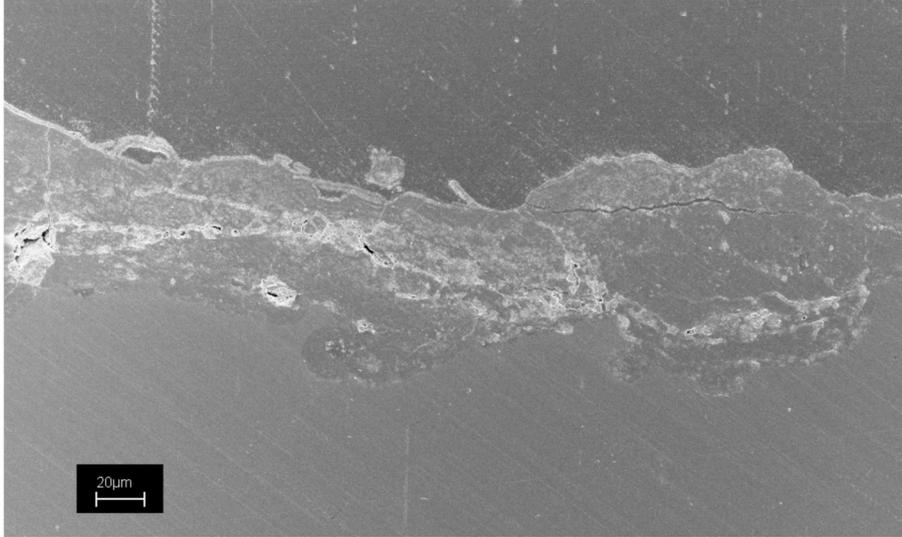


Figura3.22: Sezione del campione C, sopra il polimero e sotto il metallo. Al centro i prodotti di corrosione.

Osservando attentamente l'immagine si può osservare come la parte superiore dello strato di prodotti di corrosione sia più incoerente, chiaro, a tratti criccato, mentre la parte sottostante sia in parte più compatta e con un colore tendenzialmente più scuro. Si è deciso di ingrandire la cricca più evidente, **figura3.23**.

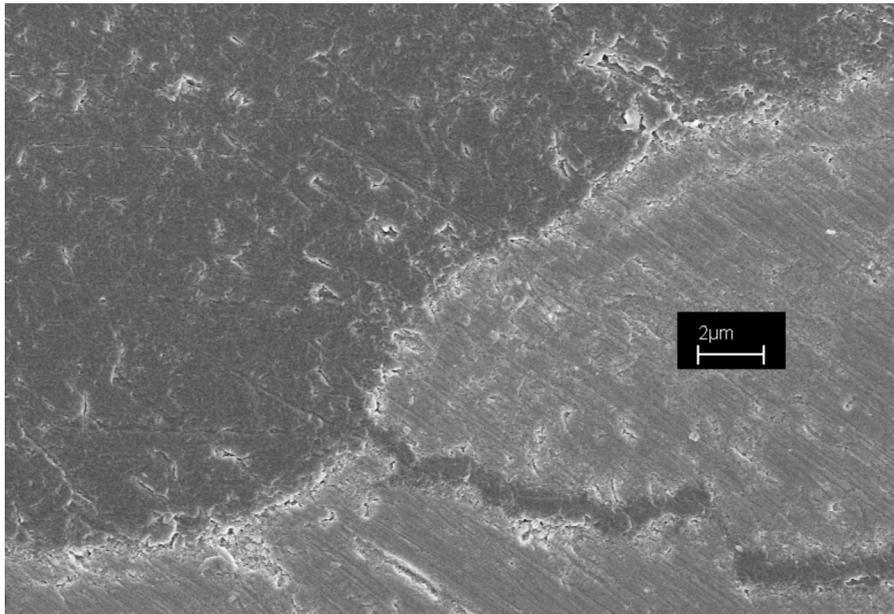


Figura3.23: ingrandimento di una cricca nello strato di prodotti di corrosione del provino C.

Il provino D ha rivelato uno strato di prodotti di corrosione con uno spessore medio più ristretto: **figura3.24** e **figura3.25**. 15-20 μm .

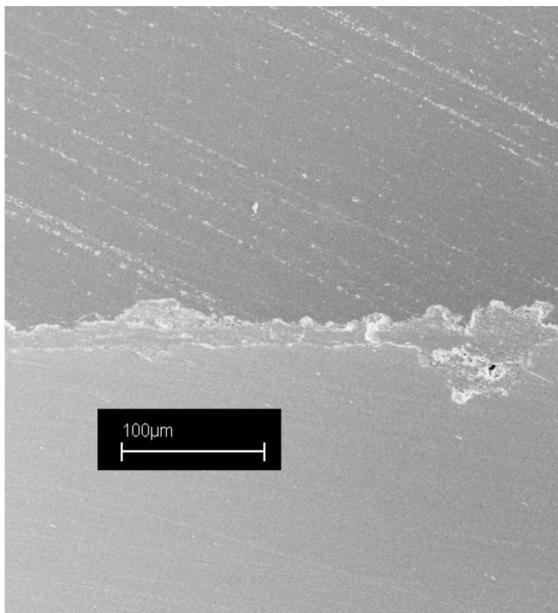


Figura3.24: osservazione al SEM del campione D. sopra il polimero, sotto il metallo. Al centro lo strato dei prodotti di corrosione

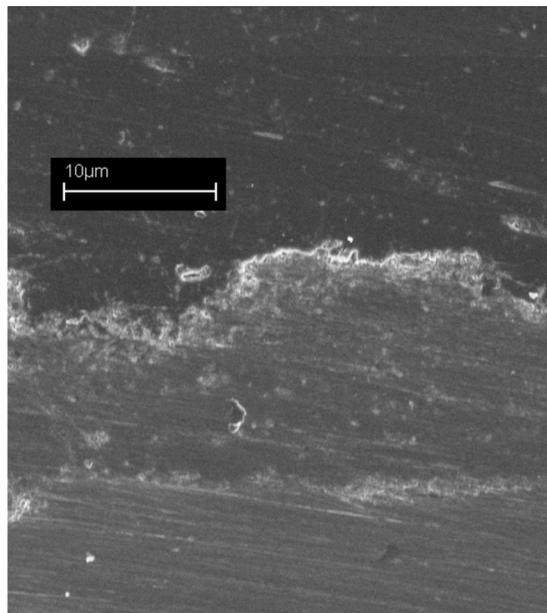


Figura3.25: osservazione al SEM del campione D, notare lo strato dei prodotti di corrosione, spesso circa 15-20 μm .

È stato possibile osservare più nel dettaglio il difetto visibile al centro della **figura3.24**. Si è trattato di una fessura passante – **figura3.26**– che ha portato la parte sottostante metallica ad entrare in contatto con gli agenti aggressivi. Tale contatto ha generato uno strato di prodotti di corrosione localmente più spesso. Quasi il doppio: 40 μm . E anche molto poco compatto, come visibile in **figura3.27**. Se si osservi bene la **figura3.26**: con ogni probabilità questo spessore maggiore, come anche la fessurazione in profondità del campione, sono state causate dal permanere di una goccia di deox-extra per lungo tempo sulla superficie.

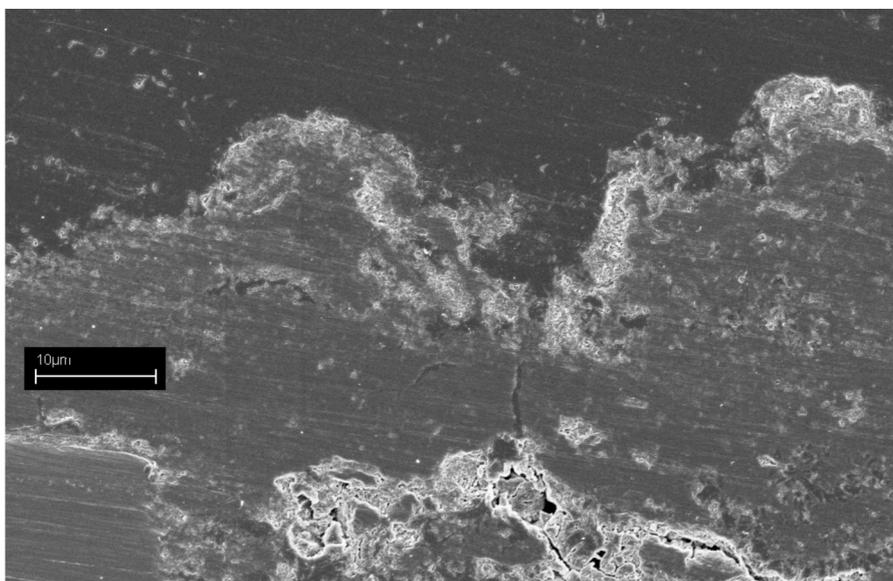


Figura3.26: effetti del permanere dell'agente aggressivo per lungo tempo sulla superficie; formazione di un canale dall'esterno verso il cuore del materiale, la formazione in profondità di prodotti di corrosione porosi e incoerenti

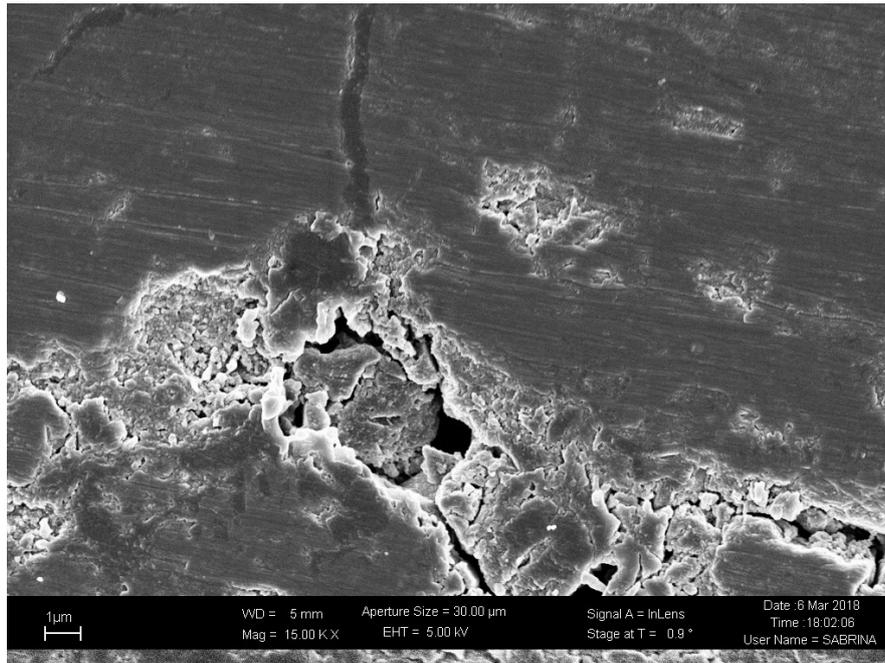


Figura3.27: prodotti di corrosione allo sbocco interno della fessura;
prodotti di corrosione porosi e incoerenti con il metallo

Il campione E, infine, è stato il provino maggiormente osservato tramite SEM. Esso, infatti, ci ha permesso di individuare una configurazione degli strati dei prodotti di corrosione molto simile a quella di provini invecchiati naturalmente, **figura3.28**. Infatti, a parte occasionali difetti come quello in centro all'immagine, che è stato preso come riferimento, lo strato è apparso piuttosto omogeneo e profondo; e non solo.

