POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Caratterizzazione di acciai COR-TEN soggetti a corrosione atmosferica



Relatori:

prof. Emma Angelini prof. Sabrina Grassini prof. Marco Parvis

Candidato:

Andrea Bussetto

Ottobre 2018

PARTE INTRODUTTIVA	1
1. FENOMENI DI CORROSIONE	2
1.1 Introduzione Alla corrosione	2
1.2 TIPOLOGIE DI CORROSIONE	2
1.3 ASPETTI ELETTROCHIMICI DELLA CORROSIONE	3
1.3.1 Aspetti termodinamici	3
1.3.2 Aspetti cinetici	6
1.4 Corrosione Atmosferica	9
1.4.1 Stadi della corrosione atmosferica	9
1.4.2 Fattori determinanti della corrosione atmosferica	10
2. GLI ACCIAI	12
2.1 Definizione e caratteristiche	12
2.2 Metodi di protezione della corrosione	13
2.3 Acciai CorTen	14
2.3.1 Sviluppo storico dei WS	15
2.3.2 Corrosione atmosferica degli acciai CorTen	16
2.3.2.1 Fase di bagnatura	. 17
2.3.2.2 Fase bagnata	. 18
2.3.2.3 Fase di asciugatura	. 18
2.3.3 Meccanismo di formazione della patina	19
2.3.4 Influenza della composizione sulla patina di corrosione	21
2.3.4.1 Cu	. 21
2.5.4.2 F	22
2.3.4.4 Ni	. 22
2.3.4.5 Altri elementi	. 22
2.3.5 Effetto delle condizioni di esposizione	23
2.3.6 Efficienza protettiva delle patine di corrosione	24
3. SPETTROSCOPÍA D'IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (EIS)	26
3.1 Cella di misura	26
3.2 Principio di funzionamento	26
3.3 Analisi ed interpretazione dati	29
3.4 Elementi circuitali equivalenti	29
3.4.1 Resistenza della soluzione (Rs)	30
3.4.2 Capacità del doppio strato elettrico (Cdl)	30
3.4.3 Resistenza di polarizzazione (RP)	30
3.4.4 Resistenza al trasferimento di carica (Rct)	30
3.4.5 Capacità del rivestimento (Ccoat)	31
3.4.6 Impedenza di Warburg (W)	31
3.4.7 Elemento a fase costante (CPE)	31
3.5 Circuiti elettrici equivalenti	32
PARTE SPERIMENTALE	37
4. OBIETTIVO	38
5. CASO STUDIO: IL COMPLESSO RESIDENZIALE 25 VERDE	38
6. CAMPAGNA DI ANALISI IN-SITU DELLE PATINE DI CORROSIONE	41
6.1 ANALISI DELLE PATINE MEDIANTE EIS IN-SITU	41
6.2 CAMPIONATURA DELLE PATINE DI CORROSIONE	42
6.3 Set-up della strumentazione per l'analisi EIS in-situ	43
7. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	45
7.1 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA	45
7.1.1 MICROSCOPIA OTTICA	45
/.1.2 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)	4/
7.2 CARATTERIZZAZIONE COMPOSIZIONALE	50
7.3.1 Spettrometria ad emissione ottica (OES)	50
/.5.2 Spettroscopia Kaman	51
8. KISUL I ATI E DISCUSSIONI	54
7. UNULUSIUM	/0 77
ΙΥ, DIDLIUGNAFIA	// 01
11. AFFENDIVE A	01

Parte Introduttiva

1. Fenomeni di corrosione

1.1 Introduzione alla corrosione

La corrosione è un processo spontaneo di degradazione distruttiva dei metalli dato dall'interazione chimica o elettrochimica con l'ambiente. Esistono anche altre tipologie di degrado di varia natura, ad esempio fisica (come l'usura o l'erosione), le quali non sono definite come corrosione ma possono avvenire contemporaneamente ad essa (come l'usura tribochimica); in particolare, nonostante vi possano essere fenomeni di degrado fisico-chimici per altre classi di materiali (polimeri, rocce, cementi, ecc...), il termine corrosione è definito esclusivamente per i materiali metallici [1].

La corrosione, secondo la normativa DIN EN ISO Standard 8044, è definita come "la reazione di un materiale metallico al suo ambiente, che influisce sul cambiamento misurabile del materiale e può compromettere la funzionalità di una parte metallica o di un intero sistema. Nella maggior parte dei casi questa reazione è di natura elettrochimica; ma a volte può anche essere di natura chimica o metallo-fisica" [2].

L'importanza dello studio dei fenomeni corrosivi è dovuto a tre ragioni fondamentali: economiche, di sicurezza e di conservazione. L'impatto economico della corrosione è un importante motivazione per la continua ricerca in essa; uno studio effettuato nel 2002 valuto i costi relativi alla corrosione negli USA gravano sulle industrie e sul governo per circa 276 mld\$, pari al 3,1% del prodotto interno lordo statunitense. Questi costi possono essere suddivisi in due distinte categorie:

- *Costi diretti*: attribuiti alla sostituzione, manutenzione e protezione dei componenti che vengono sottoposti a processi corrosivi
- *Costi indiretti*: costi più difficili da valutare ma che ricadono per diversi mld sui costi complessivi, dovuti ad eventi quali il fermo degli impianti sottoposti ad opere di manutenzione, la perdita di prodotti e di efficienza di questi impianti, ecc...

Da questa breve introduzione è possibile intuire quale sia l'importanza di monitorare e studiare possibile tecniche al fine di limitare il degrado di componenti esposte a questi fenomeni. Perché ciò sia possibile è quindi necessaria una profonda conoscenza dal punto di vista chimico e fisico di quelli che sono i processi corrosivi.

1.2 Tipologie di corrosione

In letteratura è possibile individuare numerose classificazioni di corrosione; essa viene classificata per natura, composizione chimica dell'ambiente, proprietà elettrochimiche, temperatura, tipologia di attacco corrosivo e velocità di attacco.

Le principali forme di corrosione sono [1]:

- Corrosione uniforme: avviene su un'ampia superficie del metallo e presenta uno spessore uniforme, grazie all'uniformità metallurgica e composizionale del metallo che non determina luoghi preferenziali di corrosione e quindi possiede anodo e catodo non fisso in una specifica posizione
- Corrosione galvanica: si manifesta in presenza di un mezzo conduttivo che consente la generazione di un flusso di elettroni tra un metallo (o lega) carico positivamente (detto catodo) ed un metallo (o lega) carico negativamente (detto anodo), che si corroderà preferenzialmente
- Vaiolatura (o Pitting): avviene come corrosione estremamente localizzata in piccole cavità (pits) con elevata profondità che provocano il cedimento del componente con una minima perdita di materiale

- Corrosione interstiziale: propaga a causa della penetrazione di piccole quantità di soluzione aggressiva negli interstizi (si manifesta tipicamente in viti e rivetti)
- Corrosione filiforme: si manifesta nel caso di metalli rivestiti da patine organiche (vernici)
- Stress Corrosion Cracking (SCC): crescita di una cricca per effetto combinato di ambiente corrosivo agente sul metallo e sforzi di tensione (sia applicati che residui)
- Corrosione intergranulare: genera frattura intergranulare a causa presenza di segregazioni reattive o sensibilizzazione (rimozione del Cromo) a bordo grano
- Infragilimento da idrogeno: favorisce la frattura inter granulare a causa del suo accumulo a bordo grano durante lavorazioni ad alta temperatura (es. colata o saldatura)

Secondo Dilon è possibile effettuare un ulteriore classificazione in due macro categorie:

- Gruppo I: corrosione individuata mediante analisi visiva (Corrosione uniforme, galvanica e vaiolatura)
- Gruppo II: corrosione individuata mediante analisi approfondite (Erosione, corrosione per attività microbiologica, SCC, ecc.)

1.3 Aspetti elettrochimici della corrosione

La diversa tipologia di ambiente e di mezzo corrosivo porta a definire tre classi di processi corrosivi:

- Corrosione chimica
- Corrosione biochimica
- Corrosione elettrochimica

Con corrosione chimica o Ossidazione si definisce un processo corrosivo che avviene in assenza di un elettrolita liquido, ma è determinato dal diretto contatto del metallo con particelle reagenti che consentono il trasferimento di elettroni. Questo processo viene regolato termodinamicamente dal rapporto tra energia interna ed energia di attivazione mentre la spontanea distruzione del metallo viene controllata dalla legge delle reazioni chimiche eterogenee. Esempi di questo tipo di meccanismo sono i processi corrosivi che avvengono ad alte temperature in presenza di atmosfere reattive; per questo motivo l'ossidazione viene anche definita come corrosione a secco (per evidenziare l'assenza di elettrolita liquido) o corrosione ad alta temperatura [3].

La corrosione biochimica è sviluppata in presenza di attività microbiologica che produce sostanze ossidanti per i metalli come solfuri e acidi. Inoltre viene intensificata dalla presenza di acqua stagnante, suolo e prodotti organici.

La corrosione elettrochimica (o ad umido) è un processo corrosivo che si sviluppa in presenza di un elettrolita liquido ed è governata dalla cinetica elettrochimica. La differenza di potenziale che consente il trasferimento di carica, la cui velocità è governato dalla legge di Faraday, è dato dalla presenza di due aree elettro-chimicamente attive sulla superficie: un'area detta **catodo** che riceve la corrente proveniente dal circuito esterno ed una detta **anodo** che fa scorrere la corrente al mezzo conduttivo.

1.3.1 Aspetti termodinamici

La corrosione elettrochimica è costituita da due reazioni semi-reazione: una anodica (ossidazione del metallo con cessione di elettroni) ed una catodica (riduzione dell'agente ossidante con acquisto di elettroni) [1, 4, 5].

Una semi-reazione anodica generica si può scrivere come

$M \to M^{n+} + ne$	(1.1	1)	
	\		

La semi-reazione catodi è invece dipendente dall'ambiente in cui avviene

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow (\text{ambiente acido})$	(1.2)
$O_2 + 4H + 4e \rightarrow 2H_2O$ (ambiente acido)	(1.3)

$$2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH^- \text{ (ambiente neutro o alcalino)}$$
(1.4)

Globalmente il processo globale di corrosione può quindi essere descritto dalla reazione

$$M + O_2 + H_2 O \to M(OH)_2$$
 (1.5)

Affinché tale processo avvenga sono necessarie alcune condizioni dal punto di visto termodinamico e cinetico, dove le prime indicano la possibilità o meno che tale processo avvenga mentre le seconde l'eventuale velocità del processo.

Le semi-reazioni sono di natura elettrochimica è sì ha quindi la generazione di un flusso di elettroni; la quantità di elettricità prodotta nelle reazioni chimiche è pari al lavoro elettrico (W) definito come

$$W = nFE$$

dove:

- nè il n° di cariche elementari
- F è la costante di Faraday
- *E* è la forza elettromotrice (F.e.m) misurata per una reazione reversibile

L'analisi termodinamica del processo corrosivo richiede l'analisi della variazione dell'energia libera di Gibbs, considerando un processo pressione costante, dove tale energia vale

$$G = H + TS \tag{1.7}$$

che può essere rappresentato in forma differenziale nel caso di un sistema soggetto a lavoro sia meccanico (PV) che elettrico (W) come

$$dG = -SdT + VdP - dW \tag{1.8}$$

dove il "- "indica per convenzione che il lavoro elettrico è svolto dal sistema, in questo caso una cella elettrolitica.

Si può quindi definire l'andamento del processo secondo il valore di dG:

- Se dG<0 la reazione del processo procederà spontaneamente
- Se dG=0 la reazione si trova in una condizione di equilibrio
- Se dG>0 la reazione non avviene se non fornendo energia al sistema

Nel caso che il processo avvenga a temperatura e pressione costante e considerando che il lavoro elettrico è espresso come W=nFE, si ha che

$$dG_{T,P} = -dW = -nFE \tag{1.9}$$

Attraverso un'ulteriore definizione, possiamo definire l'energia libera di Gibbs come

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_P}{a_R} \tag{1.10}$$

dove R è la costante universale dei gas, T è la temperatura e a_P ed a_R sono, rispettivamente, l'attività dei prodotti e dei reagenti della reazione.

Attraverso la definizione di energia di Gibbs per una cella possiamo quindi ricavare l'equazione di Nerst, che esprime la f.e.m. di una cella in termini di attività di prodotti e reagenti

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_P}{a_R} \tag{1.11}$$

dove E^0 rappresenta la f.e.m. standard di un sistema corrosivo; le attività di prodotti e reagenti risulteranno essere, rispettivamente per una cella, il prodotto delle attività degli stati ossidati e ridotti.

(1.6)

Come precedentemente descritto, la spontaneità di una reazione è definita da dG<0; è quindi possibile correlare la f.e.m. della cella, generata dalle semi-reazioni del processo corrosivo in condizione di reversibilità, attraverso due potenziali elettrochimici E_{revC} e E_{revA} , rispettivamente di catodo ed anodo, tali che

$$E_{revC} - E_{revA} = E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF}$$
(1.12)

Quindi, perché il processo avvenga spontaneamente (dG<0) è necessaria la condizione di "corrosione", ovvero

$$E_{revC} > E_{revA} \tag{1.13}$$

Nel caso questa diseguaglianza non venga rispettata ($E_{revC} \leq E_{revA}$), il processo corrosivo non risulta possibile e si definisce come condizione di "immunità".

Notevole importanza riveste l'equazione di Nerst, in particolare per la costruzione dei diagrammi di Pourbaix, che consentono di correlare ad uno specifico valore di pH e potenziale (per uno specifico ambiente corrosivo) il comportamento del metallo.



Figura 1.1 Diagramma di Pourbaix per il ferro, tratta da [1].

I diagrammi mostrano sull'asse delle ordinate il potenziale redox del sistema corrosivo e sull'asse delle ascisse il pH e le rette del grafico suddividono le aree per cui, in quelle determinate condizioni di pH e potenziale, risultano termodinamicamente stabili il metallo, gli ossidi o gli idrossidi. Tali aree si possono indentificare in tre regioni:

- Immunità, dove il processo corrosivo non può avvenire
- Corrosione, dove il processo avviene spontaneamente portando il metallo in soluzione
- Passivazione, dove si viene a generare uno strato di ossido protettivo che limita il processo corrosivo (la cinetica risulta molto lenta).