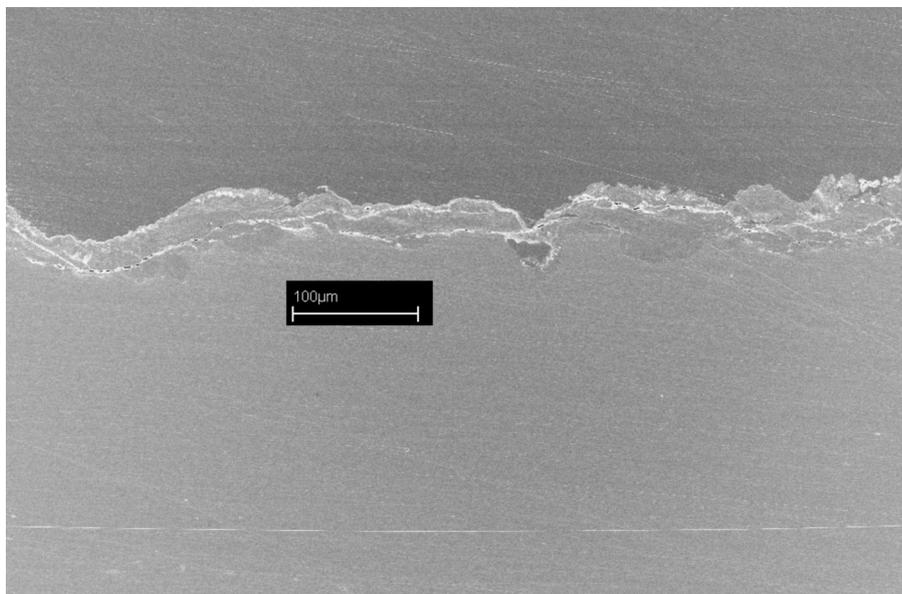


Figura3.28: sezione del provino E. Sopra la resina, sotto il metallo; al centro lo strato di prodotti di corrosione

Come visibile nell'ingrandimento in **figura3.29**, lo strato dei prodotti di corrosione tende ad una doppia natura: uno strato più esterno poroso e continuo ed un altro, sottostante e quasi perfettamente continuo. Lo strato sottostante è risultato , salvo rari difetti, denso e coerente con il metallo.

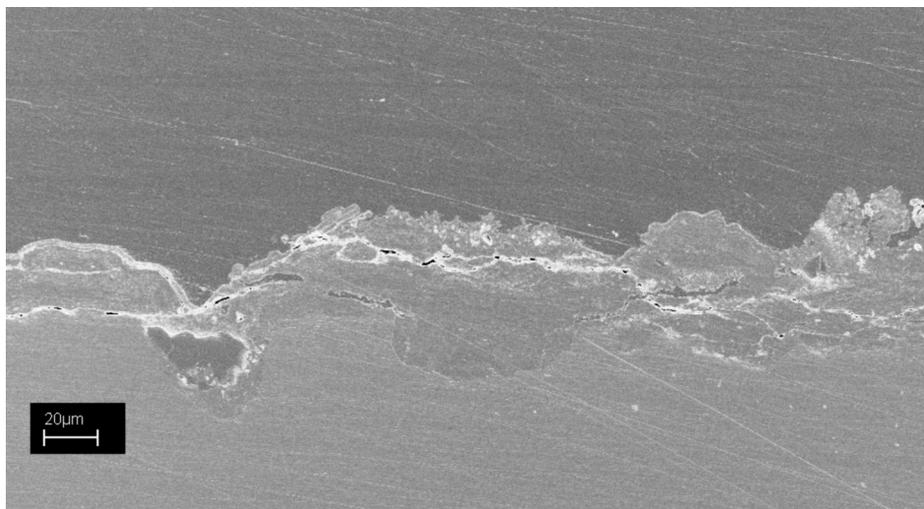


Figura3.29: Sezione del provino E vista al SEM. Notare la colorazione doppia dello strato di prodotti di corrosione.

Il substrato dei prodotti di corrosione non è risultato perfettamente continuo, ma ciò risulta in linea con le osservazioni tratte dalla letteratura su campioni invecchiati naturalmente [16]; in particolare, lo strato di prodotti di corrosione ottenuto è comparabile con quello di un provino invecchiato per due anni in ambiente marino,[16] con la fondamentale differenza che le analisi ATR-FTIR non hanno evidenziato la presenza di akaganeite e che quindi lo strato è sia spesso che efficace nel proteggere il metallo. Un confronto diretto è offerto nel confronto tra **figura3.33** e **figura3.34** , rispettivamente il campione in esame e il campione tratto da[16].

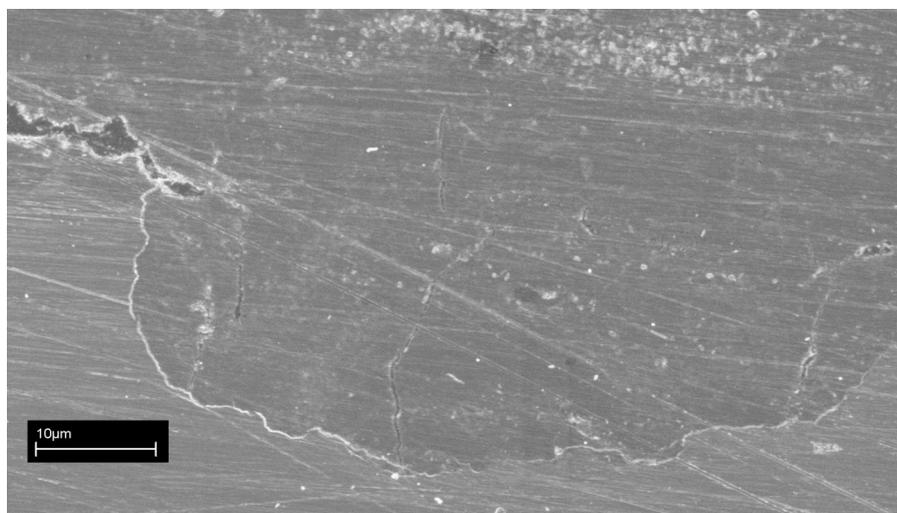


Figura3.30: ingrandimento della sezione del provino E, notare come la parte dello strato di prodotti di corrosione più vicina al metallo risulti più densa e coerente

In **figura3.31** il punto scelto e i risultati dell'analisi semiquantitativa EDS. In **figura3.32** i risultati i quali, per via dei limiti dello strumento, non risultano significativi.

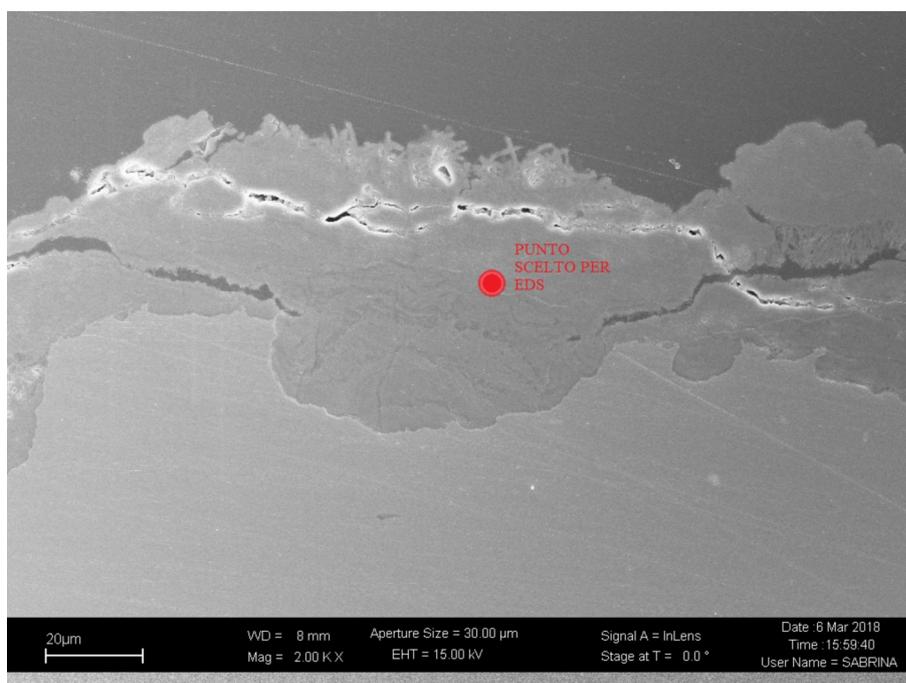


Figura3.31: indicazione del punto scelto per effettuare l'analisi EDS

Tabella3.1: risultati delle analisi EDS

Elemento	% in peso	% di atomi
C	3,94	15,94
Cr	6,09	5,70
Fe	89,97	78,35
Totale	100%	/

Con la **figura3.33** e la **figura3.34** si consiglia di fare un confronto; la prima è stata ottenuta dalla sezione del provino E, la seconda proviene da fonti di letteratura [2]. Si noti come, a parte l'akaganeite evidenziata in bianco nella figura3.34, le due immagini siano pienamente comparabili.

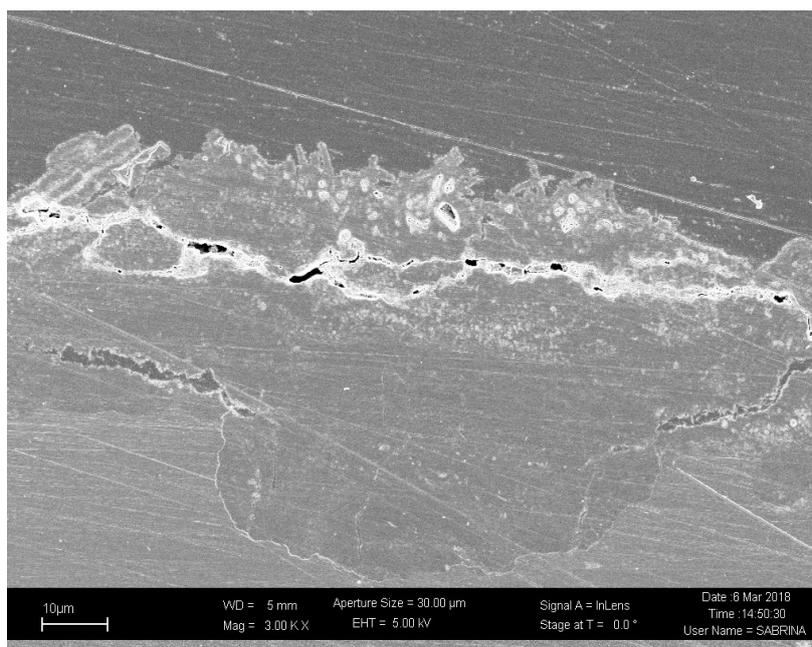


Figura3.33: sezione del campione E. Si invita a confrontare l'immagine con la **figura3.32**, tratta da letteratura, [16] .

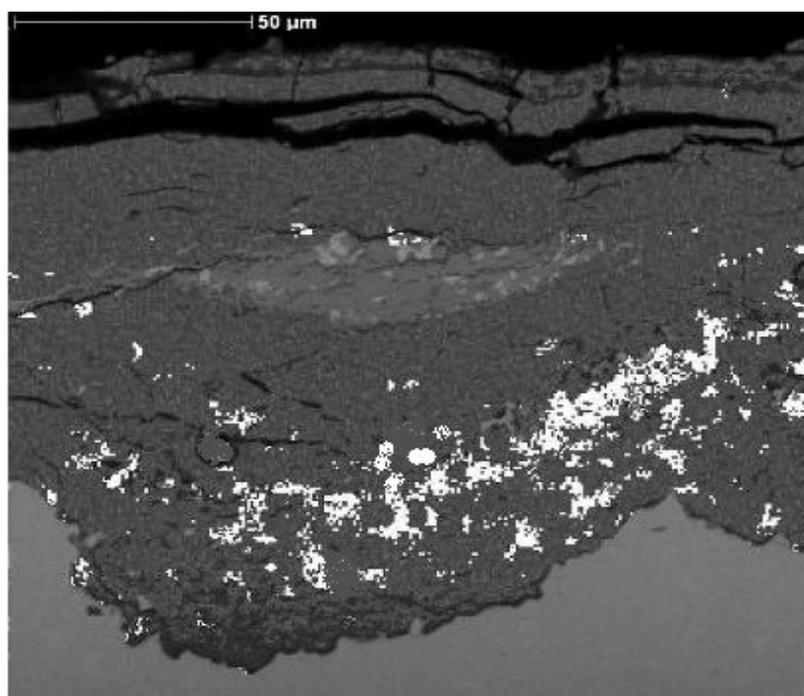


Figura3.34: immagine SEM tratta da letteratura, in bianco l'akaganeite [16], non presente sul provino in esame.

Risultano comparabili anche le strutture visibili a più alti ingrandimenti. In **figura3.35** un'immagine dello strato più esterno dei prodotti di corrosione del provino E: si possono osservare strutture dalla forma affusolata o più sferiche. Le due conformazioni differenti possono essere fatte risalire a due forme allotropiche differenti dell'ossidrossido di ferro

FeOOH: soprattutto goethite ma anche lepidocrocite, come confermato dalle analisi ATR-FTIR. E' evidente come sulla superficie sia molto più visibile la goethite rispetto alla lepidocrocite. In **figura3.36** confronto con goethite riscontrata su corten [41] e in **figura3.37** con lepidocrocite, stessa fonte[41].

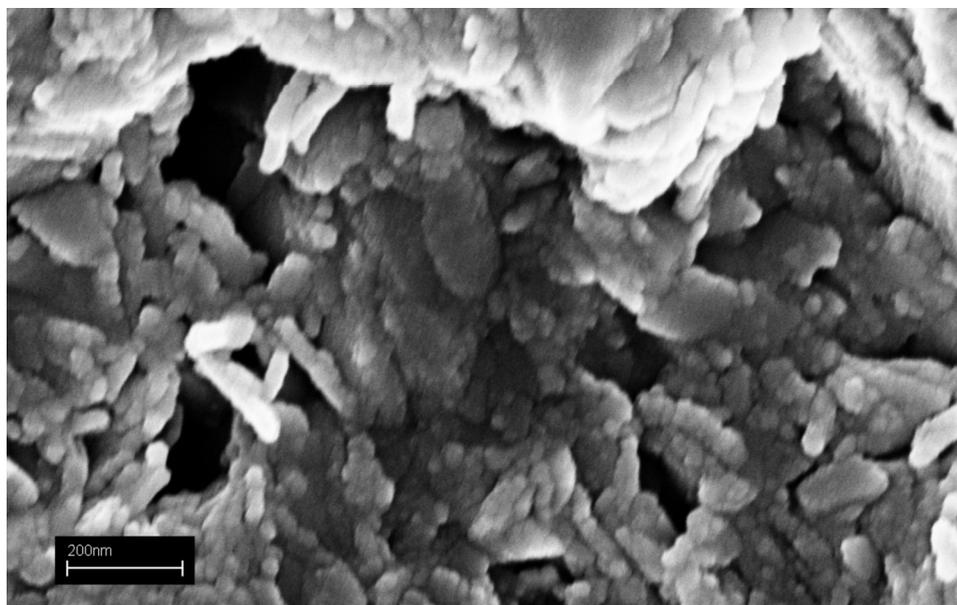


Figura3.35: prodotti di corrosione dello strato più esterno: notare la presenza di strutture affusolate e più tondeggianti.

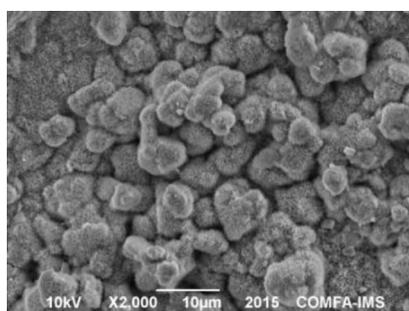


Figura3.36: goethite sulla superficie di acciaio corten, notare la struttura tondeggiate [41].

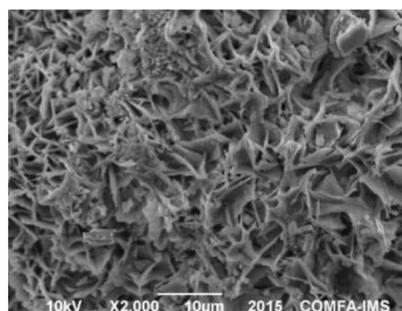


Figura3.37: lepidocrocite sulla superficie di acciaio corten, notare la struttura porosa di tipo floreale [41].

Si è potuto notare come la configurazione a doppio strato, esterno ed interno, dei prodotti di corrosione, fosse distribuita su tutta la superficie del provino E. Dalla **figura3.38** , con un difetto preso al centro come riferimento, un'altra immagine del fenomeno. Possiamo comparare il risultato degli strati dei prodotti di corrosione ottenuti con quelli di un acciaio

corten invecchiato naturalmente per due anni. Per quantificare il fenomeno si ricorrerà successivamente a misure di impedenza elettrochimica.

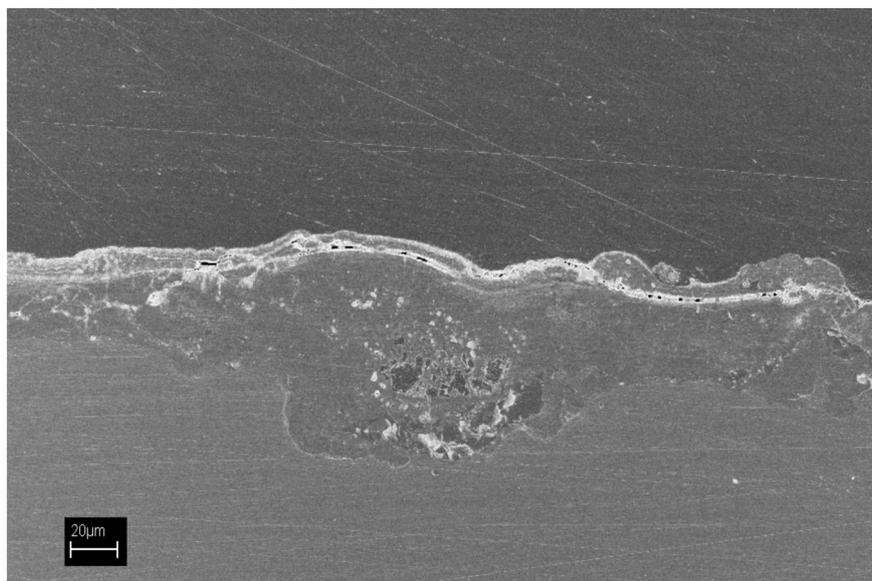


Figura3.38: notare la differenza tra la colorazione chiara della parte di superficie più esterna (superiore) dello strato dei prodotti di corrosione, ed il colore più scuro - anche rispetto al metallo - della parte inferiore. Al centro dell'immagine un difetto, preso come riferimento.

Ingrandendo il difetto al centro dell'immagine, preso come riferimento, si è potuto osservare come si trattasse di una porosità del substrato, **figura3.39**. La struttura si è rivelata un unicum, un caso isolato e fortuito.

In **figura3.40** si è invece ingrandito parte della parte più superficiale dello strato di prodotti di corrosione del provino. È visibile in **figura3.38**. L'osservazione ha rivelato la presenza di cricche parallele alla superficie e all'individuazione di una fase bianca, magnetite o magnemite, lungo molte di esse. Probabilmente il maggior volume a disposizione ha

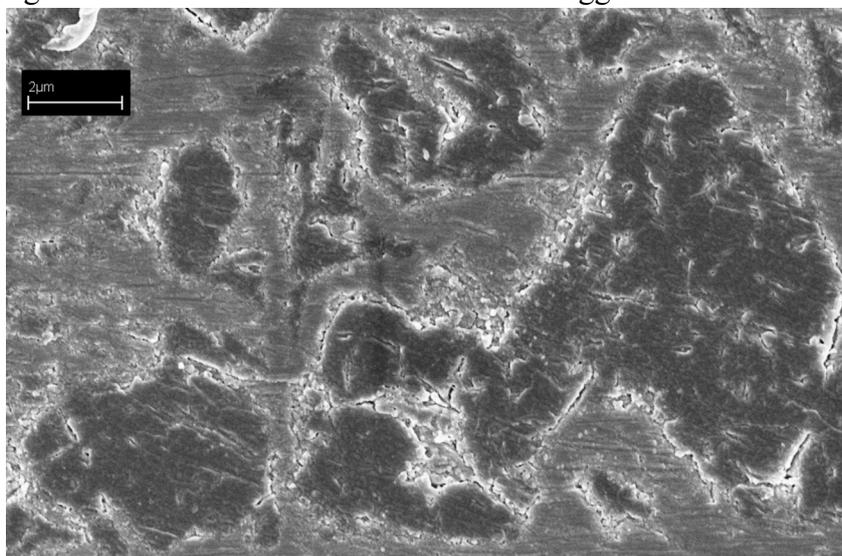


Figura3.39: porosità del substrato dello strato di prodotti di corrosione. Sezione del provino E.

permesso ai prodotti di corrosione di riarrangiarsi in strutture più stabili ma anche più voluminose, come la magnetite e la maghemite.