Questi diagrammi consentono di prevedere il comportamento di un qualsiasi metallo in determinate condizioni e di prevedere i composti che si generano ma, essendo ricavati in condizioni di equilibrio termodinamico, non consentono di prevedere la velocità delle reazioni; inoltre, permettono di

prevedere le condizioni di formazione di un film passivante di ossidi ma non di valutarne spessore ed efficacia protettiva.

1.3.2 Aspetti cinetici

L'aspetto cinetico del processo corrosivo riveste notevole importanza, in quanto il solo aspetto termodinamico risulta necessario ma non sufficiente perché il processo abbia luogo [1, 4].

Il processo corrosivo, essendo di natura elettrochimica, genera un flusso di corrente che seguendo le condizioni termodinamiche necessarie perché avvenga (dG<0) va dall'anodo al catodo, venendo consumato man mano che il processo continua. In condizioni di equilibrio si ha quindi che

$$I_a = -I_c = I_{corr} \tag{1.14}$$

dove I_a rappresenta la corrente anodica, I_c la corrente catodica e I_{corr} la corrente di corrosione, che si riflettono anche sui corrispettivi potenziali E_a ed E_c definendo il potenziale di corrosione E_{corr} . Il procedere delle reazioni catodiche ed anodiche con il processo corrosivo comporta uno scostamento dal valore di equilibrio del potenziale dato dal passaggio di corrente elettrica, che viene definito come sovra voltaggio o polarizzazione di elettrodo (η) come

$$\eta = E_{app} - E_{corr}$$

dove E_{app} rappresenta il potenziale applicato e E_{corr} il potenziale di corrosione all'equilibrio; tale sovra voltaggio rappresenta l'energia dissipata all'elettrodo per la realizzazione del processo elettrochimico.

Il suo valore totale è costituito dai vari stadi del processo elettrochimico (diffusione, reazione chimica, trasferimento di carica ed incorporamento degli ioni nel reticolo del metallo) ed è influenzato da diversi parametri come la composizione, la temperatura, la diffusività delle specie ed eventuali trasformazioni chimiche che avvengono nel processo.



Figura 1.2 Diagramma di polarizzazione, tratta da [4].

(1.15)

A seconda dello stadio determinante la cinetica del processo si possono definire diverse classi di sovra voltaggio:

 Nel caso di un processo determinato dal trasferimento di carica (polarizzazione elettrochimica) è necessario superare una barriera energetica affinché tale processo avvenga; è possibile ricavare una relazione che correla la densità di corrente con il sovra voltaggio per una reazione governata dal trasferimento di carica è prende il nome di equazione di Butler-Volmer

$$i = i^0 \left[e^{\frac{-\alpha_{cF\eta}}{RT}} - e^{\frac{\alpha_{aF\eta}}{RT}} \right]$$
(1.16)

dove i⁰ è la densità di corrente all'equilibrio, η è il sovra voltaggio, $\alpha_c e \alpha_a=1-\alpha_c$ sono due parametri detti coefficienti di trasferimento ed indicano la simmetria delle barriere energetiche, rispettivamente, della reazione catodica ed anodica. Nel caso in cui η sia abbastanza grande, tale equazione si semplifica come segue

$$\eta = \pm b \log \frac{i}{i^0} \tag{1.17}$$

prendendo il nome di legge di Tafel. Il termina b è un coefficiente angolare, detto Tafel slope, che vale $b = 2,3 \frac{RT}{\alpha_a F \eta}$ e dipende dalla natura del metallo, dalla temperatura e da altri parametri fisici.

Il segno \pm indica che il sovra voltaggio può assumere valori positivi o negativi a seconda che il processo sia di natura catodica (η <0) o di natura anodica (η >0).

• Nel caso di un processo determinato dal cambiamento di concentrazione delle specie presenti all'elettrodo (polarizzazione di concentrazione), come avviene tipicamente nei casi reali di reazioni elettrochimiche, si ha che il sovra voltaggio viene determinato da tale processo (anche a causa di possibili reazioni chimiche). Tale processo avviene ad una determinata densità di corrente, detta densità di corrente limitante, che è definita dalla relazione

$$i_L = -\frac{DnFC_b}{\delta} \tag{1.18}$$

dove δ è lo spessore dello strato di diffusione e D è la diffusività delle specie reagenti.

• Nel caso di un processo determinato dalla resistenza del circuito elettrico (polarizzazione ohmica), il sovra voltaggio è ridotto di una quantità data dalla relazione i*R, dove i è la corrente passante tra gli elettrodi e R è la resistenza del circuito; ciò è dato da fattori limitanti la conducibilità del metallo, come la resistenza dell'elettrolita e dall'eventuale formazione di un film di ossido all'interfaccia metallo-elettrolita.

A partire dalla descrizione cinetica della legge di Tafel combinata alla teoria del potenziale misto, ovvero l'assunzione che una reazione elettrochimica è costituita due o più reazioni parziali anodiche e catodiche e che non si ha accumulo di carica, si possono ricavare i diagrammi di Evans per un dato processo corrosivo. Questi diagrammi sono costituiti dalla curve di polarizzazione delle semi reazioni anodiche e catodiche; nel punto di intersezione di queste curve si ottengono due parametri importanti, cioè il potenziale di corrosione (E_{corr}) e la corrente di corrosione I_{corr}, che possono essere utilizzati per calcolare la velocità di corrosione di un metallo. Inoltre questi diagrammi possono essere sfruttati per valutare il potenziale da applicare al sistema al fine di arrestare la corrosione; questo è alla base della protezione catodica (in quanto la corrente applicata è negativa), largamente utilizzata come metodo di contrasto ai processi corrosivi.

L'equazione di Butler-Volmer può essere applicata nel caso di sovra voltaggi modesti (10-20 mV) è prende il nome di approssimazione di campo basso (low-field approximation) che mi consente di definire il sovra voltaggio come $\eta = R_p i$, dove R_p indica la resistenza di polarizzazione (o resistenza di trasferimento di carica), e di riarrangiare le Tafel slopes per arrivare a definire l'equazione di Stern-Geary

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)R_P}$$
(1.19)

Attraverso tecniche elettrochimiche è possibile misurare R_p e quindi ricavare la I_{corr} , che può essere utilizzata per calcolare la velocità di corrosione di un metallo mediante la relazione

$$CR(mmpy) = 39,4 \frac{0.129I_{corr}EW}{d}$$
(1.20)

valutata in mm per anno dove EW è il peso equivalente delle specie corrose (g/eq), I_{corr} è la densità di corrente di corrosione (μ A/cm²) e d è la densità delle specie corrose (g/cm³).

Come già accennato precedentemente nei diagrammi di Pourbaix, vi può essere il caso in cui il metallo si trovi in una situazione di passività e quindi si passivi, ovvero si osserva una riduzione della polarizzazione anodica con l'aumentare del potenziale applicato.



Figura 1.3 Curva di polarizzazione di un metallo attivo-passivo, tratta da [1].

Un metallo attivo-passivo presenta nell'andamento della curva di polarizzazione regioni ben distinte, definite come regione attiva, regione passiva e regione transpassiva.

Nella regione attiva la reazione anodica è l'ossidazione del metallo mentre la reazione catodica è la riduzione dell'ossidante; in questa regione I_{corr} ed E_{corr} sono definiti dalla cinetica della legge di Tafel delle singole reazioni redox. Si osserva un aumento esponenziale della corrente con il potenziale applicato (mostrato come una linea retta nel diagramma semi logaritmico in fig. 1.3) fino ad una condizione limite dove si passa alla regione passiva, con un determinato valore di potenziale E_{pp} (potenziale di passivazione) e di corrente I_{crit} (corrente critica), per cui il film di passivazione inizia a formarsi sulla superficie.

Nella regione passiva, mentre il potenziale applicato continua ad aumentare, si osserva una riduzione della corrente (I_{pass}), che presenta valori molto minori rispetto quelli della regione attiva. In questa regione si avrà che la velocità di corrosione è molto ridotta e ciò è dato dalla presenza del film di passivazione, che è visualizzata dall'elevata pendenza del grafico ($b_{a,pass}\approx\infty$). Il potenziale continua ad aumentare fino a giungere alla condizione di passaggio nella regione di

transpassività (Etr), dove la corrente torna ad aumentare a causa del cedimento del film di passivazione.

Nel caso in cui venga rimossa la corrente anodica o si applichi al sistema un potenziale catodico si osserva il passaggio dalla condizione di passività del metallo alla condizione di attività per uno specifico valore di potenziale, detto potenziale di Flade o potenziale di attivazione; questo valore è utilizzato per valutare la stabilità del film passivante e le condizioni per la formazione di tale film.

Il valore di I_{pass} risulta essere tanto minore quanto più protettivo è lo strato passivante; tale valore dipende non solo dalla natura del metallo ma anche dalle condizione del sistema, come temperatura, aggressività della soluzione e porosità dello strato. Notevole importanza riveste la composizione, ed in particolare l'effetto che vari elementi metallici possono avere sull'andamento della curva di polarizzazione, e quindi sulla passività del materiale; tali effetti sono sinteticamente descritti in questo grafico

Tale fenomeno è di notevole importanza per il controllo dei processi corrosivi: è possibile infatti sfruttarlo sia applicando al metallo una corrente tale da indurne la passivazione (protezione anodica) [6] oppure, attraverso un attento studio sulla composizione, identificare una lega che risulti più facilmente passivabile.

1.4 Corrosione atmosferica

La corrosione atmosferica è una particolare tipologia di corrosione che interviene tra il metallo e l'ambiente circostante. Nella maggior parte dei casi questo tipo di corrosione è dato dalla formazione di un sottile velo superficiale di elettrolita, che tipicamente è costituito dall'umidità atmosferica. La corrosività di questa tipologia di corrosione, oltre la già citata umidità dell'atmosfera in esame (umidità relativa), è governata da vari parametri quali la temperatura, il pH dell'elettrolita, il tempo di bagnatura e la presenza di elementi contaminanti quali cloruri, NH₃, SO₂, NO₂ e dalla presenza di aerosol (particelle solide disperse nell'atmosfera) [1,7].

1.4.1 Stadi della corrosione atmosferica

La corrosione atmosferica è governata da molteplici processi chimici, fisici ed elettrochimici di interazione all'interfaccia tra fase liquida, solida e gassosa. La copresenza di questi processi e fasi rende estremamente complessa la descrizione rigorosa del processo corrosivo, ma che può essere descritto suddividendolo in tre stadi distinti [7]:

- Stadio iniziale di corrosione: in questa fase si osserva l'interazione tra il metallo e il vapore acqueo in atmosfera nei primi instanti, che porta alla creazione di uno strato ossidrilato in superficie. Con l'avanzamento del processo di adsorbimento dell'acqua si ha una riduzione della velocità di dissociazione dell'acqua che tenderà ad adsorbirsi in forma molecolare, portando ad avere una struttura via via più amorfa man mano che ci si allontana dalla superficie metallica. In zone maggiormente favorite (a causa di difettosità superficiali) si genereranno zone anodiche e catodiche che consentiranno lo sviluppo delle relative semi reazioni.
- Stadio intermedio di corrosione: lo strato acquoso che si genera superficialmente lavora anche come solvente degli inquinanti atmosferici, che possono subire trasformazioni chimiche che vanno ad alterare il pH dello strato di elettrolita, accentuando la dissoluzione degli ioni del metallo in esso. Quando la concentrazione degli ioni metallici raggiunge la condizione di sovrasaturazione si osserva la loro precipitazione in fase solida, passando attraverso uno stadio colloidale.
- Stadio finale di corrosione: la prolungata esposizione atmosferica porta alla coalescenza dei nuclei metallici precipitati che vanno a ricoprire la superficie del metallo. Le caratteristiche degli strati di corrosione dati dall'esposizione a lungo termine (composizione, cristallinità, microstruttura, ecc.) sono fortemente influenzata dalle condizioni di esposizione, in particolare dalle caratteristiche dello strato di elettrolita e dai ripetuti cicli di dissoluzione-coordinazione-precipitazione del metallo. Per tempi molto lunghi si osserva la graduale trasformazione degli strati di corrosione da una struttura amorfa ad una struttura sempre più cristallina, fino a che non si raggiunge una condizione di stazionarietà (detta stato stazionario), dove spessore e velocità di corrosione raggiungono un valore costante nel tempo

1.4.2 Fattori determinanti della corrosione atmosferica

Come già accennato nella sua introduzione, sono diversi i parametri che vanno ad influenzare l'aggressività della corrosione atmosferica; la loro conoscenza in dettaglio consente di progettare componenti che, in particolare nei casi di esposizione per tempi molto lunghi, resistano meglio ai fenomeni corrosivi [8].

La composizione atmosferica, in termini di gas corrosivi, ricopre una notevole importanza sull'andamento del processo corrosivo in quanto va a definire la corrosività dello strato di elettrolita che riveste la superficie metallica. Molteplici sono le sostanze che risultano essere implicate nei processi corrosivi e la loro concentrazione è spesso dovuto alle attività antropogeniche, che ne alterano fortemente le quantità naturalmente presenti. Brevemente possono essere indicate e descritte le principali sostanze corrosive come:

- Anidride carbonica (CO₂), che risulta essere non reattiva in atmosfera ma se assorbita in acqua porta alla formazione di ioni carbonato moderatamente corrosivi
- Ammoniaca (NH₃) che, nonostante si tratti di una sostanza basica, genera composti fortemente acidi e solfati di ammonio
- Diossido di Azoto (NO₂), che derivano normalmente da processi ad elevate temperature e, per mezzo di reazioni con OH· (radicale idrossile), porta alla generazione di acido nitrico (HNO₃) fortemente solubile in acqua
- Anidride solforosa (SO₂) che è probabilmente il più importante gas corrosivo, che reagendo allo stato gassoso porta a generare acido solforico (H₂SO₄), estremamente solubile in acqua

Notevole importanza rivestono anche i particolati, particelle solide che disperse in atmosfera generano aerosol che depositandosi sulla superficie, date le loro proprietà igroscopiche, trattengono lo strato liquido sulla superficie. Tra queste particelle quelle di maggiore importanza risultano essere i solfuri (es. $(NH_4)_2SO_4$), derivanti da reazioni secondarie dell'anidride solforosa, e i cloruri (es. NaCl), derivanti da atmosfere come quelle marine o quelle altamente industrializzate.