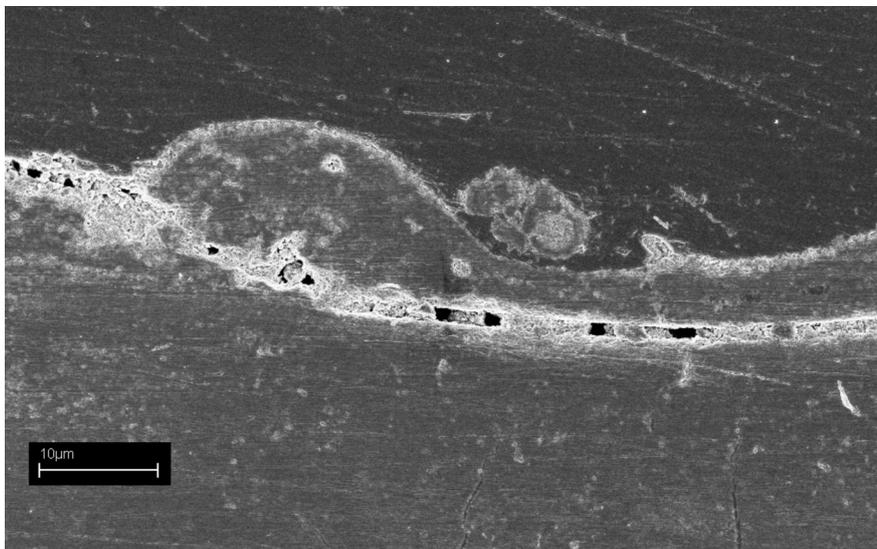


Figura3.40: provino E, cricca parallela alla superficie nello strato più superficiale del campione. Il candore è dato dalla magnetite o dalla maghemite conseguentemente originatesi.

3.4 Spettroscopia d'impedenza elettrochimica

Il provino A aveva subito due trattamenti d'invecchiamento diversi tra i lati A e B. A possiede uno spessore dello strato corrosivo di circa $40\mu\text{m}$, che si è riflette sulle misure d'impedenza con un valore di Z molto maggiore rispetto al lato B, intorno a $3 \cdot 10^3$. Come visibile in **figura3.39**. Le analisi FTIR-ATR avevano rivelato per questo lato del provino una quantità relativa di lepidocrocite molto superiore alla media, e soprattutto molto superiore al tenore di goethite. Ciò poteva suggerire una non piena attendibilità della capacità autoprotettiva del materiale, per cui si è fatto affidamento anche su altri dati. Che non sono stati incoraggianti. In effetti, si può osservare come il valore sia calato drasticamente al valore minimo dopo il passare di appena un'ora.

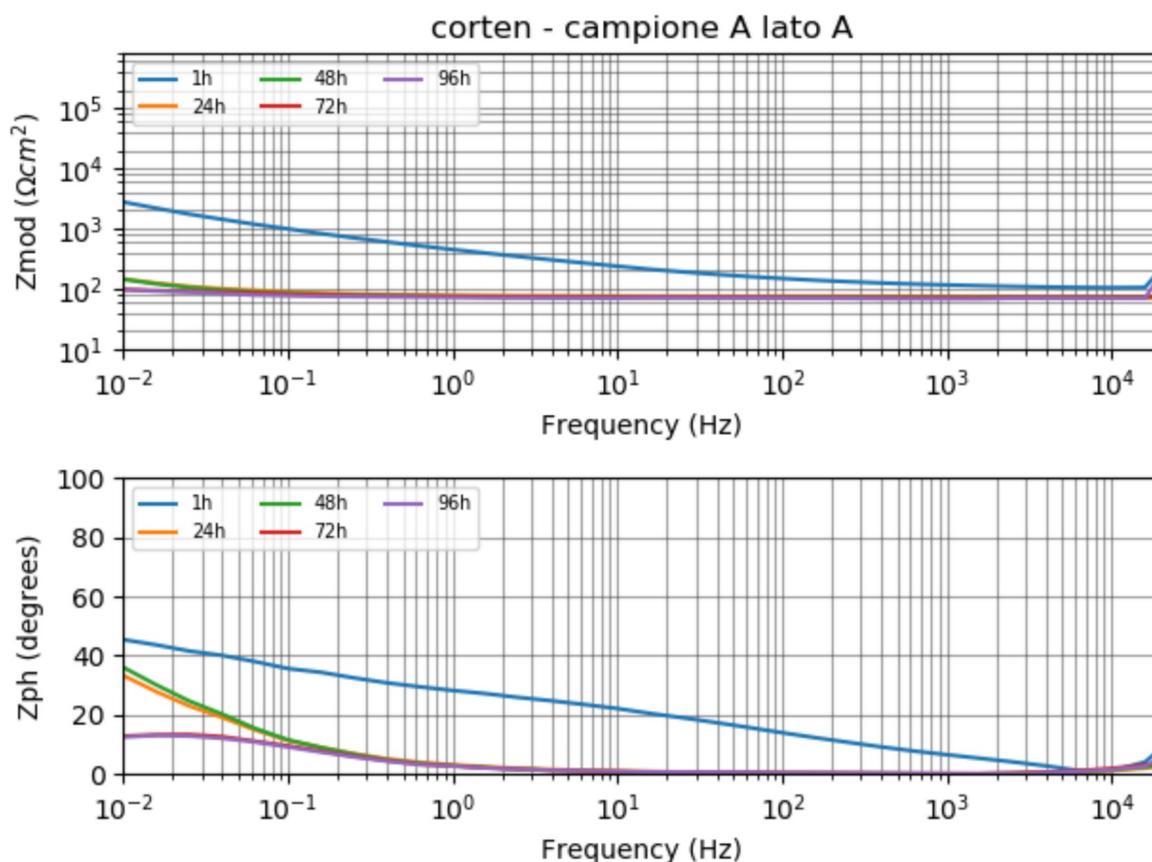


Figura3.35: spettri di impedenza del provino A, lato A

Il lato B del provino A, invece, è stato quello più aggredito chimicamente durante il processo d'invecchiamento. Lo spessore dello strato di corrosione è estremamente ridotto, ha meno di $10\mu\text{m}$. Persino al SEM è stato difficile da quantificare, essendo eccessivamente frastagliato. E

del resto i picchi FTIR-ATR hanno evidenziato tenori di lepidocrocite e goethite particolarmente bassi. Le analisi SEM avevano evidenziato la presenza di maghemite. Tutti questi fattori si riflettono anche sul valore della sua impedenza, estremamente basso fin dall'inizio, come visibile nella **figura3.36**. Il lato B del provino A rappresenta il limite inferiore sia di tutti gli spessori misurati che dei valori delle misure EIS effettuate: $2 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$. Si è addirittura notato un leggero miglioramento della resistenza alla corrosione in ambiente acquoso nel tempo, che però nulla ha a che fare con le proprietà per cui il corten è stato studiato né con il fine ultimo della presente.

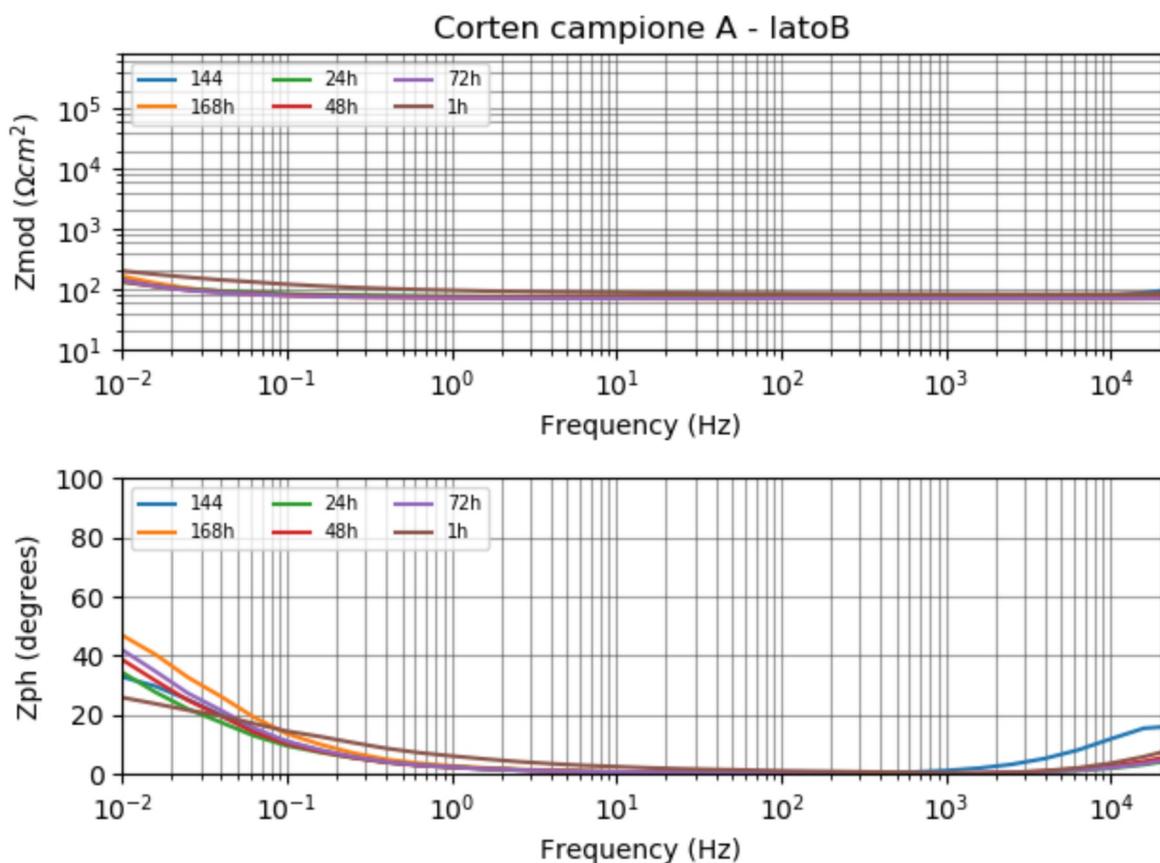


Figura3.36: spettri di impedenza sul lato più chimicamente attaccato del provino A, notare il valore estremamente ridotto.

Il provino B ha rappresentato un peggioramento rispetto ai campioni precedenti: le analisi FTIR-ATR avevano provato la presenza di lepidocrocite ma non di goethite. Ciò significava che con ogni probabilità il tenore di goethite era tale da inficiare la densità dello strato di prodotti di corrosione e quindi la sua capacità protettiva. Ciò non ha certamente influito in maniera positiva sulle proprietà di resistenza a corrosione del provino: la lepidocrocite porta a maggiori densità degli strati di prodotti di corrosione solo quando è dispersa all'interno di altre fasi, se invece non è dispersa o ce n'è troppa, in percentuale, dà origine a microcavità

come in **figura3.35**. Ciò significa che qualunque sia il risultato delle analisi EIS, esso non sarà in linea con le capacità autoprotettive dell'acciaio corten; quel $4 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$ non implica una effettiva protezione del materiale allo stato metallico. Del resto la lepidocrocite alza egregiamente il valore dell'impedenza. Pertanto le prove d'impedenza elettrochimica non sono state considerate valide. Si ricordi che il provino B, con il D, aveva subito un solo trattamento d'gressione chimica. Non essendo il tenore di goethite accettabile in nessuno dei due rispetto a quello molto alto della lepidocrocite, entrambe non sono state considerate valide. Dalle analisi al microscopio metallografico si è notato uno spessore dello strato dei prodotti di corrosione piuttosto ridotto, di $15 \mu\text{m}$, che si è riflettuto sul valore piuttosto basso dell'impedenza, **figura3.37** : $4 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$.