L'Umidità relativa (o RH: Relative Humidity) rappresenta il vapore acqueo contenuto nell'atmosfera ad una data temperatura ed un parametro fondamentale nella descrizione di un processo di corrosione atmosferica, in quanto determina lo spessore dello strato superficiale di elettrolita. Questo influenza notevolmente la corrosione poiché lo spessore del film elettrolitico determina la corrente di riduzione dell'ossigeno, che risulta essere ridotta per spessori elevati dell'elettrolita [9]. Data l'importanza della bagnatura superficiale è stato definito un parametro detto tempo di bagnatura (o TOW: Time Of Wetness), che descrive il tempo effettivo per cui la superficie risulta essere ricoperta da film elettrolita. un di Il TOW viene generalmente definito come il tempo in cui la temperatura è sopra 0 C° e RH \ge 80 %. È possibile stimarlo partendo dai valori ambientali di RH e temperatura e, data la complessità della sua misura, si preferisce utilizzare questi due parametri per descrivere la bagnatura di una superficie.

La temperatura risulta influire notevolmente sulla corrosività atmosferica, in quanto i suoi effetti sono molteplici; il suo incremento influisce sia dal punto di vista dei processi chimici-fisicielettrochimici, accelerandoli, che dal punto di vista dello strato di elettrolita, che tende a desorbire più rapidamente con l'aumentare della temperatura.

L'esposizione agli agenti atmosferici o la sua eventuale schermatura da essi impatta sulle condizioni in cui avviene il processo corrosivo, determinando un diverso comportamento del materiale a seconda dei casi specifici che si presentano. L'eventuale schermatura riduce il possibile contatto della superficie corrosa con particelle atmosferiche grossolane quali sali marini o polveri (permanendo però l'interazione con le particelle più piccole), mentre l'effetto sulle precipitazioni può essere bivalente: da una parte limita l'effetto dilavante delle precipitazioni, che possono ridurre gli effetti corrosivi, mentre dall'altra si limita l'eventuale apporto di ioni che possono accelerare tali processi oppure portare alla dissoluzione dello strato corrosivo superficiale, riducendone l'effetto protettivo (come nel caso delle piogge acide).

La corrosività delle atmosfere è stata classificata per vari materiali metallici secondo la normativa BS EN ISO 9224:2012 [10], in funzione della velocità di corrosione media per il periodo iniziale

di esposizione (fino a 10 anni) e per lo stato stazionario (oltre i 10 anni fino ai 30) per diverse classi di metalli; tale classificazione è descritta in tabella 1.1, riferita al caso degli acciai al carbonio.

Tabella 1.1 Classificazione BS EN ISO di corrosività delle atmosfere per gli acciai al carbon	io nel
periodo iniziale (r_{av}) e per lo stato stazionario (r_{lin}) . Tabella modificata da [10].	

Classi	r _{av} [µm*anno]	r _{lin} [µm*anno]
C1	$r_{av} \leq 0,4$	$r_{lin} \leq 0,3$
C2	$0,4 < r_{av} \le 8,3$	$0,3 < r_{lin} \le 4,9$
C3	$8,3 < r_{av} \le 17$	$4.9 < r_{lin} \le 10$
C4	$17 < r_{av} \le 27$	$10 < r_{lin} \le 16$
C5	$27 < r_{av} \leq 67$	$16 < r_{lin} \leq 39$
СХ	$67 < r_{av} \le 233$	$39 < r_{\text{lin}} \le 138$

2. Gli acciai

2.1 Definizione e caratteristiche

I metalli sono i materiali che più di altri risultano essere colpiti dai fenomeni di degrado causati dalla corrosione atmosferica, ma data la loro buona combinazione di resistenza meccanica, lavorabilità e costi di produzione relativamente contenuti risultano essere la scelta migliore in molte applicazioni strutturali; le leghe metalliche che sono maggiormente utilizzate per questo scopo sono le leghe ferrose, in particolare gli acciai al carbonio.

Gli acciai al carbonio sono leghe ferro-carbonio caratterizzate dal contenere percentuali di carbonio che variano tra lo 0,03% e il 2% di carbonio, che rappresenta il limite superiore della soluzione solida interstiziale costituita da Fe e C [11]; oltre questo valore limite tali leghe prendono il nome di

Sono considerate spesso come semplici leghe binarie Fe-C ma contengono sempre piccole percentuali di altri elementi, che possono essere impurezze indesiderate ma anche elementi volutamente aggiunti per migliorare alcune proprietà della lega.

Le fasi presenti nelle leghe Fe-C all'equilibrio sono contenute nel diagramma ferro-carburo di ferro (Fe-Fe₃C), rappresentato in figura 2.1, con percentuali di carbonio che arrivano fino al 6,67% di C; il composto Fe3C (detto cementite) non è un composto di equilibro (in certe condizioni può decomporsi in fasi più stabili di Fe e grafite) ma data la sua elevata stabilità viene spesso considerato come fase di equilibrio [11].



Figura 2.1 Diagramma Fe-Fe3C con indicati i punti critici, modificata da [12].

Le fasi contenute nel diagramma Fe-Fe₃C sono:

- Ferrite-α: soluzione solida interstiziale del C nel reticolo CCC del Ferro-α (CCC fino a i 912°C), presenta parziale solubilizzazione del C (max. 0,02% a 723°C)
- Austenite (γ): soluzione solida interstiziale del C nel ferro-γ (CFC tra i 912°C ed i 1394°C), con solubilità del C compresa tra lo 0,8% a 723°C ed il 2,06% a 1148°C
- Cementite (Fe₃C): composto intermetallico con composizione definita (93,3% Fe-6,67%C) e limite di solubilità trascurabile
- Ferrite-δ: soluzione solida interstiziale del C nel ferro-δ (CCC tra i 1394°C ed i 1539°C, T_{fus})

Esistono anche altre fasi della lega Fe-C che, seppur non presenti nel diagramma di fase, sono di notevole importanza:

- Perlite: struttura bifasica costituita da lamelle alternati di cementite e Ferrite-α, ottenuta per raffreddamento di un acciaio eutettoidico (tenore di 0,8% di C) a partire da austenite omogenea
- Martensite: soluzione solida interstiziale metastabile del Fe, soprassatura di C, ottenuta per rapido raffreddamento tale da non consentire fenomeni diffusivi del C e generare una distorsione della cella cristallina (da una cella CCC si ottiene una cella tetragonale corpo centrato o TCC)
- Bainite: struttura eutettoidica non lamellare intermedia tra perlite e martensite, ottenuta a partire da un acciaio austenitizzato mediante trattamenti in isoterma dopo rapido raffreddamento a temperatura comprese tra i 550°C ed i 250°C (si definisce ulteriormente la struttura come bainite superiore, per trattamenti in isoterma tra i 550°C ed i 350°C, e bainite inferiore, per trattamenti in isoterma tra i 550°C ed i 250°C)

Le varie fasi che presentano gli acciai al carbonio si ottengono per mezzo di reazioni invarianti, definite dal diagramma di fase come tre punti critici, evidenziati in figura 2.1:

A. Trasformazione Peritettica, a 1495°C

Liquido $(0,53\%C) + \delta (0,09\%C) \rightarrow \gamma (0,17\%C)$

B. Trasformazione eutettica, a 1148°C

Liquido $(4,3\%C) \rightarrow austenite \gamma (2,06\%C) + Fe_3C (6,67\%C)$

C. Trasformazione eutettoidica, a723°C

austenite γ (0,8%*C*) \rightarrow ferrite α (0,02%*C*) + Fe₃*C* (6,67%*C*)

Quest'ultima trasformazione è di notevole importanza tecnologica per gli acciai; si definiscono acciai ipoeutettoidici se hanno tenore di $C \le 0.8\%$ e acciai ipereutettoidici se hanno tenore di $C \ge 0.8\%$.

La presenza di elementi ulteriori al Fe-C, come già accennato prima, talvolta può essere voluto; date le modeste proprietà meccaniche degli acciai al carbonio sono stati sviluppati diverse tipologie di acciai legati, nei quali la presenza di questi elementi consente di migliorare le proprietà di questi acciaio, andando a formare composti ed in particolare carburi; tra i vari elementi leganti utilizzati troviamo Cr, Mn, Mo, ecc... Dal punto di vista composizionale glia acciaio al carbonio vengono classificanti in tre classi [12]:

- Acciai al carbonio
- Acciai basso legati ($\leq 8\%$ di elementi in lega)
- Acciai alto legati (> 8% di elementi in lega)

2.2 Metodi di protezione della corrosione

Come precedentemente descritto, la corrosione è un fenomeno di degrado dovuto ad un processo elettrochimico, dove il metallo si comporta da anodo. Perché tale processo avvenga sono necessarie tre componenti: un'atmosfera aggressiva, un catodo che consenta la semi-reazione di riduzione e un mezzo elettro conduttivo che consenta il passaggio di elettroni. Basandosi sulla conoscenza di tali meccanismi è quindi possibile cercare di limitare gli effetti di degradazione andando a modificarli; i principali metodi utilizzati per la protezione dei materiali metallici sono [13, 14]:

- Protezione galvanica: sfruttando il principio di funzionamento della corrosione galvanica, è possibile andare ad accoppiare un metallo a potenziale minore del matallo da proteggere (anodo sacrificale) in modo tale da ridurre la velocità di corrosione
- Rivestimenti (coating): fornendo una barriera fisica tra il metallo e l'atmosfera, che possono contenere anche inibitori di corrosione e possono essere di natura organica (es. vernici o resine polimeriche), inorganica (es. smalti o fodere vetrose) o metallici (i quali possono anche fornire protezione catodica in caso di danneggiamento dello strato)
- Trattamenti meccanici: modificando la microstruttura del materiale possono in qualche caso (shot peening) migliorare la resistenza a corrosione
- Elementi di lega: modificando la composizione della lega si possono andare a migliorare le caratteristiche di resistenza a corrosione

Mediante quest'ultima tecnica si sono sviluppati nel corso dei decenni svariate tipologie di acciai con migliorata resistenza a corrosione; tra questi notevole importanza la svolgono i weathering steel o acciai CorTen.

2.3 Acciai CorTen

I weathering steel (WS) appartengono alla tipologia degli HSLA (High Strenght Low Alloy) e sono acciai caratterizzati da un contenuto di C inferiore allo 0.2 wt.%, alla quale vengono aggiunti altri elementi quali Cu, Cr, Ni, P, Si e Mn in concentrazione non maggiore al 3-5 wt.% [15, 16].

Gli acciai weathering steel sono anche chiamati CorTen, che deriva dalle sue caratteristiche di resistenza alla corrosione (Cor) e le sue proprietà meccaniche superiori (Ten, che deriva da tensile strenght)

La presenza degli elementi precedentemente citati favorisce la formazione di una patina di prodotti di corrosione ben aderente che aumenta notevolmente la resistenza alla corrosione rispetto ad un acciaio al carbonio (CS), come è possibile evincere dal grafico mostrato in figura 2.2.



Figura 2.2 Andamento della corrosione rispetto al tempo di esposizione tra acciai CorTen (WS) ad acciai al carbonio (CS) in diverse atmosfere corrosive, tratta da [16].

Le condizioni ambientali e di esposizione di questi acciai influenzano notevolmente la formazione della patina protettiva, che risulta valida anche per il suo aspetto estetico; per questo motivo sono spesso utilizzati per strutture civili quali ponti, tetti ed altre strutture portanti ma anche per monumenti e sculture.

2.3.1 Sviluppo storico dei WS

La nascita dei WS si ha dallo sviluppo di acciai contenenti rame a partire dagli studi di Buck nel 1910, in cui si studiava l'aggiunta di rame negli acciai al fine di migliorarne la resistenza a corrosione in vari ambienti a differente corrosività rispetto ai CS [15]. Gli studi giunsero alla conclusione che per concentrazioni di Cu > 0.25% gli effetti sulla resistenza a corrosione erano quasi nulli.

Questi studi diedero il via allo sviluppo dei weathering steel e, in particolare della classe di acciai definiti HSLA (High Strenght Low Alloy), nel corso degli anni 20'. Il primo WS commercialmente disponibile fu sviluppato dalla USS (United States Steel) sotto il marchio USS Cor-Ten steel; il nome fu scelto per evidenziare le sue caratteristiche di resistenza alla corrosione (Cor) e le sue proprietà meccaniche superiori (Ten, che deriva da tensile strenght), che li differenzia dai comuni CS.

Le prime versioni degli acciai USS Cor-Ten erano basati su sistemi Fe-Cu-Cr-P, designati come USS Cor-Ten A e USS Cor-Ten B, a cui successivamente venne aggiunto anche il Ni per migliorare la resistenza alla corrosione in ambiente marino.

Grazie a due importati studi effettuati negli Stati Uniti, a partire dal 1941 da parte dell'ASTM e dal 1942 dalla US Steel Co., si poté avere una maggiore conoscenza del ruolo dei vari leganti nel comportamento all'atmosfera, che portarono a standardizzare il primo WS con specificazione ASTM A-242, il quale presentava una composizione comparabile al USS Cor-Ten A e con resistenza alla corrosione 4 volte superiore rispetto ad un comune CS; successivamente l'alto quantitativo di P è stato ridotto nel tempo a causa degli effetti di infragilimento dati dalla formazione di fosfuri di ferro in fase di saldatura.

Nel 1968 lo standard ASTM A-242 presentava due specificazione, una con un alto contenuto di fosforo (<0.15% P) ed una con un contenuto di fosforo minore (<0.04% P); quest'ultima venne sostituita dallo standard ASTM A-588 WS, che presenta un'inferiore resistenza alla corrosione atmosferica ma una migliore saldabilità, grazie al minor quantitativo di P presente in composizione.

Le attuali composizioni per tipici acciai CorTen ad uso strutturale risultano standardizzate secondo norme EN 10025-5, e sono descritte in tabella 2.1.

	Composizione chimica (alla siviera, %)								
Grado	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Cu	V	Ni
CorTen-	≤0.12	0.25-	0.20-	0.07-	≤0.030	0.50-	0.25-		≤0.65
Α		0.75	0.50	0.15		1.25	0.55		
CorTen-	≤0.16	0.30-	0.80-	≤0.030	≤0.030	0.40-	0.25-	0.02-	≤0.40
В		0.50	1.25			0.65	0.40	0.10	

Tabella 2.1 Composizione standard di acciai CorTen secondo norma EN 100025-5, modificata da[17, 18].

Con lo sviluppo delle composizioni per migliorarne ulteriormente le caratteristiche di resistenza a corrosione date da svariati studi sull'esposizione ambientale di lunga durata di questi acciai [15], a partire dagli anni 80' si è visto un aumento dell'utilizzo per strutture di ponti ed oggi sono molto apprezzati ed utilizzati in particolare in ambito architettonico.

2.3.2 Corrosione atmosferica degli acciai CorTen

La corrosione atmosferica degli acciai CorTen riprende i meccanismi tipici degli acciai basso legati; il processo complessivo può essere descritto dalla reazione [19]

$$Fe + H_2 0 + \frac{1}{2} 0_2 \to FeOOH$$
 (2.1)

Tuttavia, essendo il processo di corrosione atmosferica di natura elettrochimica, è possibile scindere la reazione precedente nelle due semi reazioni, rispettivamente, anodica e catodica del ferro [20]

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \text{ (dissolutione del ferro)}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H^+ + 2e^{-} \rightarrow OH^- \text{ (riducione dell'ossigeno)}$$
(2.2)
(2.3)

Il processo di corrosione è quindi costituito dall'ossidazione del ferro da parte di un ossidante atmosferico (O_2) , al di sotto di uno strato di acqua (elettrolita) che porta alla formazione di una patina di ruggine.

La patina risulta essere molto più complessa di quanto descritta dalla reazione, ed è costituita da vari composti di ossidazione, per lo più ossidi ed idrossidi, che presentano colorazioni caratteristiche; queste fasi sono sinteticamente descritte in tabella 2.3.

 Tabella 2.3 Sintesi dei tipici prodotti di corrosione atmosferica degli acciai CorTen, modificata da

 [15].

Ossidi	Composizione	Colore		
Ematite	α -Fe ₂ O ₃	Rosso o nero [21]		
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	Marrone rossastro scuro		
		[22]		
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Nero [21]		
Ferridrite	Fe ₅ OH ₈ ·4H ₂ O	Rosso scuro [22]		
Idrossidi				
Goethite	α-FeOOH	Giallo-marrone [22]		
Akaganeite	β-FeOOH	Rosso-marrone [22]		
Lepidocrocite	γ-FeOOH	Arancione [21]		
Feroxyhyte	δ-FeOOH	Rosso scuro [22]		

L'aspetto cromatico risulta di notevole importanza, in quanto permette una rapida correlazione con la fase principale costituente la patina e, di conseguenza, lo stadio di avanzamento del processo corrosivo. I principali costituenti sono rappresentati in figura 2.4, con i loro rispettivi colori.



Figura 2.3 Colore dei tipici prodotti di corrosione costituenti le patine, tratta da [22].

Le condizioni in cui si sviluppa il processo dipendono fortemente dal TOW, che definisce la durata del processo elettrochimico ed è fortemente influenzata dalla RH dell'atmosfera; generalmente il processo di corrosione atmosferica inizia intorno al 60% di RH ed aumenta rapidamente la sua velocità intorno per valori compresi tra 80%≤RH<100%. Come già accennato ciò che influenza drasticamente il processo di corrosione atmosferica è l'alternarsi della presenza o meno dello strato di elettrolita sulla superficie metallica ovvero i cicli di bagnatura-asciugatura. Se dal punto di vista generale è già stato accennato i meccanismi che intervengono nelle tre fasi che costituiscono i cicli di bagnatura-asciugatura (vedi sezione 1.4.1), si andrà ora a descrivere nel dettaglio le varie fasi nel caso specifico di un acciaio CorTen, descritte secondo il modello sviluppato da Dilmann [9].

2.3.2.1 Fase di bagnatura

Durante la fase di bagnatura si viene a formare lo strato di elettrolita che consente la dissoluzione anodica del ferro ed è bilanciata dalla riduzione di γ -FeOOH, secondo la seguente reazione [9]

$$\gamma - FeOOH + e^- + H^+ \to \gamma - Fe \cdot OH \cdot OH \tag{2.1}$$

Secondo Strattman questo composto, chiamato lepidocrocite ridotta, presenta la stessa struttura cristallina della γ -FeOOH ma drogata con ioni Fe²⁺, che ne consentono la conduttività ionica [19]. Si avrà un'elevata velocità di dissoluzione del ferro, la cui quantità è però limitata dalla quantità di FeOOH riducibile nello strato di ruggine.



Figura 2.4 Schematizzazione della fase di bagnatura secondo il modello di Dilmann, tratta da [9].

2.3.2.2 Fase bagnata

Dopo che la γ -Fe·OH·OH è stata completamente utilizzata, la riduzione dell'O₂ diventa la reazione catodica

$$\frac{1}{2}O_2 + H^+ + 2e^- \to OH^- \tag{2.2}$$

La velocità di dissoluzione del metallo in questa fase dipende dalla densità di corrente della reazione di riduzione dell' O_2 sulla superficie dei pori; poiché le porosità sono riempite di elettrolita, la diffusività è ridotta rispetto alla fase gassosa e ciò spiega poiché la velocità di corrosione durante la fase bagnata risulta essere molto bassa.



Figura 2.5 Schematizzazione della fase bagnata secondo il modello di Dilmann, tratta da [9].

2.3.2.3 Fase di asciugatura

In questa la fase la velocità di riduzione dell' O_2 è molto elevata a causa dell'assottigliamento dello strato di elettrolita sulla superficie dello strato di ruggine e, data l'elevata velocità di corrosione, essa torna ad essere la reazione catodica. In questa fase si osserva anche la ri-ossidazione della γ -Fe·OH·OH formatasi nella prima fase.



Figura 2.6 Schematizzazione della fase di asciugatura secondo il modello di Dilmann, tratta da [9].

2.3.3 Meccanismo di formazione della patina

A causa dell'elevata velocita di corrosione, la fase di asciugatura dello strato di elettrolita risulta essere quella dominante rispetto alla perdita di metallo nell'intero ciclo di bagnatura-asciugatura; questa fase porta alla rigenerazione di γ -FeOOH ed all'eventuale formazione di α -FeOOH, in particolare in presenza di precipitazioni contenenti impurità come SO₂ (che portano ad abbassare fortemente il pH), che avviene secondo il seguente schema [20]

$$\begin{array}{c} Fe \xrightarrow{Dissoluzione} Fe^{2+} \xrightarrow{Idrolisi} FeOH^{+} \xrightarrow{Precipitazione} \gamma - FeOOH \\ \xrightarrow{Dissolizione} Ossidrossido ferrico amorfo FeO_x(OH)_{3-2x} \xrightarrow{allo stato solido} \alpha - FeOOH \end{array}$$

Una volta che il film di elettrolita si è esaurito il processo si ferma completamente, in attesa che un nuovo ciclo abbia inizio, con una differente intensità del processo corrosivo. Il progressivo avvicendarsi di questi cicli porta alla formazione dello strato di patina; tale processo può essere schematizzato come in figura 2.7.



Figura 2.7 Meccanismo di formazione di una patina stabile e protettiva per un acciaio CorTen, tratta da [15].

Le ottime proprietà di resistenza alla corrosione degli acciai CorTen sono fornite da questa particolare patina che si viene a formare sulla superficie metallica, che presenta una struttura più densa e meglio adesa rispetto alle patine di corrosione tipiche degli acciai al carbonio. La patina è composta da svariati composti di corrosione, descritti precedentemente in tabella 2.3, è

la loro formazione ed eventuale trasformazione dipende fortemente dalle condizioni ambientali in cui avviene il processo di corrosione atmosferica.

Successivamente alla formazione dello strato di elettrolita sulla superficie del metallo ed alla conseguente dissoluzione degli ioni Fe, si osserva la formazione di alcuni composti intermedi, a seconda del pH della soluzione elettrolitica [23, 24]; nel caso di una soluzione alcalina (con pH \geq 7) si osserva la produzione di idrossido ferroso (Fe(OH)₂) il quale, essendo a contatto con l'aria, viene ossidato e reagisce formando goethite (α -FeOOH), nel caso di una soluzione fortemente basica (il quale raramente si manifesta per la corrosione atmosferica), o magnetite (Fe₃O₄), nel caso di una soluzione leggermente basica. Nel caso si presenti la formazione di H₂O₂ come prodotto intermedio della corrosione atmosferica si ha la formazione di ferro-hyxythe (δ -FeOOH), con struttura amorfa ottenuta a causa della violenta ossidazione da parte del perossido e della sua successiva deidratazione ed esposizione all'aria.

Nel caso, invece, in cui la soluzione elettrolitica presenti pH neutro o leggermente acido non si avrà la formazione di Fe(OH)₂ ma di complessi acquosi di coordinazione del Fe(II) dipendenti dalla presenza di eventuali anioni nella soluzione acquosa; questi complessi vengono successivamente ossidati da O2 andando a formare lepidocrocite (y-FeOOH) mediante la formazione di composti intermedi dette "ruggini verdi" o green rust, idrossi-sali misti di Fe(II)/Fe(III) di colore verde, tipicamente presenti nei processi corrosione di atmosferica. A seconda degli anioni disciolti possiamo avere green rust I, tipicamente in atmosfere marine o ricche di ioni Cl⁻, o green rust II, tipici di atmosfere industriali ricche di SO₂; mentre nel secondo caso andranno a trasformarsi in y-FeOOH per ossidazione aerea, i green rust I andranno a formare Fe₃O₄ scura mediante una reazione di lenta ossidazione.

La formazione di γ -FeOOH è la tipica reazione che si osserva negli stadi iniziali della corrosione atmosferica in soluzioni neutre o leggermente acide , seguita dalla successiva trasformazione in α -FeOOH nel lungo periodo di esposizione mediante dissoluzione e riprecipitazione; è stato osservato, infatti, che per campioni esposti la quantità di α -FeOOH risulta aumentare relativamente a quella di γ -FeOOH con il passare del tempo [23].

In atmosfere ricche di ioni Cl⁻, come quelle marine o per effetto dell'uso di Sali deghiaccianti [25, 26], si osserva la precipitazione in soluzione leggermente acide di idrossi-cloruro ferroso β -Fe₂(OH)₃Cl, la cui ossidazione a secco porta alla formazione di Akaganeite (β -FeOOH) [25]. La formazione di quest'ossi-idrossido in ambienti aventi elevate concentrazioni di cloruri Cl⁻, è data dalla sua struttura; essa consiste in ottaedri che formano dei tunnel paralleli delimitati da doppie file di catene condivise, fortemente stabilizzati dalla presenza di ioni Cl⁻ [26].

Negli stadi avanzati di corrosione le patine evolvono in composti maggiormente stabili, quali magnetite Fe_3O_4 e ematite Fe_2O_3 ; tali composti si trovano principalmente negli strati superficiali delle patine di corrosione ed in atmosfere particolarmente inquinate come quelle urbane [15, 27]. La formazione di Fe_3O_4 avviene principalmente da idrossidi ferrosi, quali $Fe(OH)_2$ o ferriidrite, per fenomeni di dissoluzione e precipitazione in presenza di ioni Fe^{2+} , secondo la reazione [28]

$$2 FeOOH + Fe^{2+} \to Fe_3O_4 + 2H^+$$
 (2.3)

A partire da Fe3O4 si possono avere ulteriori fenomeni di ossidazione in aria che portano alla formazione di composti tipici degli stadi avanzati del processo corrosivo quali maghemite (γ -Fe₂O₃) ed ematite (α -Fe₂O₃), seguendo la reazione [29]

$$4Fe_3O_4 + O_2 \to 6Fe_2O_3 + 2H^+ \tag{2.4}$$

Tutti i vari processi di formazione e trasformazione dei composti di ossidazione del ferro possono essere rappresentati come in figura 2.8, dove vengono schematizzate tali fasi ed i corrispettivi processi.



Figura 2.8 Schematizzazione dei principali processi di formazione dei composi di corrosione del ferro, tratta da [28].

2.3.4 Influenza della composizione sulla patina di corrosione

Il meccanismo di formazione della patina di corrosione di un acciaio è fortemente legato alla composizione dello stesso; lo sviluppo delle ricette composizionali degli acciai CorTen è progredito nei decenni, passando da uno studio di tipo empirico ad una progettazione scientifica degli acciai, grazie alla conoscenza del funzionamento dei vari meccanismi di formazione delle patine e di come i vari elementi vadano ad interessarli. Sono già state accennate le caratteristiche composizionali dei tipici acciai CorTen (vedi sezione 2.3 e tabella 2.1) e di seguito verranno descritti gli effetti dei principali elementi leganti costituenti questi acciai

2.3.4.1 Cu

Il rame è considerato il più importante degli elementi leganti degli acciai CorTen e fu il primo i cui effetti resistenza corrosione sulla а furono studiati. Il suo effetto benefico sulla resistenza a corrosione è più accentuato in presenza di S, tipico di atmosfere inquinate come quelle rurali o industriali; grazie alla sua reattività con S, che limita la formazione di solfuri di ferro, i quali in ambiente acido possono reagire e portare alla formazione di [15]. H_2S , estremamente corrosivo Di notevole importanza è il suo effetto sulle patine di corrosione in atmosfere inquinate (data la presenza di SO₂), in quanto la formazione di H₂SO₄ porta ad una maggiore dissoluzione di ioni Cu²⁺ in soluzione acquosa che catalizzano la formazione di δ-FeOOH amorfo nelle vicinanze della superficie metallica; essendo questo strato molto compatto fornisce un effetto protettivo al substrato metallico [24].

2.3.4.2 P

Gli effetti del fosforo si riflettono sia sulle proprietà meccaniche che di resistenza a corrosione dell'acciaio. La presenza di P sulle proprietà meccaniche può avere un effetto sia benefico, dato dall'aumento della resistenza a rottura ed a snervamento, ma anche negativo data la sua alta solubilità e bassa diffusività, che alle temperature tipiche dei trattamenti termici lo porta a segregare a bordo grado, infragilendo l'acciaio. [15]. Gli effetti sulla resistenza a corrosione sono analoghi a quanto visto per il Cu, in quanto in ambienti inquinati (presenza di SO₂) si ha una maggiore quantità di ioni PO₄³⁻, che catalizzano la formazione di uno strato compatto protettivo di δ -FeOOH amorfo nelle vicinanze del substrato metallico. Data la sua influenza negativa sulle è proprietà meccaniche la concertazione massima ammessa è non superiore allo 0,1% wt.