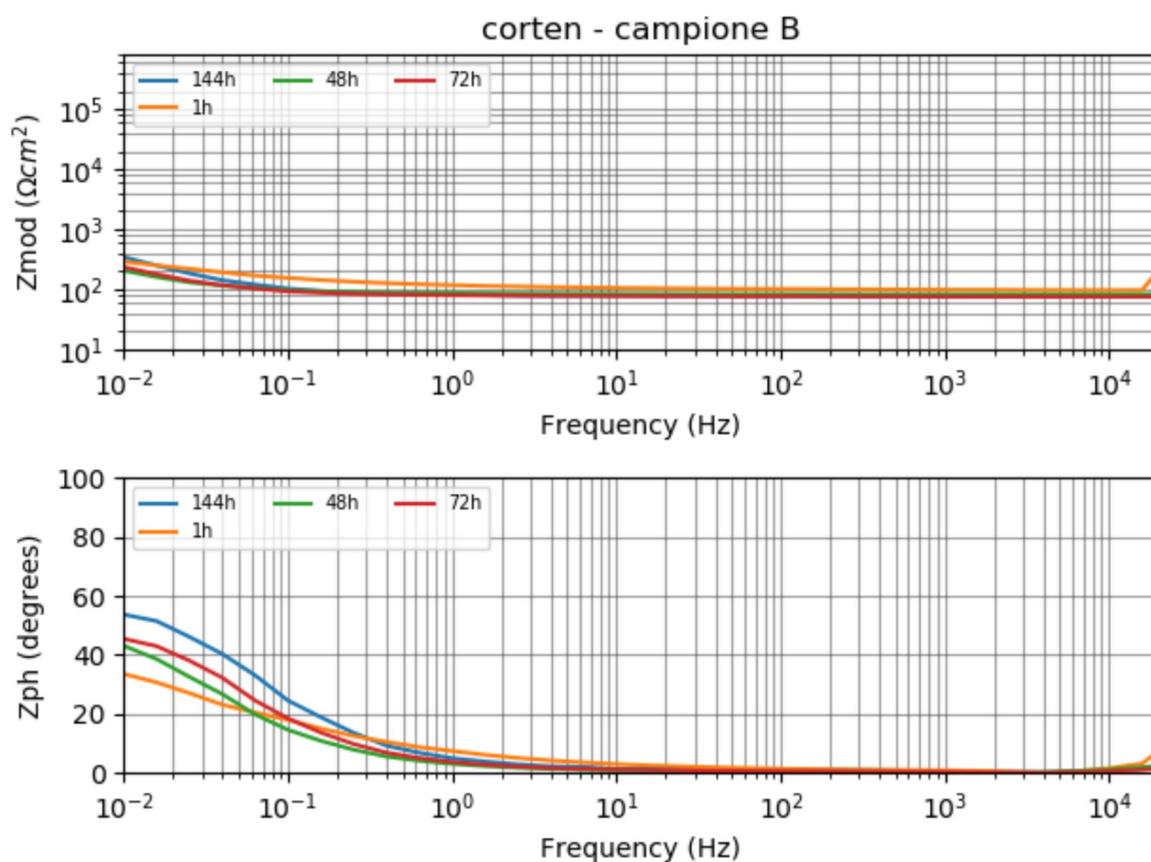


Figura3.37: spettri di impedenza sul campione B.

Il provino C presentava invece uno spessore dello strato corroso di circa $30\text{-}35\mu\text{m}$, ciò ha implicato un valore dell'impedenza intorno a $6 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$. La spettroscopia è visibile in **Figura3.38**. La prova si è potuta considerare valida per via dei tenori di goethite e lepidocrocite accettabili, per l'assenza di akaganeite e la presenza – quantomeno parziale- di un doppio strato di prodotti di corrosione. Le prime tre delle conferme appena esposte sono pervenute grazie ad analisi FTIR-ATR e l'ultima sia dalle osservazioni al microscopio ottico

metallografico che al SEM. Il valore riscontrato è sceso comunque molto velocemente con il passare delle ore, probabilmente per lo strato di prodotti di corrosione ancora piuttosto sottile.

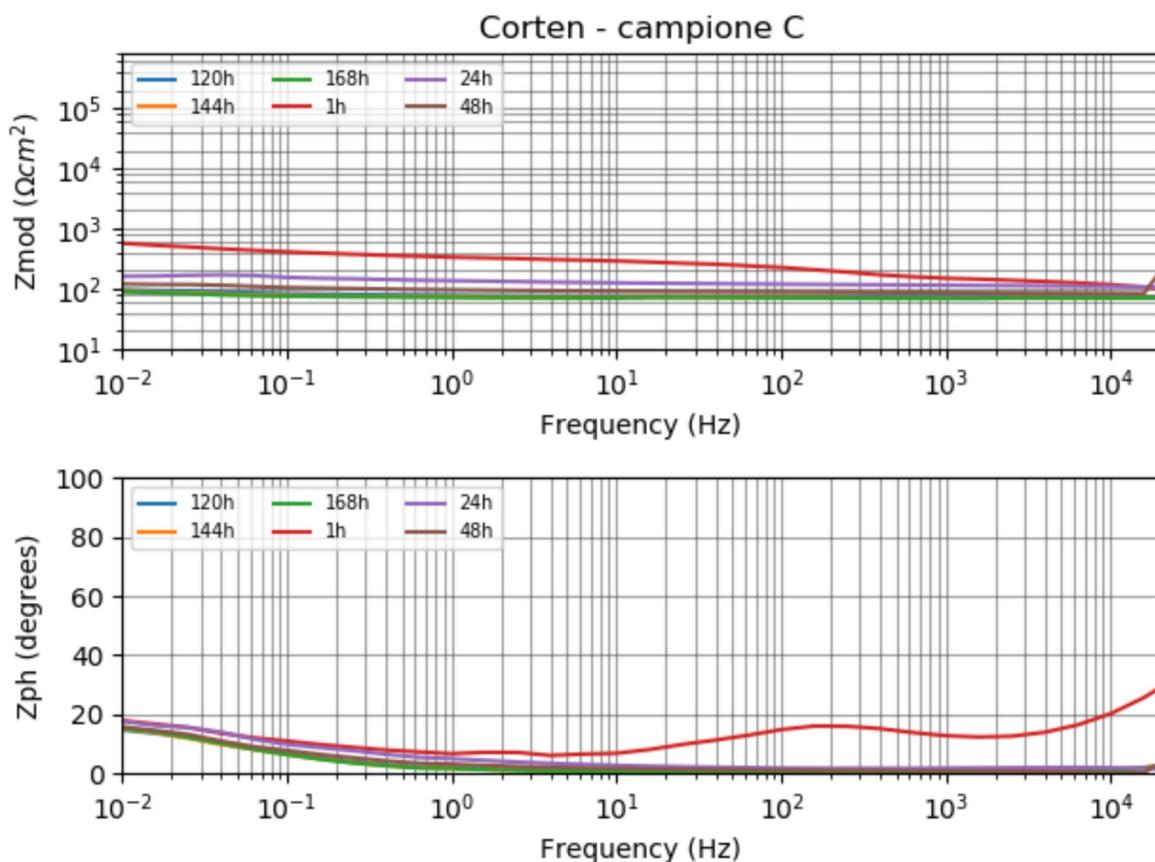


Figura3.38: spettri di impedenza sul campione C.

Il provino D è stato, lo ricorderete, il più complesso da interpretare attraverso le analisi FTIR-ATR. Il picco della lepidocrocite appariva basso, ma quello della goethite era perfettamente inesistente. Ciò implicava un rapporto goethite/lepidocrocite ambiguo, in teoria la prova è stata invalidata come quella del provino B, che aveva subito lo stesso trattamento. In realtà, proprio per queste caratteristiche così simili, si è potuto comprendere come effettuare oppure no il lavaggio in acqua distillata cambiasse solo e in minima parte l'aspetto e non le proprietà della superficie dei materiali. Quantomeno, grazie allo FTIR-ATR, si è giunti a comprendere che in ogni variante del trattamento d'invecchiamento applicato l'akaganeite risultava perfettamente assente. I risultati della misura si possono osservare in **figura3.39**, sono molto bassi, $6 \cdot 10^2 \Omega cm^2$.

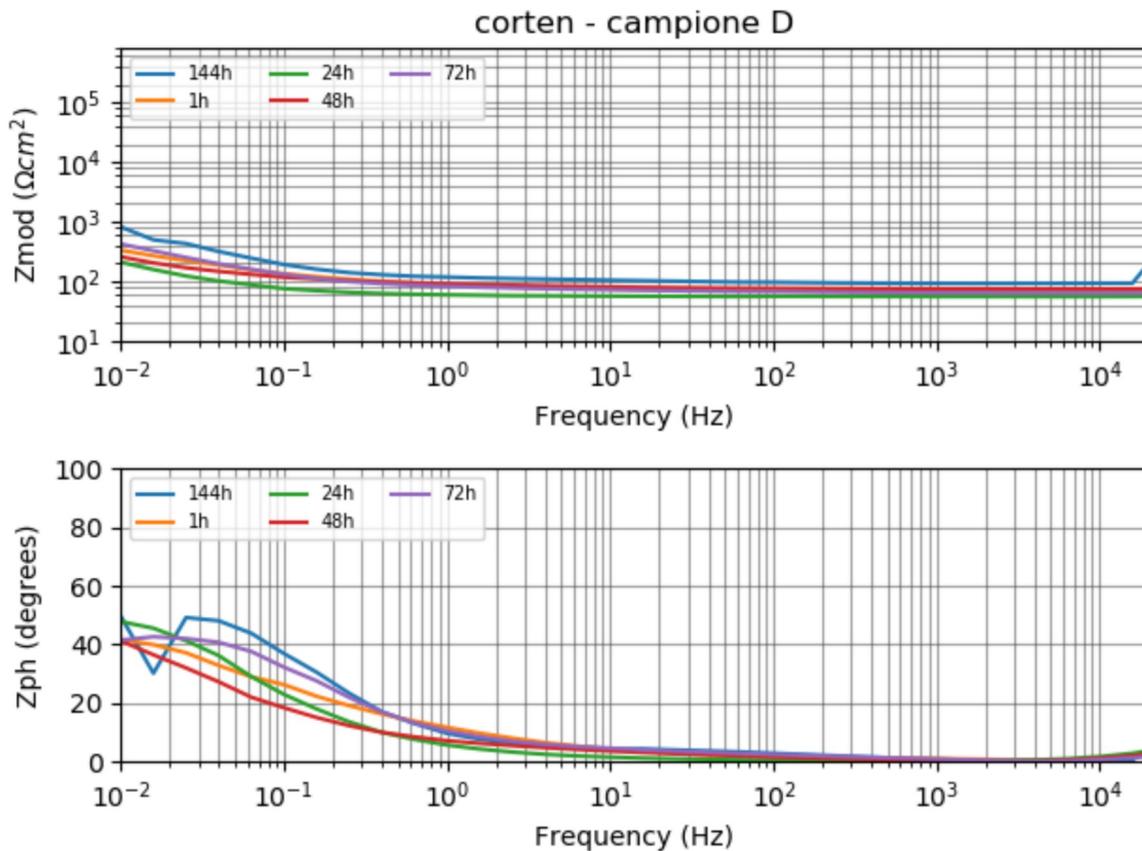


Figura3.39: spettri di EIS svolte sul campione D

Il provino E ha presentato uno spessore dello strato dei prodotti di corrosione tra i 20 e i 50 μm . Si è anche dimostrato il più simile ad un provino invecchiato naturalmente per compattezza, densità e per la struttura a doppio strato superficiale dei prodotti di corrosione. Questo aspetto è stato analizzato a fondo e sotto molte sfaccettature tramite microscopia elettronica a scansione SEM. Anche il rapporto goethite/lepidocrocite e l'assenza di akaganeite, misurate con l'analisi ai raggi infrarossi FTIR-ATR, rendevano la prova EIS perfettamente valida. Tutto ciò si è riflesso su una misura d'impedenza con valore relativamente alto, intorno a ben $4 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}^2$, come mostrato in **figura3.40**. L'analisi ha anche mostrato un certo persistere di un alto valore d'impedenza nel tempo, provando così anche una inaspettata resistenza alla permanenza in ambiente acquoso del provino. Questa osservazione, su tutte, è quella che ha sancito definitivamente la scelta del sistema di invecchiamento del provino E per la fabbricazione dell'intera macchina di Leonardo da Vinci.

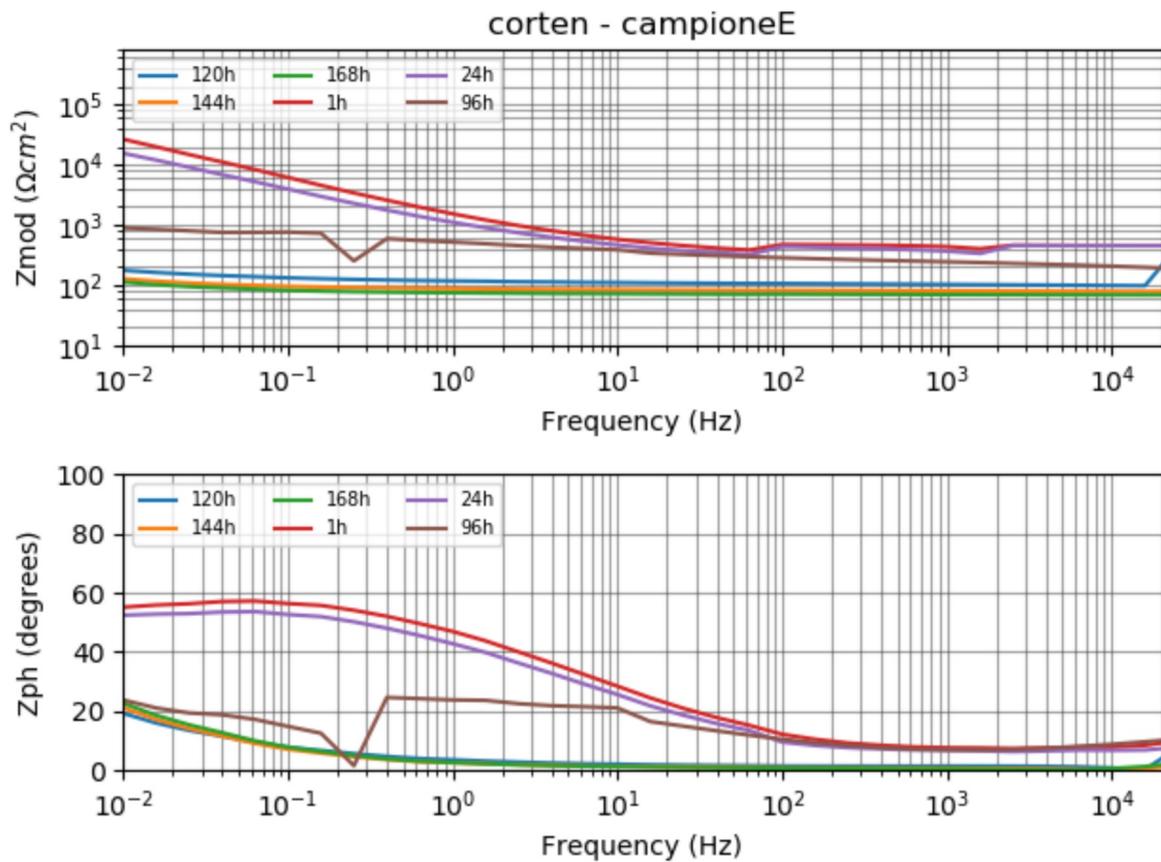


Figura3.40: spettri di impedenza sul campione E. Notare il valore d'impedenza particolarmente alto ed il suo disendere lento nel tempo

Ovviamente, mano a mano che i provini permanevano all'interno della soluzione, perdevano la loro capacità autoprotettiva e il valore d'impedenza crollava a valori attorno a $10^{-2} \Omega\text{cm}^2$ per tutti i campioni – raggiunte le 144 o le 168 ore di prova.

3.5. Confronti

I valori massimi delle impedenze misurate sono quindi dell'ordine: 1) $3 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}^2$ del campione A lato A; 2) $2 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$ del campione A lato B; 3) $4 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$ del campione B; 4) $6 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$ del campione C; 5) $6 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$ del campione D; 6) $3 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}^2$ del campione E. Dalle analisi microstrutturali è emerso però che alcune di queste prove non sono valide, poiché non c'è correlazione tra i valori misurati e la capacità protettiva dello strato di prodotti di corrosione. Queste prove invalidate sono B, C e il provino A lato B. Rimangono pertanto validi solo i risultati presenti in **tabella 3.1**.

Tabella3.1: risultati definitivi dei valori massimi delle prove d'impedenza, ad essi corrisponde una capacità protettiva funzione del valore misurato. Notare come il provino E abbia il valore maggiore.

Provino A lato A	Provino D	Provino E
$3 \cdot 10^3 \Omega\text{cm}^2$	$6 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}^2$	$3 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}^2$

Da comparare, anche, le velocità di discesa di tali valori nel tempo al permanere in contatto della soluzione acquosa aggressiva usata per le misurazioni.

Il provino E sembra l'unico in grado di competere, essendo quello che ha subito il migliore trattamento d'invecchiamento.

Il provino E ha mostrato un calo graduale del valore massimo di impedenza nel tempo. Plottando sull'asse x il tempo e sull'asse y si ottiene un grafico come in **figura3.41**. Effettuando un'interpolazione lineare si ottiene una retta come in **figura3.42**, con formula (3.5;1)

$$y = -216x + 26914 \quad (3.5;1)$$

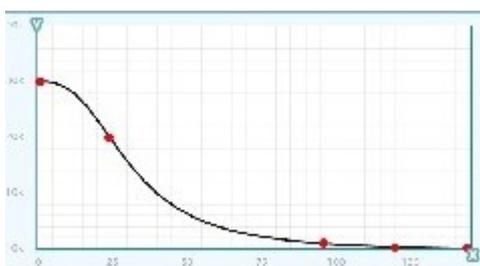


Figura3.41: dati del provino E; sull'asse y i valori d'impedenza, sull'asse x il tempo



Figura3.42: interpolazione lineare dei dati del provino E; sull'asse y i valori d'impedenza, sull'asse x il tempo

La velocità di variazione del valore d'impedenza del provino E è quindi $216 \Omega\text{cm}^2/\text{h}$ in media.

In **figura3.43** e **figura3.44** si presenta il confronto tra elementi in corten invecchiati naturalmente ed esposti alle intemperie diversi anni , a sinistra, ed artificialmente -il provino E, il migliore a disposizione,a destra.

Si può notare come il valore assoluto massimo dell'impedenza sia piuttosto inferiore: $30^4 \Omega\text{cm}^2$ contro $20^5 \Omega\text{cm}^2$. Comparabile risulta invece l'angolo, solo leggermente inferiore nel secondo caso. Ne consegue che la natura dell'acciaio corten invecchiato artificialmente presenta in parte la stessa natura capacitiva e protettiva del corten invecchiato naturalmente ma che lo spessore dei prodotti di corrosione è nettamente inferiore. Si procede quindi al confronto con altri acciai corten invecchiati naturalmente ma con un'esposizione agli agenti atmosferici minore.

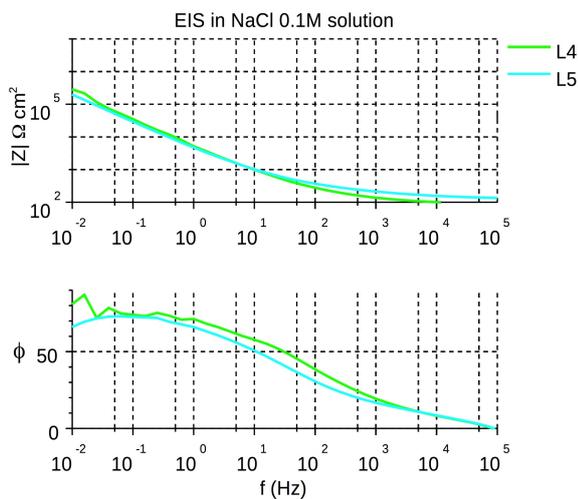


Figura3.43: EIS di acciaio corten invecchiato naturalmente, esposto ottimamente

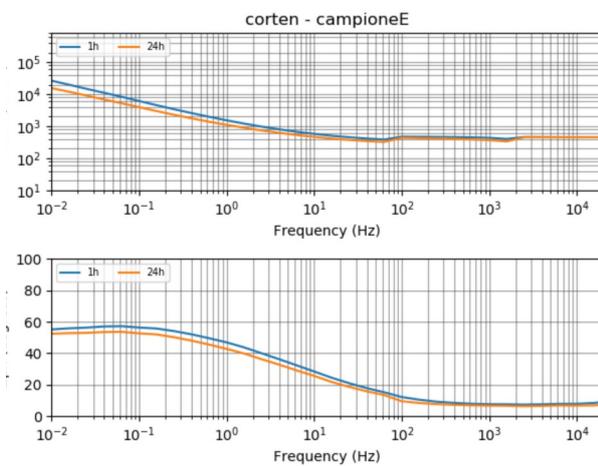


Figura3.44: EIS di acciaio corten invecchiato artificialmente, provino E

Nel caso di **figura3.43** , le due misure sono state eseguite durante la campagna di raccolta dati alla Casa degli Alberi di Torino. In questo caso specifico le superfici risultavano molto ben esposte alla pioggia e agli agenti atmosferici dell'ambiente urbano torinese. I risultati ottenuti sono stati i migliori registrati nella campagna sia per valore dell'impedenza che per natura capacitiva dimostrata dai prodotti di corrosione.

Si è proceduto quindi al confronto con acciai corten invecchiati naturalmente ma con un'esposizione agli agenti atmosferici minore. In **figura3.445** le prove EIS effettuate su elementi di tal fatta e in **figura3.45** l'EIS svolta sul provino E, per favorire il confronto.