2.3.4.3 Cr

Gli effetti del cromo sono probabilmente quelli meglio compresi; perché tali effetti siano apprezzabili è necessario che la concentrazione sia superiore allo 0,1 wt%, ma se il contenuto di rame è inferiore allo 0.4 wt% la presenza di cromo in concentrazione compresa tra 0.6-1.3 wt% specialmente atmosfere risulta dannosa. in industriali. La presenza del cromo interviene nel meccanismo di formazione della patina di corrosione, in particolare nella formazione della patina interna, che contiene una quantità considerevole di Cr, Cu e P; gli studi effettuati da Yamashita et al. hanno evidenziato che gli strati interni della ruggine risulta essere per la maggior parte y-FeOOH nei primi stadi del processo corrosivo e tende a trasformarsi, attraverso uno stadio intermedio metastabile costituito da ossi-idrossido amorfo (generalmente presente nei primi anni del processo corrosivo atmosferico), in uno strato stabile e protettivo, costituito da α -FeOOH Cr-sostituita (α -(Fe,Cr)OOH o Cr-goethite) nano cristallina densamente impaccata, per lunghi periodi di esposizione atmosferica (diverse decadi). Per lunghe esposizioni la presenza in questo strato di α-FeOOH di Cr porta alla formazione di particelle fini di α-FeOOH che, grazie alla loro struttura fortemente impaccata, mitigano gli effetti di dissoluzione parte del metallo e riduzione da dell'ossigeno [15]. α-(Fe,Cr)OOH possiede, oltre all'effetto barriera dato dal suo notevole impaccamento, l'effetto di selettività cationica per concentrazioni di Cr del 5-10 wt%, che previene la penetrazione di anioni corrosivi (quali Cl⁻ ed SO₄²⁻). Tuttavia la presenza di C in ambienti marini risulta essere nociva, accelerando il processo corrosivo per via dell'abbassamento del pH della superficie metallica, dovuto alla reazione di idrolisi generata dallo ione Cr³⁺.

2.3.4.4 Ni

Il nickel fu aggiunto nella composizione dei WS per ridurre l'infragilimento durante i processi di laminazione a caldo e, in particolare, per migliorare la resistenza alla corrosione atmosferica in ambiente marino. Analogamente al cromo, l'effetto benefico del nichel è rafforzato dalla presenza di piccole quantità di rame. L'effetto sulla patina di corrosione del Ni è analogo a quello del Cr; la presenza di ioni Ni²⁺ favorisce la selettività anionica, limitando l'afflusso di ioni Cl⁻ verso il metallo e favorendo la formazione di uno strato compatto di α -FeOOH rispetto ad uno di β -FeOOH poco protettivo, prevendendo ulteriori fenomeni corrosivi [15, 30].

2.3.4.5 Altri elementi

Vari studi sono stati effettuati anche su altri elementi [15, 31], mostrando che la presenza di alcuni di essi (come Si, C o Mo) possono mostrare effetti benefici oppure avere effetti negativi sulla resistenza a corrosione (come S, che risulta estremamente dannoso anche per le proprietà meccaniche); altri ancora non risultano avere effetti significativi sul comportamento a corrosione (come V, Mn, Al, Co, As e W). Si è inoltre visto come l'aggiusta di quantità modeste di RE (Rare Earth o terre rare) abbia un duplice effetto positivo sui WS dal punto di vista microstrutturale (sostituendo le inclusioni di forma allungata presente, costituite tipicamente da solfuri o ossidi fragili, con solfuri o ossi-solfuri di RE di forma sferica), che si riflette positivamente anche sulla resistenza a corrosione, migliorando la resistenza al pitting e favorendo la corrosione uniforme con formazione di una patina compatta [32].

2.3.5 Effetto delle condizioni di esposizione

Come già accennato nelle precedenti sezioni, la resistenza a corrosione degli acciai CorTen è data dalla morfologia delle proprie patine di corrosione; la formazione di tali patine è subordinata ad un adeguato susseguirsi di cicli di bagnatura e successiva asciugatura ed all'effetto di dilavamento da parte degli agenti atmosferici. Sono svariati i parametri che vanno a modificare la formazione del film elettrolita e la sua successiva asciugatura, ma possiamo suddividerli in due categorie: caratteristiche geometriche ed atmosferiche [15].

Le caratteristiche geometriche vanno ad influenzare l'esposizione del manufatto agli agenti atmosferici e, di conseguenza, la formazione del film di elettrolita. Tra queste caratteristiche l'orientazione e l'angolo di esposizione possono influenzare notevolmente la capacità protettiva della patina che si verrà a creare; la formazione di zone di accumulo di umidità ed eventuali agenti contaminanti (cloruri e solfati) portano a ridurre la velocità di asciugatura di una superficie e/o aumentare la velocità di corrosione; l'eventuale presenza di schermature all'interazione con gli agenti atmosferici può essere favorevole poiché può limitare il deposito e l'accumulo superficiale di agenti corrosivi ma il mancato dilavamento di essi porta ad un aumento della velocità di corrosione.

È necessario, inoltre, tenere conto anche della locazione geografica in cui è posizionato l'elemento esaminato; a seconda della latitudine e longitudine del sito in cui si trova è necessario orientarlo in maniera tale che l'effetto di asciugatura delle radiazione solari sia massimizzato [16].

Le caratteristiche atmosferiche sono riferite soprattutto alla composizione dell'atmosfera ed alla sua corrosività, che può essere classificata come precedentemente descritto in tabella 1.1. L'eventuale esposizione in ambienti interni degli acciai CorTen porta ad una riduzione della corrosione dati dalla minore corrosività atmosferica rispetto a quella esterna; nel caso invece di ambienti in cui si ha una continua esposizione all'elettrolita, che quindi comporta tempi di bagnatura molto lunghi, si perde la capacità protettiva degli acciai CorTen e si raggiungono velocità di corrosione confrontabili con quelle di un CS [16].

La presenza nell'atmosfera di ossidi di zolfo (SO₂), tipicamente riscontrabile in quantità più elevate ambienti urbani o industriali in quanto derivante dai processi di combustione di combustibili fossili, è rilevante poiché causa un'elevata perdita di corrosione se presente in concentrazioni elevate. Il suo effetto è importante nelle fasi iniziali della corrosione, mentre per tempi prolungati l'effetto è più debole, data la formazione di uno strato di α -FeOOH molto compatto per effetto della presenza in lega di elementi quali Cu e P [24]. Ciò vale fino ad un certo valore certo valore critico oltre il quale si osserva un ulteriore aumento del fenomeno corrosivo, come mostrato in figura 2.9.



Figura 2.9 Influenza della concentrazione di SO₂ sulla corrosione di un WS, tratta da [16].

La presenza di cloruri (Cl⁻), è tipica di zone marittime, ma può derivare anche dall'utilizzo di particolari sali deghiaccianti (quali NaCl o CaCl₂), utilizzati nei mesi invernali per evitare la

formazione di ghiaccio sulle strade; la presenza di tali ioni porta alla formazione preferenziale di β -FeOOH, che porta a ridurre la capacità protettiva della patina e richiede un adeguata composizione della lega per limitarne l'effetto dannoso [15, 25].

2.3.6 Efficienza protettiva delle patine di corrosione

La valutazione delle condizioni delle patine di corrosione è fondamentale per tutti i metalli che subiscono un degrado da parte della corrosione, in modo da individuare quando ed in che modo sia meglio agire per preservarli e ripristinarli. Ciò vale anche per gli acciai CorTen poiché, nonostante siano stati sviluppati per limitarne la manutenzione, necessitano di un controllo periodico per far sì che possano raggiungere la durata di vita utile del manufatto oggi stabilita in circa 100 anni [33]. Per ottenere ciò è indispensabile quantificare l'effetto protettivo degli strati di ossidi formatisi, ma il monitoraggio diretto della velocità di corrosione dell'acciaio mediante la misura dello spessore dello strato di ossido è molto difficile sul breve periodo, sia per la scarsa accuratezza delle misurazioni in-situ, che non consente una stima efficace della velocità di corrosione, sia per la durata delle misure che devono essere di almeno 6 anni.

Per lungo tempo si è apprezzata una valutazione visiva dell'ossido in quanto è possibile ricavare una correlazione tra un indice visivo, che classifica la condizione in cui si trova la patina di corrosione, e la velocità di corrosione, ma ciò non fornisce una valutazione quantitativa e quindi i risultati possono variare molto a causa di fattori specifici per ogni elemento in analisi. Inoltre, per questo tipo di analisi è necessario un addetto con un'adeguata esperienza.

Negli ultimi decenni, partendo dagli studi di Yamashita sull'effetto della durata della corrosione sugli strati ossidi, si è definita una stima di protezione basato sulla composizione degli strati di ossidi formati sui WS, il PAI (Protective Ability Index). Dagli studi di Yamashita [26, 33, 34] è stata messa in evidenza una forte correlazione tra la velocità di corrosione e il rapporto di massa dei vari componenti che costituiscono le patine, ottenuto mediante analisi XDR delle stesse.

L'indice PAI è pari al rapporto α/γ , dove α è la massa di α –FeOOH cristallino e γ è la massa di γ –FeOOH, nel caso di ambienti con concentrazioni di cloruri bassi o nulli. All'aumentare delle concentrazioni di cloruri risulta essere importante sull'efficacia protettiva della patina la presenza sempre maggiore di γ -FeOOH; l'indice PAI risulta essere, in questo caso, fortemente correlato col il rapporto di masse α/γ^* , dove α è la massa di α –FeOOH cristallino e $\gamma^* = \gamma + \beta + s$ è la massa totale di γ -FeOOH, β -FeOOH e ossidi ferrosi di tipo spinello, i quali sono indicati, rispettivamente, come γ , β e s.

Si considera come PAI il rapporto α/γ^* , ma a causa della maggiore attività data da β -FeOOH si ottengono range di valori di corrosione molto ampi nel caso in cui $\alpha/\gamma^* < 1$ è stato necessario introdurre un ulteriore rapporto di massa definito come $(\beta + s)/\gamma^*$, in modo tale da distinguere la massa $(\beta + s)$ da γ all'interno della massa totale γ^* .

È quindi possibile descrivere il PAI sia con α/γ^* che con $(\beta + s)/\gamma^*$ ed è possibile correlare tali valori con la velocità di corrosione, definendo tre categorie di patine in funzione della loro composizione:

- Categoria I ($\alpha/\gamma^* < 1$ e (β + s)/ $\gamma^* > 0.5$, velocità di corrosione > 0.01 mm/y): presenta patine composte per oltre la metà da β -FeOOH e ossidi ferrosi di tipo spinello, tipici di ambienti che presentato elevate concentrazioni di cloruri, i quali provocano un aumento della velocità di corrosione. Questo porta alla formazione di uno strato non protettivo e poco adeso alla superficie dell'acciaio e questa categoria viene definita *ruggini attive*.
- Categoria II (α/γ*<1 e (β + s)/γ*<0.5, velocità di corrosione < 0.01 mm/y): presenta grande quantità di γ-FeOOH, che per un lungo periodo di esposizione porta alla riduzione della velocità di corrosione al di sotto dei 0.01 mm/anno. Questa tipologia di patine sono state riscontrate in ambienti poco corrosivi (zone montane e rurali) e in componenti che presentavano un basso tempo di bagnatura e viene definita come *ruggini inattive*, poiché rimane agli stadi iniziali di corrosione e non è affetta dalle reazioni di tipo redox.
- Categoria III ($\alpha/\gamma^*>1$, indipendente da ($\beta + s$)/ γ^* , velocità di corrosione < 0.01 mm/y): presenta patine molto adese al substrato metallico è vengono definite come *ruggini protettive*.

Il PAI, descritto sia dall'indice α/γ^* che $(\beta + s)/\gamma^*$, rappresenta un utile strumento per la valutazione quantitativa dell'effetto protettivo delle patine, è può essere descritto attraverso un diagramma ternario, visibile in figura, in funzione della quantità di γ , $\beta + s \in \alpha$ e dei rapporti di massa.



Figura 2.10 Diagramma ternario di composizione delle ruggini di un WS, tratta da [33].

3. Spettroscopia D'Impedenza Elettrochimica (EIS)

Il monitoraggio dell'interazione tra metallo ed ambiente riveste una notevole importanza in particolare per quanto riguarda la manutenzione e la salvaguardia dei beni culturali e/o architettonici; tale operazione deve svolgersi nel modo meno invasivo possibile per il manufatto e non devono modificarne l'aspetto in nessun modo [35].

Le prime tecniche elettrochimiche utilizzate per trattare i fenomeni di corrosione dei metalli portavano alla completa rimozione dei prodotti di corrosione e risultavano essere fortemente invasive; con il tempo e lo sviluppo di nuovi criteri per la conservazione dei beni culturali tali tecniche furono abbandonate per far spazio a nuove tecniche.

Diversi studi hanno evidenziato la possibilità di sfruttate tecniche elettrochimiche per valutare l'efficacia protetica di patine o rivestimenti attraverso di parametri quali E_{corr} o R_P , che consentono di valutare lo stato dei manufatti e di misurarne la velocità di corrosione in maniera non distruttiva ed in tempi molto più brevi delle tipiche esposizioni naturali; tra le varie tecniche utilizzate la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS) è probabilmente la più importante.

3.1 Cella di misura

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è basata sull'applicazione di una corrente alternata (CA), con voltaggi modesti (di solito 10-20 mV), alla patina del metallo in esame. Mediante una cella elettrochimica si analizza la risposta del sistema e si calcola l'impedenza attraverso l'acquisizione di diversi valori dell'analisi in un range di frequenze tra 100 kHz ed alcuni mHz.

Per fare ciò si utilizza una tipica cella elettrolitica a 3 elettrodi:

- Elettrodo di lavoro (working), costituito dal metallo in esame
- Elettrodo di riferimento (reference), che possiede un potenziale stabile e non polarizzabile
- Elettrodo ausiliario (counter), che risulta inerte nell'elettrolita

Il vantaggio di tale configurazione risiede nel fatto che riduce gli effetti sulle impedenze misurate dati dalla resistenza tra counter e soluzione. Questa configurazione viene utilizzata in laboratorio ma risulta poco pratica e versatile da utilizzare; per le campagne di analisi in-situ questo approccio è stato ottimizzato attraverso lo sviluppo di specifiche celle di misura [35].

Esistono anche altre varianti di celle, le quali presentano un anello magnetico per effettuare il fissaggio sul manufatto, in questo caso sarà necessario che il manufatto sia ferromagnetico [15, 35].

3.2 Principio di funzionamento

Per introdurre il concetto di impedenza è necessario partire dal concetto di resistenza elettrica; per resistenza elettrica si intende la capacità di un circuito elettrico di resistere ad un flusso di corrente [36].

La resistenza elettrica è definita dalla legge di Ohm, cioè il rapporto tra corrente (I) e tensione (E)

$$R = \frac{E}{I}$$

(3.1)

Questa relazione è valida nel caso del solo resistore ideale, che presenta alcune semplificazioni:

- > La legge di Ohm è valida per tutti i valori di corrente e tensione
- > Il valore di resistenza è indipendente dalla frequenza
- > I segnali di corrente di CA e tensione nel resistore sono in fase tra loro

Nella realtà gli elementi circuitali mostrano comportamenti molto più complessi e per questo motivo si preferisce utilizzare l'impedenza, la quale non è limitata dalle semplificazioni precedentemente citate.

L'impedenza elettrochimica è normalmente misurata applicando una CA ad una cella elettrochimica e misurando la corrente in tale cella; in genere il segnale di eccitazione è piccolo in modo che la risposta sia pseudo-lineare. Questo fa sì che applicando un potenziale sinusoidale si abbia in risposta una corrente sinusoidale della medesima frequenza ma traslata in fase.



Figura 3.1 Forma d'onda sinusoidale di potenziale applicato e corrente di risposta, tratta da [37].

Il segnale di eccitazione può essere espresso come funzione del tempo con la forma

$$E_t = E_0 \cos(\omega t) \tag{3.2}$$

$$I(t) = E_0 \cos(\omega t - \phi) \tag{3.3}$$

dove ω è la frequenza (in hz) e φ è la fase.

L'impedenza si può quindi esprimere come funzione della fase ϕ e dell'ampiezza Z0 attraverso la legge di Ohm come

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)}$$
(3.4)

La risposta ad un segnale di eccitazione sinusoidale può essere rappresentato in un grafico chiamato "figura di Lissajous".



Figura 3.2 Rappresentazione della Figura di Lissajous, tratta da [36].

Attraverso la relazione di Eulero

$$\exp(i\phi) = \cos\phi + i\sin\phi \tag{3.5}$$

È possibile rappresentare l'impedenza come funzione di un valore complesso $i^2 = -1$; si avrà quindi che

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \frac{E_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp(i\omega t - \phi)} = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi)$$
(3.6)

L'espressione di $Z(\omega)$ è quindi composta da una parte reale ed una immaginaria è può essere rappresentata graficamente ponendo la parte immaginaria sull'asse delle ordinate e la parte reale sull'asse delle ascisse; tale rappresentazione prende il nome di diagramma di Nyquist.

Nel diagramma di Nyquist è possibile rappresentare l'impedenza come un vettore di lunghezza |Z| e l'angolo tra tale vettore e l'asse delle ascisse rappresenta invece la fase ϕ [36].



Figura 3.3 Rappresentazione di Nyquist di un generico spettro EIS, tratta da [37]

Da tenere in considerazione il fatto che nel diagramma rappresentato in figura 3.3 l'asse delle ordinate è in realtà negativo e, inoltre, la rappresentazione di Nyquist presenta uno svantaggio; dato un punto qualsiasi del grafico non è possibile stabilire la frequenza utilizzata per quel punto.

Un'altra rappresentazione possibile per l'impedenza è quella del grafico di Bode, in cui la frequenza ω sull'asse delle ascisse mentre sia il logaritmo del valore assoluto dell'impedenza, $\log |Z|$, che la fase φ sono rappresentati sull'asse delle ordinate. La rappresentazione in scala logaritmica della frequenza e del modulo dell'impedenza è data dal fatto che tali valori presentano un range molto ampio, che può spaziare di vari ordini di grandezza; tale rappresentazione presenta il vantaggio di rappresentare esplicitamente i valori di frequenza, al contrario di quella di Nyquist.



Figura 3.4 Rappresentazione di Bode di un generico spettro EIS, tratta da [37].

Entrambe le rappresentazioni vengono utilizzate in maniera proficua nell'ambito della letteratura scientifica ma con alcune accortezze

- Nyquist: viene preferita per i casi in cui si ha un range di impedenza modesto
- Bode: è ritenuta valida per valutare l'efficacia protettiva di una patina solo se rappresentate sia l'impedenza Z che la fase φ

3.3 Analisi ed interpretazione dati

L'analisi ed interpretazione dei dati EIS viene effettuata utilizzando dei circuiti elettrici equivalenti; tali circuiti rappresentano il sistema elettrochimico e ne descrivono il significato fisico. Tale operazione deve prevedere l'impiego di una componente hardware, costituita dal potenziostato che fornisce il segnale di eccitazione ed analizza il segnale di risposta, e di una componente software, che permette di rielaborare i dati ottenuti in forma grafica e di identificare il circuito che meglio si adatta ad essi, comparando la risposta di un circuito equivalente rispetto quella ottenuta dall'analisi EIS. Sono necessari poi alcuni requisiti sperimentali per poter svolgere un'analisi accurata [38]:

- Range di frequenze: dipende dal sistema analizzato, ma tipicamente si analizzano frequenze comprese tra i 20 kHz ed i 10 mHz con almeno 10 punti di analisi equamente distribuiti sulla scala logaritmica per ordine di grandezza
- Current measuring resistor: data la grande variazione che i valori di impedenza possono subire durante la misura e necessario regolare la Rm, in modo tale che i valori di impedenza siano misurati correttamente sia ad alte frequenze (impedenze basse) che a basse frequenze (impedenze alte)
- Segnale di CA: perché il segnale non alteri eccessivamente il sistema è necessario applicare una piccola corrente alternate, in genere intorno ai 10 mV
- Media dei dati: per ottenere una rappresentazione adeguata dei dati e necessario un numero adeguato di misure effettuate
- Visualizzazione dei dati sperimentali: visualizzare i dati ottenuti durante la misurazione è utile al fine di identificare eventuali errori di set-up di strumentazione

3.4 Elementi circuitali equivalenti

La modellazione attraverso circuiti equivalenti dei dati ottenuti attraverso analisi EIS è usata per definire il significato fisico del sistema elettrochimico in analisi; tale modellazione è effettuata attraverso tipici elementi circuitali quali resistori (R), capacitori (C) ed induttori (L), i quali possono essere combinati ponendoli in serie o in parallelo [36].

Per definire fisicamente il sistema elettrochimico si considerano diversi elementi, raccolti in tabella 3.1.

Elementi equivalenti	Impedenza
R	R
С	¹ / _{jωC}
L	jωL
W	$\frac{1}{Y_o\sqrt{j\omega}}$
W	$\tanh(\delta\sqrt{j\omega})/Y_o\sqrt{j\omega}$
СРЕ	$\frac{1}{Y_o(i\omega)^{lpha}}$

 Tabella 3.1 Equazioni d'impedenza dei principali elementi usati nei circuiti equivalenti, modificata da [36].

3.4.1 Resistenza della soluzione (Rs)

È spesso un fattore significativo di una cella elettrochimica, ma i moderni potenziostati a 3 elettrodi compensano tale resistenza tra l'elettrodo ausiliario e quello di riferimento. Sarebbe possibile calcolare tale valore dalla conduttività della soluzione, ma a causa di una non omogenea distribuzione delle correnti all'interno della cella ciò non viene fatto e viene ricavato dallo spettro EIS.

3.4.2 Capacità del doppio strato elettrico (Cdl)

L'adsorbimento sulla superficie dell'elettrodi di ioni dalla soluzione elettrolitica porta a generare un doppio strato elettrico e questo genera una separazione tra l'elettrodo e gli ioni in soluzione; questo spazio isolante forma un capacitore. La capacità di questo doppio strato dipende da diverse variabili (potenziale di elettrodo, temperatura, concentrazione ionica, ecc.) ma può essere stimata con un valore di 20-60 μ F/cm².

3.4.3 Resistenza di polarizzazione (RP)

La polarizzazione dell'elettrodo a causa dell'applicazione di potenziale che discosta il sistema dal suo valore di circuito aperto può portare alla generazione di correnti dovute a reazioni elettrochimiche sulla superficie dell'elettrodo; tale processo è descritto dettagliatamente nella sezione 1.3.2.

Quando le reazioni all'elettrodo sono cineticamente controllate, la corrente passante nell'elettrodo (I_{corr}) è correlata alla resistenza di polarizzazione R_P all'interfaccia elettrolita-metallo, che viene modellata da un apposito resistore. Questa resistenza può essere correlata, nel caso che il rivestimento risulti danneggiato, alla resistenza dei pori.

3.4.4 Resistenza al trasferimento di carica (Rct)

Una singola reazione elettrochimica cineticamente controllata genera una resistenza analoga a quella vista precedentemente; tali reazioni portano ad un trasferimento di carica alla superficie, come descritto dettagliatamente nella sezione 1.3.2. Ciò porta alla generazione di un sovra voltaggio η che è correlato ad una resistenza

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi^0} \tag{3.7}$$

la quale può essere anche considerata come la resistenza del rivestimento (Rc) e quindi utilizzata per valutarne la sua efficacia protettiva.

3.4.5 Capacità del rivestimento (Ccoat)

Il rivestimento di un metallo genera un comportamento che può essere descritto come un capacitore; la capacità del rivestimento varia con la quantità di elettrolita adsorbito ed attraverso l'analisi EIS è possibile valutare il degrado del rivestimento.

3.4.6 Impedenza di Warburg (W)

Quando la velocità di corrosione risulta controllata dai fenomeni diffusivi (es. presenza di pori nel rivestimento) si genera un'impedenza nota come impedenza di Warburg. Tale impedenza dipende dalla frequenza del potenziale di eccitazione dove per alte frequenze la diffusione è limitata è quindi W è piccola, mentre per basse frequenze la diffusione è maggiore è quindi W è grande. Si possono definire due impedenze di Warburg, in funzione della frequenza considerata e dello spessore dello strato di diffusione. Nel caso si consideri uno strato di diffusione di spessore infinito l'impedenza di Warburg "infinita" prende la seguente forma

$$Z = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \tag{3.8}$$

dove σ è il coefficiente di Warburg che dipende da diversi parametri del sistema elettrochimico. Nei casi reali, invece, si ha uno strato di diffusione limitato è tale equazione a basse frequenze non è più rispettata; l'impedenza prende quindi la forma dell'impedenza di Warburg "finita", che segue la seguente equazione

$$Z_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 - i) \tanh(\delta \sqrt{\frac{i\omega}{D}})$$
(3.9)

dove δ è lo spessore dello strato di diffusione di Nerst e D è un valore medio di coefficiente diffusivo delle specie diffondenti.

Tale equazione per $\delta \rightarrow \infty$ o per $\omega \rightarrow \infty$ viene semplificata dall'equazione 3.8.

3.4.7 Elemento a fase costante (CPE)

Può succedere un capacitore ideale non sia capace di modellare i dati sperimentali a causa di vari fattori (rivestimenti non uniformi, distribuzione delle correnti non omogenee, ecc.) [30]; essi si comportano invece come un elemento a fase costante, la cui impedenza viene descritta dalla forma

$$Z = \frac{1}{Y(i\omega)^{\alpha}}$$
(3.10)

Dove Y è una costante, i è pari a $\sqrt{-1}$, ω è la frequenza e α è un esponente compreso tra $-1 \le \alpha \le 1$. Si ha che:

- $\alpha=0$: il CPE è equivalente ad un resistore
- α =-1: il CPE è equivalente ad un induttore
- $\alpha = 1$: il CPE è equivalente ad un capacitore
- α =0,5: il CPE è equivalente ad un'impedenza di Warburg.

3.5 Circuiti elettrici equivalenti

I circuiti equivalenti utilizzabili per descrivere fisicamente un sistema elettrochimico sono molteplici, ma derivano essenzialmente dalla combinazione in serie o in parallelo dei vari elementi circuitali precedentemente descritti; i principali circuiti equivalenti utilizzati sono sostanzialmente di 4 modelli:

1) Rivestimento puramente capacitivo

Descrive un rivestimento intatto, che presenta elevata impedenza, ed è costituito da un resistore (dovuto all'elettrolita) e da un capacitore.



Figura 3.5 Circuito equivalente per un rivestimento puramente capacitivo, modificata da [36].

Dal diagramma di Nyquist non è possibile ottenere i valori di capacità del rivestimento ma è possibile ottenere la resistenza della soluzione elettrolitica all'intercetta tra curva e asse reale.



Figura 3.6 Rappresentazione di Nyquist generica per un rivestimento capacitivo, modificata da [36].

Attraverso il diagramma di Bode è possibile invece ricavare la capacità elettrica del rivestimento ma non è possibile ottenere il valore della resistenza della soluzione, in quanto anche a 100 kHz si osserva un valore di impedenza del rivestimento maggiore di quella della soluzione. L'adsorbimento di acqua da parte del rivestimento è un processo lento, ma a tale fenomeno si può attribuire l'aumento della capacità dello stesso.



Figura 3.7 Rappresentazione di Bode generica per un rivestimento capacitivo, modificata da [36].
2) Cella di Randall

Uno dei modelli circuitali più semplici e comuni, costituito dalla resistenza della soluzione in serie ad un capacitore del doppio strato in parallelo ad un resistore di trasferimento di carica o di polarizzazione. Questo circuito può essere valido a sé stante oppure può essere utilizzato come base per sviluppare modelli più complessi.



Figura 3.8 Circuito equivalente per una cella di Randall, modificata da [36].

Il diagramma di Nyquist per una cella di Randall è sempre costituito da un semi-cerchio, dalla quale si possono ottenere le varia informazioni riguardanti il rivestimento (impedenza ricavata dal diametro del semi-cerchio) e la soluzione (all'intercetta posta vicino all'origine).



Figura 3.9 Rappresentazione di Nyquist generica per una cella di Randal, modificata da [36].

Nel diagramma di Bode il valore di impedenza del sistema si ottiene direttamente dal grafico delle impedenze e la fase non raggiunge un angolo di 90° come nel caso puramente capacitivo; tale valore di fase viene avvicinato se i valori di impedenza di R_P e R_s risultano essere molto diversi.



Figura 3.10 Rappresentazione di Bode generica per una cella di Randall, modificata da [36].

3) Controllo misto diffusivo e cinetico

Questo modello riprende quello di una cella di Randall, dove la polarizzazione è data dalla combinazione di processi cinetici e diffusivi, descritti nel modello da Rct e W. La presenza di un elemento di Warburg è data dalla pendenza di 45° della curva, sia nel diagramma di Nyquist che in quello di Bode.



Figura 3.11 Circuito equivalente per un sistema con controllo misto, modificata da [36].



Figura 3.12 Rappresentazione di Nyquist generica per un sistema con controllo misto, modificata da [36].