Il valore dell'impedenza, anche in questo caso, è ancora più alto nel caso del materiale esposto in ambiente naturale rispetto al campione invecchiato artificialmente. Gli angoli misurati sono invece comparabili, benché vi siano delle differenze nell'andamento del valore in funzione della frequenza: a $10^{-2} \Omega\text{cm}^2$ il corten invecchiato artificialmente ha un valore maggiore, mentre per frequenze appena inferiori ,attorno a $10^{-1}\Omega\text{cm}^2$, il punto di massimo è

superiore nel caso del corten invecchiato naturalmente. Per maggiore chiarezza si è deciso di confrontare i risultati con altri elementi in acciaio corten, invecchiati naturalmente in ambiente meno esposto.

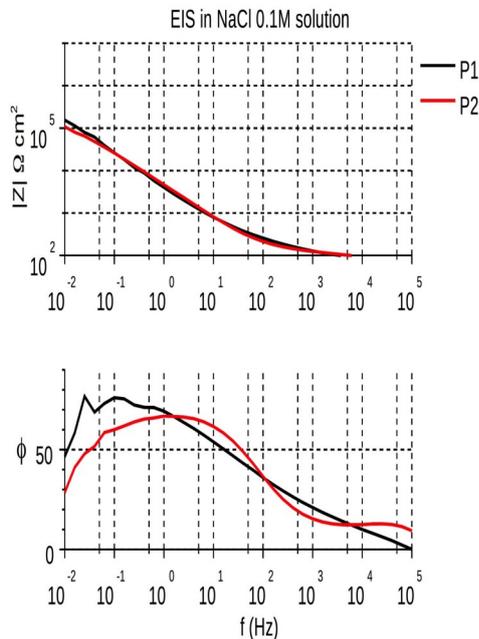


Figura3.45: prove EIS effettuate su elementi in acciaio corten invecchiati naturalmente. Esposizione buona ma non ottimale

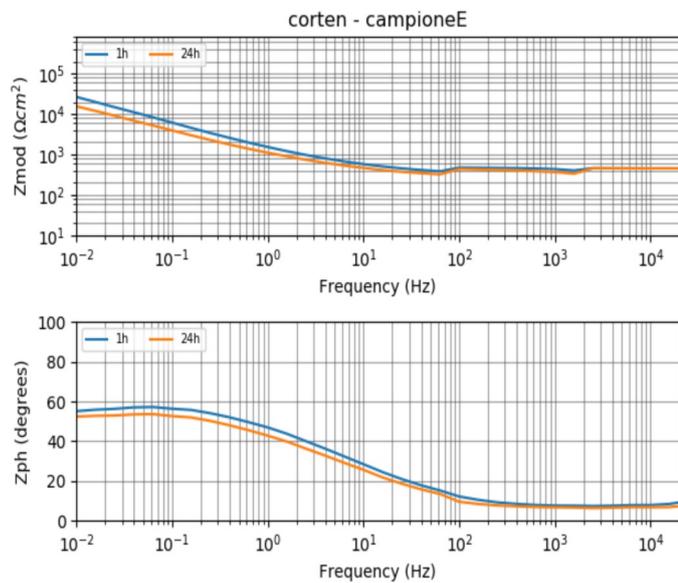


Figura3.46: prova EIS effettuata sul provino E

Anche nel caso di elementi poco esposti durante l'invecchiamento naturale si ottengono risultati in linea con i precedenti.

In **figura3.47** è visibile il risultato dell'EIS effettuata sui punti L1, L2 e L3 di casa degli alberi, in **figura3.48** quella effettuata sul campione E. Di nuovo il valore dell'impedenza è più alto nel caso del materiale esposto in ambiente naturale rispetto al campione invecchiato artificialmente, anche nel caso del punto L1. Le fasi misurate sono nuovamente comparabili, benché vi siano delle differenze. In questo caso la differenza con le misurazioni effettuate nel punto L1 sono evidentissime, mentre quasi non c'è differenza nell'andamento delle curve degli altri due punti. A ben guardare, una differenza tra E con L2 e L3 c'è, ma minima: anche se l'andamento è identico, il grafico dell'acciaio corten invecchiato artificialmente sembra essere traslato di 10 gradi verso il basso. Ciò significa che l'impedenza del provino E ha lo stesso andamento dell'acciaio corten esposto a Torino, ma con un valore assoluto del modulo di impedenza Z diverso.

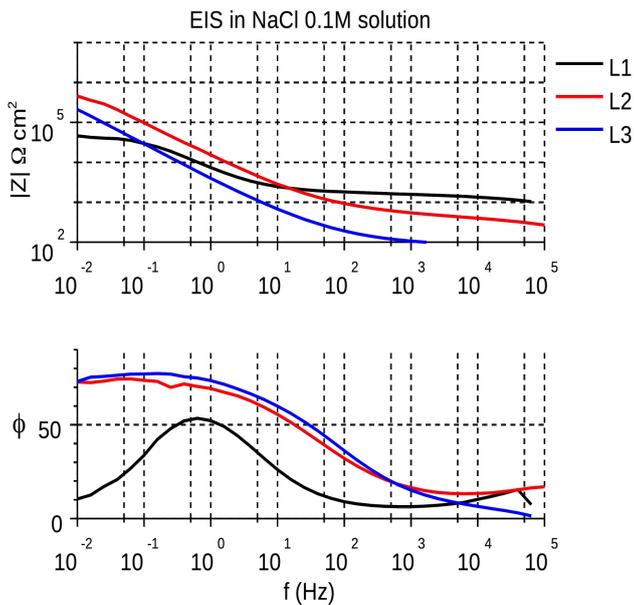


Figura3.50: è visibile il risultato dell'EIS effettuata sui punti L1, L2 e L3 di casa degli alberi. Si ricordi che il punto L1 in cui si è effettuata la prova al naturale risultava assai chiara e disomogenea rispetto al resto dell'oggetto da cui provengono gli altri due punti.

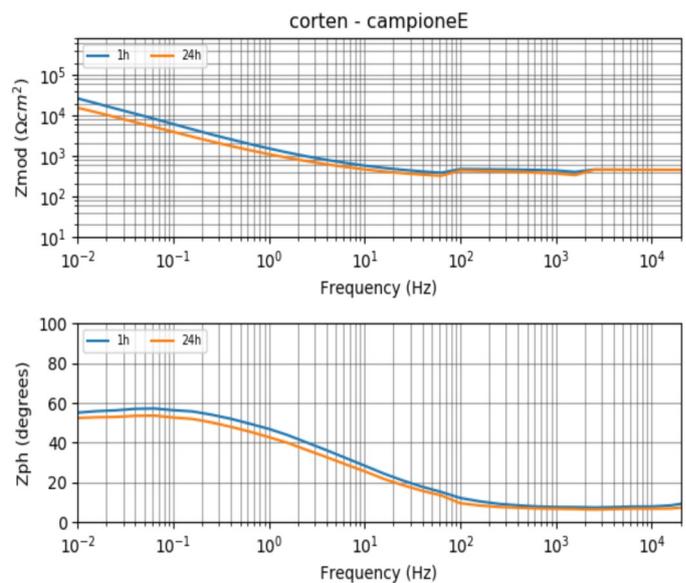


Figura3.46: prova EIS effettuata sul provino E

Da queste osservazioni sperimentali si è potuto comprendere come la natura capacitiva e protettiva dello strato protettivo dell'acciaio corten preso in esame sia perfettamente comparabile, mentre il valore del modulo d'impedenza di Z ci indica come sia molto più sottile lo strato di prodotti di corrosione formatosi sul provino E. Tale doppio strato superficiale, formato artificialmente, è quindi in grado di ciò implica che il trattamento d'invecchiamento del campione E, il migliore fra quelli collaudati è riuscito a livello microstrutturale; ed implica anche che l'invecchiamento effettuato porta ad uno strato di prodotti di corrosione comparabile con acciai corten invecchiati naturalmente per meno di quattro anni, cioè meno di quanto lo fossero gli oggetti di riferimento.

Preso atto di ciò, per stimare il corretto numero di anni equivalenti di invecchiamento artificiale, si è proceduto per comparazione visiva. Come già spiegato ampiamente nel capitolo 1, nella sezione 1.5.2, infatti, negli acciai corten esiste una correlazione tra il colore e il numero di anni; l'indice di riflessione infatti cambia nel tempo con il variare dei tenori delle mesofasi e delle fasi presenti negli strati di prodotti di corrosione. Il colore è risultato perfettamente uguale a quello di un acciaio corten invecchiato naturalmente per due anni. Tra due e quattro anni, per la precisione, al decrescere dell'aggressività dell'ambiente naturale preso come riferimento: due anni se marino, tre se industriale e quattro anni se rurale.

Volendo riassumere il perché il provino E sia stato il migliore e l'unico di cui valesse la pena effettuare confronti con acciai invecchiati naturalmente, si faccia riferimento alla **tabella3.2** . Per riassumere la qualità dei trattamenti eseguiti si può fornire come regola generale che conviene effettuare tre cicli di attacchi chimici: uno o due hanno scarso effetto nel creare uno strato di prodotti di corrosione spesso e coerente, mentre con quattro si rischia un'aumento tale del tenore di lepidocrocite da rendere il materiale poroso; a quel punto un altro attacco chimico può avere effetti profondamente corrosivi.

Tabella3.2: riassunto dei valori misurati

Provini	Trattamento	Spessore [μm]	Z [Ωcm^2]
A lato A	4 cicli	40	$3 \cdot 10^3$
A lato B	5 cicli	<10	$2 \cdot 10^2$
B	Un ciclo, con risciacquo	15	$4 \cdot 10^2$
C	Due cicli	30-35	$6 \cdot 10^2$
D	Un ciclo, senza risciacquo	15	$3 \cdot 10^2$
E	Tre cicli	40	$3 \cdot 10^4$

4. Conclusioni



Figura4.1: la fontana di Leonardo da Vinci; costruzione ultimata con successo.

La fontana di Leonardo da Vinci è stata realizzata con successo, ed è attualmente esposta in un salone aperto al pubblico a Dubai.

Le caratterizzazioni chimico-fisiche e micro-morfologiche effettuate sui provini di corten in laboratorio hanno permesso di mettere a punto il trattamento di invecchiamento più idoneo per l'applicazione d'interesse.

È stato validato l'impiego di DEOX-EXTRA come agente chimico aggressivo utile per l'invecchiamento artificiale degli acciai corten e sono state anche ottimizzate le condizioni operative per la sua applicazione.

Le proprietà dei provini invecchiati artificialmente sono state confrontate con quelle di un acciaio corten esposto all'atmosfera per diversi anni, impiegato per la realizzazione di un edificio noto come la Casa degli Alberi.

Tale confronto ha permesso di evidenziare come il trattamento di invecchiamento artificiale abbia raggiunto l'obiettivo di dare al corten l'aspetto estetico di un materiale invecchiato in breve tempo.

Si è evidenziato però come gli strati di prodotti di corrosione cresciuti artificialmente, anche nelle condizioni ottimizzate, abbiano presentato un minore effetto protettivo rispetto agli strati cresciuti lentamente per effetto dell'esposizione all'atmosfera.

Infine, la spettroscopia d'impedenza elettrochimica si è dimostrata una tecnica utile per la valutazione del comportamento a corrosione di manufatti in corten, sia mediante prove di

laboratorio sia per misure in situ consentendo di monitorare lo stato di conservazione di tali manufatti in funzione del tempo di esposizione all'ambiente.

Infine

E' intrigante notare come a distanza di cinquecento anni (499 e quaranta giorni dalla morte, per l'esattezza) i progetti di Leonardo da Vinci continuino a stimolare le menti e a spingere in avanti la sete di conoscenza dell'umanità.

6. Bibliografia e sitografia

- [1] M. Morcillo, B. Chico, I. Díaz, H. Cano, D. de la Fuente, Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review, *Corros. Sci.* 77 (2013) 6–24. doi:10.1016/j.corsci.2013.08.021.
- [2] I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. De La Fuente, M. Morcillo, Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels, *Int. J. Corros.* 2012 (2012). doi:10.1155/2012/812192.
- [3] M. Morcillo, I. Díaz, B. Chico, H. Cano, D. de la Fuente, Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review, *Corros. Sci.* 83 (2014) 6–31. doi:10.1016/j.corsci.2014.03.006.
- [4] T. Misawa, T. Kyuno, W. Suëtaka, S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels, *Corros. Sci.* 11 (1971) 35–48. doi:10.1016/S0010-938X(71)80072-0.
- [5] A.U. Gehring, A.M. Hofmeister, The transformation of lepidocrocite during heating: A magnetic and spectroscopic study, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 409–415. doi:10.1346/CCMN.1994.0420405.
- [6] Acciaio_Corten @ it.wikipedia.org, (n.d.). https://it.wikipedia.org/wiki/Acciaio_Corten.
- [7] Patina: Definizione e significato di Patina – Dizionario italiano – Corriere.it, (n.d.). http://dizionari.corriere.it/dizionario_italiano/P/patina.shtml (accessed March 2, 2018).
- [8] International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works., Bulletin, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, n.d. <https://it.wikipedia.org/wiki/Patina> (accessed March 2, 2018).
- [9] S. Grassini, E. Angelini, M. Parvis, M. Bouchar, P. Dillmann, D. Neff, An in situ corrosion study of Middle Ages wrought iron bar chains in the Amiens Cathedral, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 113 (2013) 971–979. doi:10.1007/s00339-013-7724-1.
- [10] S.M. Corporation, COR-TEN, (2017).
- [11] weathering steels_1, (n.d.).
- [12] S. Le, N. Staccionateacciaio, C. Perch, No Title, (n.d.).
- [13] B.Y. Lindsay, No Title, (n.d.).
- [14] D. Sa, I vantaggi del COR-TEN e le sue migliori applicazioni nelle, (2013) 1–16.

- [15] F. Di, C. Industriale, ACCIAIO COR-TEN ESPOSTO IN AMBIENTE URBANO-COSTIERO : STUDIO DEL RILASCIO, (2012).
- [16] H. Cano, D. Neff, M. Morcillo, P. Dillmann, I. Diaz, D. de la Fuente, Characterization of corrosion products formed on Ni 2.4wt%-Cu 0.5wt%-Cr 0.5wt% weathering steel exposed in marine atmospheres, *Corros. Sci.* 87 (2014) 438–451. doi:10.1016/j.corsci.2014.07.011.
- [17] S. Grassini, S. Corbellini, M. Parvis, E. Angelini, F. Zucchi, A simple Arduino-based EIS system for in situ corrosion monitoring of metallic works of art, *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 114 (2018) 508–514. doi:10.1016/j.measurement.2016.07.014.
- [18] G106 @ www.astm.org, (n.d.). <https://www.astm.org/Standards/G106.htm>.
- [19] E.H. Tripp, *Materials Handbook*, 1942. doi:10.1038/150195b0.
- [20] Corten Flat Sheets | Corten Coil | Tube and Pipe, (n.d.). <http://www.corten.com/> (accessed December 27, 2017).

- [48] $\delta - \text{Fe}^{3+} + \text{O}(\text{OH})$ Physical Properties :, Structure. 1057 (2005) 2005.
- [49] X. Zhang, S. Yang, H. Guo, X. He, Atmospheric Corrosion Behavior of Weathering Steel in Periodically Changed Environment, *ISIJ Int.* 54 (2014) 909–915. doi:10.2355/isijinternational.54.909.
- [50] T. Becquer, C. Quantin, M. Sicot, J.. Boudot, Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia, *Sci. Total Environ.* 301 (2003) 251–261. doi:10.1016/S0048-9697(02)00298-X.
- [51] G. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg, Handbook on the toxicology of metals., n.d. [https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=ZFxzAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=G.+F.+Nordberg,+B.+A.+Fowler,+M.+Nordberg,+L.+T+Friberg,+Handbook+on+the+Toxicology+of+Metals,+Academic+Press+\(1986\).&ots=ALs4udzNbZ&sig=1W8YUKKDTKls61lz4IH_hcOvP9Y#v=onepage&q=G.F.](https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=ZFxzAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=G.+F.+Nordberg,+B.+A.+Fowler,+M.+Nordberg,+L.+T+Friberg,+Handbook+on+the+Toxicology+of+Metals,+Academic+Press+(1986).&ots=ALs4udzNbZ&sig=1W8YUKKDTKls61lz4IH_hcOvP9Y#v=onepage&q=G.F.) (accessed December 29, 2017).
- [52] E. Rodriguez, C. Santos, R. Azevedo, J. Moutinho-Pereira, C. Correia, M.C. Dias, Chromium (VI) induces toxicity at different photosynthetic levels in pea, *Plant Physiol. Biochem.* 53 (2012) 94–100. doi:10.1016/J.PLAPHY.2012.01.013.
- [53] Ferro (Fe) - Proprieta' chimiche, effetti su salute e ambiente, (n.d.). <https://www.lenntech.it/tavola-periodica-elementi/fe-it.htm> (accessed January 4, 2018).
- [54] Erhalten & gestalten, Mk, Fachverl. für Kundenmagazine, n.d. <http://www.rinnovabili.it/ambiente/inquinamento-dell-aria-particelle-cervello-222/> (accessed January 4, 2018).
- [55] Le piante e l'inquinamento dell'aria - Giacomo Lorenzini, Cristina Nali - Google Libri, (n.d.). https://books.google.it/books?id=fLGOKWIIqJwC&pg=PA132&lpg=PA132&dq=fitotossicita+ferro&source=bl&ots=m2OXXkg0FLb&sig=e_yDmwenUxx4C0jPk9QgEEEJz_A&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwijklpyak77YAhVRzKQKHR2NDcYQ6AEIQjAF#v=onepage&q=fitotossicita+ferro&f=false (accessed January 4, 2018).
- [56] Ferro per le piante?, (n.d.). <http://genio.virgilio.it/domanda/215518/ferro-piante> (accessed January 4, 2018).
- [57] Nutrient Guide, (n.d.). <http://nmsp.cals.cornell.edu/guidelines/nutrientguide.html> (accessed December 29, 2017).
- [58] S.M. Reichman, The Responses of Plants to Metal Toxicity: A review focusing on Copper, Manganese and Zinc, 2002.
- [59] Pedomicrobium - Wikipedia, (n.d.). <https://it.wikipedia.org/wiki/Pedomicrobium> (accessed December 29, 2017).

- [60] C. Chen, D. Huang, J. Liu, Functions and Toxicity of Nickel in Plants: Recent Advances and Future Prospects, *CLEAN - Soil, Air, Water*. 37 (2009) 304–313. doi:10.1002/clen.200800199.
- [61] G. Bianucci, E. Ribaldone Bianucci, C. Porlezza, *Il trattamento delle acque inquinate : generalità ... : trattamenti di depurazione ... : appendice ...*, Hoepli, 1998. [https://books.google.it/books?id=5z6Ifn5ddLQC&pg=PA158&lpg=PA158&dq=effetto+nichel+sui+microrganismi&source=bl&ots=NBlebwie-q&sig=KPodm0ld4mTTJv8qDzFqUYUgVPE&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwjdl4yRzq_YAhXDWxQKHV7UA1AQ6AEIYzAM#v=onepage&q=effetto nichel sui microrgan](https://books.google.it/books?id=5z6Ifn5ddLQC&pg=PA158&lpg=PA158&dq=effetto+nichel+sui+microrganismi&source=bl&ots=NBlebwie-q&sig=KPodm0ld4mTTJv8qDzFqUYUgVPE&hl=it&sa=X&ved=0ahUKEwjdl4yRzq_YAhXDWxQKHV7UA1AQ6AEIYzAM#v=onepage&q=effetto%20nichel%20sui%20microrgan) (accessed December 29, 2017).
- [62] A.R. Sheldon, N.W. Menzies, The Effect of Copper Toxicity on the Growth and Root Morphology of Rhodes Grass (*Chloris gayana* Knuth.) in Resin Buffered Solution Culture, *Plant Soil*. 278 (2005) 341–349. doi:10.1007/s11104-005-8815-3.
- [63] Chemsearch, (n.d.). http://www.chemsearch.com/productDetail.asp?country=ITL&language=Italian&language_id=9&countryName=Italy&pLetter=D&pName=DEOX+EXTRA%0D%0A (accessed March 1, 2018).
- [64] S.D.I. Sicurezza, Scheda di sicurezza, (2008) 9–12.
- [65] UNI EN ISO 8565:2011, (2011). <http://store.uni.com/catalogo/index.php/uni-en-iso-8565-2011.html> (accessed March 1, 2018).
- [66] R. Cruz, M. Farina, Mineralization of major lateral teeth in the radula of a deep-sea hydrothermal vent limpet (Gastropoda:Neolepetopsidae), *Mar. Biol.* 147 (2005) 163–168. doi:10.1007/s00227-004-1536-y.
- [67] J. (Junichiro) Ishibashi, K. Okino, M. Sunamura, Subseafloor biosphere linked to hydrothermal systems : TAIGA concept, n.d.
- [68] IR_Peaks.pdf, (n.d.).
- [69] ir tutti gli oxides.pdf, (n.d.).
- [70] F. Miller, C. Wilkins, Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. Their use in qualitative analysis, *Anal. Chem.* 24 (2002) 1253–1294. <papers://9d426516-9b99-403d-abdf-826fbabbb97e/Paper/p1263>.
- [71] P.L. Cnr-ismar, “ In situ electrochemical techniques for metal artworks conservation ,” (2015) 1–4.
- [72] S. Nasrazadani, THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO A STUDY OF PHOSPHORIC AND TANNIC ACIDS INTERACTIONS WITH MAGNETITE (Fe₃O₄), GOETHITE (α-FeOOH) AND LEPIDOCROCITE (γ-FeOOH), *Corros. Sci.* 39 (1997) 1845–1859.

7. Ringraziamenti

È impossibile ringraziare tutti.

Ma su tutti devo ringraziare mio nonno per avermi trasmesso l'amore e la passione per la scienza e la conoscenza.