La curva complessiva è data dalla combinazione delle curve ottenute dalla cella di Randall e dalla singola impedenza di Warburg, in particolare a basse frequenze dove si può osservare meglio la differenza di intensità e pendenza della curva tra l'elemento capacitivo e di Warburg.



Figura 3.13 Rappresentazione di Nyquist generica per un sistema con controllo misto, modificata da [36].

4) Metallo rivestito

Un rivestimento metallico integro riprende il comportamento di un circuito puramente capacitivo, ma con il tempo può degradare ed il suo comportamento può diventare più complesso da descrivere, a causa della penetrazione di acqua nel rivestimento ed alla formazione di una nuova interfaccia sottostante al rivestimento.



Figura 3.14 Circuito equivalente per un tipico metallo rivestito, modificata da [36].

Il modello è costituito da un capacitore Cc, che rappresenta il rivestimento intatto, e Rpo rappresenta la resistenza dei canali conduttivi ionici che si sono creati nel rivestimento (possono non essere dei pori riempiti di elettrolita). La presenza di un capacitore Cdl e di un resistore Rct in parallelo rappresenta l'interfaccia tra una sacca di elettrolita ed il metallo che si è creata al di sotto del rivestimento.

Il diagramma di Nyquist è costituito da due semi-cerchi, dati dalla presenza di due costanti di tempo ben definite; questo non è ben visibile nel diagramma di Bode. Se non si raggiungono frequenze adeguatamente alte non è possibile ricavare la resistenza dell'elettrolita dal diagramma di Bode, ma non essendo una proprietà del rivestimento non è importante se si stanno studiando le proprietà di quest'ultimo.



Figura 3.15 Rappresentazione di Nyquist generica per un metallo rivestito, modificata da [36].



Figura 3.16 Rappresentazione di Nyquist generica per un metallo rivestito, modificata da [36].

Come si può vedere esistono diversi modelli applicabili, ma non esiste un modello univocamente valido per un dato sistema; questo è uno svantaggio di questa tecnica di analisi ed è necessario, quindi, valutare con attenzione che un dato modello circuitale rispecchi effettivamente il comportamento fisico di tale sistema.

Partendo da modelli semplici ed aggiungendo via via vari elementi, aumentando quindi il numero di variabili costituenti il circuito, si riesce spesso ad ottenere un modello che rispecchi i dati ottenuti, ma questi elementi hanno poca rilevanza sul sistema e possono portare ad errate valutazioni; in sintesi, il modello più semplice possibile che si adatti ai dati sperimentali è quello da preferire.

Parte Sperimentale

4. Obiettivo

Nella parte introduttiva si sono andati a descrivere quelli che sono gli aspetti teorici dei fenomeni corrosivi, in particolare di quello atmosferico, degli acciai CorTen, e delle tecniche sviluppate per il monitoraggio dei fenomeni di corrosione. Come descritto precedentemente gli acciai CorTen negli ultimi anni sono diventati di uso abbastanza comune, al di là delle loro applicazioni civili, in ambito artistico-architettonico grazie al loro aspetto estetico gradevole e cangiante con il passare del tempo. Questo loro utilizzo mette in evidenza la necessità di sviluppare tecniche di monitoraggio e controllo dei fenomeni corrosivi che siano non distruttive ed il meno impattanti possibile per il manufatto; si vuole inoltre valutare l'efficacia e l'eventuale degrado di rivestimenti applicati sui metalli, che nel caso specifico degli acciai CorTen vengono prodotti dall'acciaio stesso interagendo con l'atmosfera. Lo scopo di questo lavoro di tesi è quindi il monitoraggio e lo studio dei fenomeni corrosivi che intervengono negli acciai CorTen applicati in ambito architettonico, e che quindi richiedono un approccio conservativo e non invasivo dell'analisi; per giungere a questo scopo è stata svolta una campagna di misurazione mediante tecnica EIS in-situ, per la quale è stata sviluppata un'apposita configurazione attraverso celle di misura opportunamente progettate. I risultati ottenuti sono poi stati confrontati con quelli ottenuti da una precedente campagna di misurazioni effettuata per un precedente lavoro di valutarne l'evoluzione. tesi [39]. al fine di A ciò sono state affiancate anche tecniche di analisi morfologiche e composizionali su alcuni campioni massivi e di patina che è stato possibile ricavare dal sito di analisi, al fine di valutare eventuali correlazioni con le analisi elettrochimiche svolte.

5. Caso studio: il complesso residenziale 25 Verde

Il caso studio scelto in questo lavoro di tesi è il complesso residenziale 25 Verde, noto anche come "Casa degli Alberi", situato a Torino in Via Chiabrera 25, progettato dall'architetto Luciano Pia e costruito tra il 2007 ed il 2011 [40].



Figura 5.1 Posizione geografica del complesso 25 Verde, tratta e modificata da Google Maps[©].

L'edificio ricopre una superficie di 7500 m² ed ospita 63 unità abitative sui 6 livelli presenti, incluso il piano terra. Questo edificio nasce dal desiderio di voler ricreare una porzione di bosco all'interno di una grande città industrializzata e tale effetto si è ottenuto attraverso una folta vegetazione che cresce rigogliosa non solo nella corte centrale, ma anche all'interno delle grandi fioriere posizionate sui vari piani che costituiscono la struttura; tale vegetazione svolge non solo una funzione estetica ma genera anche un microclima ideale all'interno dell'edificio, "isolandolo" dalla città circostante, abbattendo una notevole quantità di CO₂ e polveri sottili ed arriva a generare fino a 150 litri di O₂ l'ora. Si ha inoltre la presenza di numerosi specchi d'acqua e le facciate sono rivestite da scandole in legno per richiamare la corteccia di un albero.



Figura 5.2 Vista esterna del complesso residenziale 25 Verde, tratta da [41]. Beppe Giardino ©

Per far sì che struttura e vegetazione siano un tutt'uno si è optati per l'acciaio CorTen come materiale per gli elementi strutturali (sotto forma di profilati e lamiere), per i sostegni ai balconi, per gli elementi di completamento (come scale e fioriere) e per il sostegno alle parti in calcestruzzo armato, garantendo così anche la resistenza al fuoco degli elementi strutturali. Molti di questi elementi presentano forma alberiforme, per richiamare ulteriormente la figura di una foresta, e sono ottenuti per taglio laser ed opportunamente forate per consentire lo scarico delle acque meteoriche.



Figura 5.3 Particolari interni del complesso 25 Verde, tratta da [41]. Beppe Giardino ©

L'edificio nasce con un'impronta prettamente green e questo si riflette anche sull'elevata efficienza energetica dell'edificio, ottenuta sia mediante opportune soluzioni integrate, quali l'isolamento mediante cappotto termico o lo studio del posizionamento di terrazzi e vegetazione al fine di evitare il surriscaldamento degli appartamenti nei mesi estivi, e scelte impiantistiche come l'utilizzo di pompe di calore ad acqua di falda ed il recupero dell'acqua piovana, usata poi per irrigare il verde presente.



Figura 5.4 Particolari di alcuni elementi strutturali in CorTen (a sx.) e vista della corte interna (a dx.), tratta e modificata da [41]. Beppe Giardino ©

6. Campagna di analisi in-situ delle patine di corrosione

6.1 Analisi delle patine mediante EIS in-situ

La campagna di analisi EIS in-situ svolta in questo lavoro di tesi è stata compiuta all'interno complesso residenziale, al fine di valutare lo stato delle patine di corrosione formatesi sulle strutture in acciaio CorTen esposte ad un ambiente urbano.

Il sito di analisi, come si può vedere dalle mappe satellitari in figura 5.1, è localizzato in una zona densamente urbanizzata, ma in cui vi è presenza di una fitta vegetazione all'interno della struttura. Questo indica la presenza di inquinanti atmosferici tipici di zone altamente urbanizzate (SO₂, NO₂, ecc.); vi è un elevato tasso di RH non tanto dato dalla posizione del complesso vicino al fiume Po, che scorre in linea d'aria a circa 300 metri di distanza, quanto alla fitta vegetazione e dalla presenza di grandi vasche d'acqua presenti all'interno della struttura.

I punti di analisi, i quali sono indicato schematicamente sulla mappa in figura 6.1, sono stati svolti su diversi elementi strutturali posti al piano terra, in prossimità di vegetazione, ristagni di acqua ed esposizione più o meno netta agli agenti atmosferici, in maniera tale da confrontare le condizioni delle patine di corrosione al variare delle condizioni di esposizione ambientale.



VIA CHIABRERA

Figura 6.1 Mappa dei punti di analisi effettuati.

I punti di analisi indicati come L01 e L02 sono posti su di un laminato, riparato dalla diretta esposizione agli agenti atmosferici ma posto in vicinanza della corte del complesso e ciò rende possibile un loro marcato effetto sulla formazione delle patine. L'analisi è stata svolta su due aree della superficie, una di colorazione più rossa ed una di colorazione più scura, già analizzate durante la precedente campagna di misure, svoltasi nel 2016 per un precedente lavoro di tesi [40], al fine di valutare il comportamento sia al variare del colore della patina che per analizzare l'evoluzione delle patine su un ampio periodo di tempo.

I punti di analisi indicati come L06 e L07 sono stati effettuati su di un laminato posto in una zona maggiormente esposta agli agenti atmosferici e con notevole presenza di umidità, dati dalla presenza di vegetazione sul terreno sottostante e per la presenza di vasche d'acqua nelle vicinanze. L'analisi è stata svolta su due facce del laminato, una esposta esteriormente, per il punto L06, e l'altra esposta interiormente, per il punto L07.

I punti di analisi indicati come L09 e L10 sono stati effettuati sulla faccia interna di un laminato posto in una posizione riparata dagli agenti atmosferici e lontana da acqua e vegetazione. L'analisi è stata svolta su due aree di questa superficie, una di colorazioni più chiara e l'altra di colorazione più scura, per confrontare una possibile variazione del comportamento elettrochimico delle patine al variare del colore.

Il punto di analisi L11 è stato svolto su un laminato posto in una posizione riparata dagli agenti atmosferici. L'analisi è stata effettuata su una porzione di patina poco compatta e di colorazione chiara.

6.2 Campionatura delle patine di corrosione

Sul sito di campionatura sono stati prelevati alcuni campioni massivi e di patine al fine di effettuarne la caratterizzazione sia dal punto di vista composizionale che dal punto di vista micro-morfologico. Dato che le analisi sono state svolte su di un bene architettonico non è stato possibile effettuare campionature intensive e quindi i campioni prelevati risultano essere di dimensioni modeste.

I campioni di patina sono stati prelevati dagli elementi strutturali in acciaio CorTen sulla quale sono state effettuate le misure EIS, al fine di trovare un'eventuale correlazione tra la composizione della patina ed il suo comportamento elettrochimico, e sono indicati schematicamente nella mappa in fig. 4.6.



Figura 6.2 Mappa dei punti di campionamento delle patine di corrosione.

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

Nel caso di misurazioni in-situ si utilizza un dispositivo portatile, il quale può lavorare autonomamente, immagazzinando i risultati nella propria memoria, oppure accoppiato con un computer portatile per osservare le tracce d'impedenza man mano che la misurazione precede.

La configurazione strumentale utilizzata in questo lavoro di tesi è visibile in figura 6.3; le analisi sono state svolte utilizzando un potenzionstato commercialmente disponibile (Ivium-CompactStat.e 10800), capace di misurare impedenza in un range compreso tra $10 \Omega e 1 T\Omega$., con un errore inferiore del 5% per l'impedenza e del 3% sulla fase. Questo dispositivo può lavorare autonomamente, immagazzinando i risultati nella propria memoria, oppure accoppiato con un computer portatile per osservare le tracce d'impedenza man mano che la misurazione precede, come è stato fatto in questo caso.



Figura 6.3 Strumentazione utilizzata per le analisi EIS in-situ.

Le misurazioni sono effettuate con una soluzione elettrolitica di Na_2SO_4 0,1 M, in un range di frequenze compreso tra 0,01 Hz e 100 kHz, attraverso la stimolazione del provino con una piccola corrente alternata, con un range di voltaggio di 10-100 mV, mentre si compensa il potenziale di corrosione aperto (E_{OCP}) [35].

Sono state utilizzate celle in ABS, ottenute mediante stampa 3D, in acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) di diametro 30 cm esterno e 8 cm interno, con un'area di misura di circa 1 cm², e un tubo d'ingresso nella quale è possibile inserire l'elettrolita mediante una pipetta [43]. Il tubo di uscita

permette l'uscita dell'aria per favorire il completo riempimento della cella il cui volume interno è di circa 1 cm³.

Le tipiche analisi effettuate mediante tecnica EIS richiedono l'utilizzo di celle a tre elettrodi, le quali riducono gli effetti sulle impedenze misurate dati dalla resistenza tra counter e soluzione, ma tale complicata utilizzare nel configurazione risulta da caso di analisi in-situ. Le celle sviluppate per questo lavoro di tesi sono costituite da piccoli cilindri in materiale polimerico, contenenti una piccola quantità di elettrolita ed un filamento di Pt come counter, mentre l'artefatto funge working. Questo approccio è stato ottimizzato tenendo in conto della bassa conducibilità della soluzione elettrolita e della resistenza della soluzione stimata sulla base delle geometrie celle/elettrodi e della tipologia di soluzione mediante un modello ad elementi finiti, poiché non è possibile misurare la resistenza dell'elettrolita con una cella a due elettrodi.



Figura 6.4 Analisi agli elementi finiti di una cella a due elettrodi, tratta da [44].

Sulla base della cella è posto un disco di poliuretano dello spessore di circa 2-3 mm che dà la possibilità di conformarsi anche per superfici non perfettamente piane e viene fissato all'artefatto mediante uno strato di bi-adesivo dello spessore di circa 0.3 mm. La selezione dell'adesivo è critica poiché deve essere forte abbastanza da poter sostenere il tampone senza che fuoriesca l'elettrolita ma non eccessivamente da lasciare residui in fase di rimozione; nel caso ci siano dei problemi a rimuoverlo sono disponibili dei solventi distaccanti che ne consentono la rimozione [43, 44].



Figura 6.5 Dettagli costruttivi delle celle per analisi EIS in-situ, tratta da [43].

7. Tecniche di caratterizzazione

7.1 Caratterizzazione morfologica

7.1.1 Microscopia Ottica

Uno dei principali metodi di caratterizzazione dei campioni metallici è la microscopia ottica. Il microscopio ottico si basa sull'interazione della luce con la superficie del metallo che, sfruttando le sue proprietà di riflettività, riflette la luce generando un'immagine che viene ingrandita da un sistema di lenti. La semplicità e la praticità di questa tecnica è data dal fatto che il tutto viene effettuato in aria, senza la necessità di effettuare il vuoto.

Il principio fisico alla base del funzionamento del microscopio ottico è dato da tre elementi fondamentali: dell'immagine, ingrandimento risoluzione formazione e [45]. La formazione dell'immagine, schematizzata in figura 7.1, si genera a partire da un campione che viene posta tra una e due distanze focali da una lente obbiettivo; la luce prima converge verso la lente obbiettivo e poi viene focalizzata per formare un'immagine ingrandita invertita. La luce del campione infine converge verso la lente proiettore, che forma l'immagine finale ingrandita ma che è un'immagine virtuale che può essere da uno schermo o una camera ma non dall'occhio umano. Per rendere effettivamente visibile tale immagine è necessario che la luce passi attraverso un'oculare, per far sì che l'immagine virtuale si formi, invertita, sulla retina, posta tipicamente a circa 250 mm dall'oculare. I moderni microscopi sono normalmente equipaggiati di un dispositivo che consente sia di vedere l'immagine su di uno schermo che di catturarle su una pellicola fotografica.



Figura 7.1 Schema di funzionamento di un microscopio ottico con a luce riflessa con sistema focale Köhler, tratta da [45].

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato un microscopio metallografico, che si differenzia rispetto ad un microscopio ottico dal fatto che sfrutta la luce riflessa, data l'opacità del campione metallico, rispetto a quello ottico standard che utilizza invece la luce trasmessa attraverso un campione trasparente [45].

Il microscopio è costituito da varie componenti: il sistema d'illuminazione, il sistema di lenti, il sistema di oculari e il porta-campione.

Il sistema di illuminazione è costituito generalmente da un bulbo con filamento di tungsteno che emette nel visibile con una colorazione tendente al giallo, generando la luce necessaria per illuminare il campione. Nei microscopi moderni al sistema di illuminazione è abbinato un sistema di lenti collettrici e condensatrici, detto sistema Köhler. Il sistema di illuminazione un microscopio a luce riflessa differisce dal fatto che i raggi illuminanti sono riflessi per mezzo di un riflettore semitrasparente per illuminare il campione attraverso un obiettivo.



Figura 7.2 Microscopio ottico metallografico Leica DMI 5000, utilizzato in questo lavoro di tesi.

I campioni, dopo essere stati lavati ad ultrasuoni 2-propanolo, sezionati ed inglobati in resina a freddo, sono stati successivamente lucidati mediante carte abrasive in SiC da 300 a 4000. Si sono utilizzati successivamente panni diamantati al fine di ottenere una lucidatura a specchio, con granulometria di 1-3-6 μ m, in ordine decrescente.

Al fine di mettere in evidenza la microstruttura del metallo, dopo aver lucidato a specchio il campione, si sono effettuati degli attacchi metallografici, con il Nital, una soluzione di acido nitrico (HNO₃) ed alcol etilico, al 20% in volume [46].

Lo strumento utilizzato per le analisi microstrutturali è un è un microscopio ottico Leica DMI 5000 M, visibile in figura 7.2, con ingrandimenti da 50 fino a 1000x, al fine di analizzare la microstruttura dei campioni di acciaio esaminati e la morfologia delle patine di corrosione presenti su tali campioni.

7.1.2 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di caratterizzazione funzionante mediante un fascio di elettroni ad alta energia che entra in interazione con la superficie del provino. La superficie del campione viene scansionata da un fascio di elettroni focalizzato in maniera simile ad un microscopio ottico, ma con una maggiore risoluzione ed una maggiore profondità di campo, oltre che una gamma maggiore di ingrandimenti $(10-3*10^6x)$. È una delle tecniche più usate data la sua semplicità di utilizzo e di preparazione dei campioni.



Figura 7.3 Schema di funzionamento di un SEM, tratta da [47].

Un SEM è costituito principalmente da tre elementi: la colonna ottica elettronica che provvede a generare il fascio di elettroni e focalizzarlo, il sistema di pompaggio a vuoto che provvede a creare il vuoto necessario perché lo strumento possa lavorare (più o meno alto a seconda che i campioni siano conduttivi o no) e il sistema di detector che raccoglie il segnale e successivamente lo rielabora in immagini [47].

Lo strumento utilizzato per questo la voro di tesi è un ZEISS Supra 40 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), che differisce dal SEM per la modalità di generazione del fascio di elettroni. Nel FESEM, la generazione del fascio avviene un elevato campo elettrico, portando gli elettroni a passare in banda di conduzione attraverso la superficie del metallo. In questo caso il filamento è costituito da tungsteno dalla forma molto appuntita.

La caratterizzazione superficiale del campione avviene per interazione tra il fascio ed il campione. Questa interazione produce diversi tipi di segnali, in funzione dell'energia applicata dal fascio di elettroni e della profondità di penetrazione, com'è descritto nell'immagine 7.8, è detta pera d'interazione, nome dato dalla forma caratteristica. A seconda degli elettroni che si andranno a raccogliere è possibile effettuare diverse caratterizzazioni, sia topografiche che composizionali. Le caratterizzazioni topografiche della sono tipicamente ricavate dall'analisi degli elettroni secondari che si generano nella zona sottostante la superficie.

Altre caratterizzazioni, quali quelle per BSE (Back Scattered Electron o Elettroni Retrodiffusi) o Raggi-x interessano zone poste più in profondità del campione.



Figura 7.4 Pera d'interazione, che rappresenta la porzione di materiale che interagisce con l'elettrone, tratta da [48].

I segnali emessi dagli elettroni vengono raccolti da un detector, alla quale viene applicata una tensione diversa a seconda del segnale selezionato e vengono accelerati da uno scintillatore che converte i segnali elettronici in fotonici accelerandoli e inviandoli poi al fotomoltiplicatore. Questo segnale verrà ulteriormente amplificato ed inviato ad un display. Nei SEM moderni le immagini sono registrate digitalmente, cioè il segnale per ogni pixel scansionato viene digitalizzato sul computer come file digitale per ogni scansione.

Il campione, perché possa essere esaminato deve essere conduttivo; questo non è un problema per i campioni metallici, date le loro buone proprietà conduttive, ma per campioni di materiali non conduttivi o per la presenza di ossidi o fasi non conduttive nei metalli può essere necessario rendere conduttiva la superficie, mediante operazione di sputtering utilizzando oro o grafite [47].

I campioni massivi, dopo aver subito le operazioni preliminari di preparazione e di attacco precedentemente descritte, sono stati analizzati sia dal punto di vista composizionale mediante quantometro, al fine di valutare la composizione propria degli acciai CorTen utilizzati per le strutture, che da punto di vista microstrutturale e morfologico mediante microscopio elettronico ad emissione di campo (Supra 40 Zeiss FESEM), al fine di valutare la morfologia delle patine, raccogliendo immagini a 5 kV e con un apertura di 20 μ m. Tali campioni, essendo conduttivi non hanno richiesti operazione di sputtering. Il campione è stato montato su di un supporto in alluminio e fissato mediante una colla conduttiva a base di argento, come si può vedere in figura 7.5.



Figura 7.5 Campione preparato per analisi al SEM.

7.2 Caratterizzazione composizionale

7.3.1 Spettrometria ad emissione ottica (OES)

La spettroscopia ad emissione ottica è una tecnica di analisi elementare che permette di analizzare gli spettri di emissione di un materiale è determinare quali elementi e in che quantità sono presenti nel materiale.

Il principio di funzionamento alla base di questa tecnica sono gli spettri atomici emessi da un materiale quando viene eccitato, cioè quando le viene fornita energia. Quando un atomo viene eccitato l'elettrone è favorito a passare al livello energetico superiore ma, poiché esso è instabile, tende a ritornare allo stato originario liberando una certa quantità di energia [49].

Ogni elemento presenta livelli energetici caratteristici ed emette spettri specifici per quell'elemento; è quindi possibile confrontare uno spettro emesso con uno standard per identificare l'elemento esaminato. L'emissione degli spettri viene provocata fornendo energia termica al campione mediante varie tipologie di fonti; si possono avere fiamme ad alta temperatura (2000-3000°C a seconda della miscela di gas utilizzati), mediante plasma ad alta energia oppure mediante scariche elettriche (arco continuo oppure scintilla ad intermittenza). Quest'ultima tipologia provoca l'immediata vaporizzazione della superficie del campione posto in esame ed è quella utilizzata dallo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi. Le varie tipologia di tecniche di eccitazione possibili sono schematicamente in figura 7.6.



Figura 7.6 Schematizzazione delle varie tecniche OES disponibili, tratta da [50].

Questo processo provoca l'emissione di onde luminose necessarie per eseguire l'analisi, le quali dovranno però essere separate ed identificate singolarmente. Quest'operazione viene svolta da un policromatore indirizza le varie onde luminose a diversi tubi fotomoltiplicatori, i quali raccolgono ed amplificano i segnalo ottenuti, inviandoli al computer per analizzarli e ricavare i valori composizionali del campione in esame [50].

Per l'analisi composizionale al quantometro dei campioni massivi di acciaio non è stata necessaria alcuna operazione preliminare e si è effettata direttamente su una faccia del campione, lasciando l'altra inalterata per effettuare ulteriori eventuali analisi.

7.3.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman appartiene alla classe di tecniche spettroscopiche vibrazionali, le quali sfruttano l'interazione tra una radiazione elettromagnetica e le vibrazioni nucleari nelle molecole [51].

Le radiazioni elettromagnetiche utilizzate per queste tecniche sono vicine a quelle della luce visibile, in quanto possiedono energie confrontabili a quelle delle vibrazioni molecolari e sono quindi in grado di generare uno spettro vibrazionale; le tipiche frequenze ed energie dello spettro elettromagnetico sono indicate in figura

La spettroscopia Raman è basata sul fenomeno di interazione tra molecole e radiazione elettromagnetica detto Raman scattering, il quale si genera nel caso in cui l'interazione sia di tipo anelastico (frequenza della radiazione scatterata diversa da quella di origine), mentre nel caso in cui si osservi interazione di tipo elastico essa prende il nome di Rayleigh scattering.

La radiazione incidente può eccitare la vibrazione molecolare che tende a tornare al livello iniziale (Rayleigh); nel caso in cui ciò non avvenga si può avere il caso in cui la frequenza diminuisca da $v_{ph} a (v_{ph} - v_{vib})$, con un'energia finale maggiore di quella iniziale, oppure si può avere il caso in cui la frequenza aumenti da $v_{ph} a (v_{ph} + v_{vib})$, con un'energia finale minore di quella iniziale. Questi due casi prendono, rispettivamente, il nome di *Stokes scattering* ed *Anti-Stokes scattering*. L'intensità dell'Anti-Stokes scattering è molto minore rispetto allo Stokes scattering e quindi lo spettro Raman è costituito principalmente da questi ultimi. Questa variazione di frequenza prende il nome di Raman Shift e nello spettro di analisi Raman viene generalmente rappresentato rispetto al numero d'onda.

L'attività Raman di una molecola è data dalla sua polarizzabilità da parte un modo di vibrazione; la molecola posta in un campo elettrico genera un dipolo indotto dato dall'attrazione dei nuclei carichi positivamente verso il polo negativo e l'attrazione degli elettroni verso il polo positivo. La polarizzabilità può essere mostrata anche considerando un ellissoide, detto di polarizzabilità, che rappresenta la variazione della polarizzazione nello spazio tridimensionale; se tale ellissoide varia in dimensione, forma o orientazione la molecola sarà Raman attiva.

La strumentazione tipicamente utilizzata per eseguire analisi Raman è costituita da appositi microscopi detti microscopi Raman che consentono di eseguire analisi su aree di campione microscopiche senza che sia necessaria una complessa preparazione del campione (vanno rimosse solo le eventuali contaminazioni superficiali). Questa tecnica prende spesso il nome di microscopia Raman o μ -Raman; è una spettroscopia di tipo dispersivo, ovvero raccoglie dati riferiti ad un unico valore di numero d'onda separatamente dagli altri.

La microscopia Raman richiede una strumentazione che è composta da diversi componenti, che sono schematicamente illustrati in fig. 7.6.



Figura 7.7 Schema costruttivo di un microscopio Raman, tratta da [51].

La spettroscopia Raman richiede una radiazione elettromagnetica, per interagire con il campione, che deve essere altamente monocromatica e ciò può essere fornita esclusivamente da una sorgente laser continua, generalmente data da Ar^+ , Kr^+ o a base gase come He-Ne. La sorgente Ar^+ genera diverse lunghezze d'onda che vanno dai 515,4 nm ai 350,7 nm; è necessario quindi filtrare il fascio laser per ottenere una singola lunghezza d'onda.

Le radiazioni disperse necessitano di essere filtrate prima di raggiungere l'analizzatore al fine di rimuovere quelle elasticamente disperse, che hanno un'intensità molto maggiore rispetto a quelle anelastiche; infine tali radiazioni vengono raccolte ed analizzate da un detector a semiconduttore CCD (charged-couple detector) che trasforma il segnale luminoso in elettrico. Il Raman shift viene poi disegnato rispetto il numero d'onda nel grafico attraverso un processo di elaborazione informatica.

I campioni di patina sono stati analizzati con spettroscopia u-Raman a temperatura ambiente, equipaggiato con un sensore di camera CCD raffreddato con sistema Peltier abbinato ad un microscopio ottico Leica con obbiettivi a 10X, 20X, 50X and 100X. Le misurazioni sono state effettuate utilizzando l'obbiettivo 50X (con spot laser di circa 1 µm) con sorgente laser di Ar⁺ a 514.5 nm con potenza di uscita reale di 300 una μW. Tali campioni non hanno richiesto alcuna preparazione preliminare per poter svolgere l'analisi.

8. Risultati e Discussioni

Dalle analisi composizionali svolte al quantometro si è ricavata la composizione dei campioni massivi prelevati sul sito di analisi, corrispondenti al materiale costituente gli elementi strutturali in CorTen. I risultati ottenuti e raccolti in tabella 8.1, confrontati con quelli presenti nella normativa [17], confermano che le strutture del complesso 25 Verde sono costituite da weathering steel.

Campione	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Cr	Ni	V	Fe
LOT1 –										
Strutture	0,101	0,185	0,672	0,014	0,046	0,444	0,071	0,100	0,001	98,25
portanti										
LOT2 –										
Strutture	0,072	0,293	0,503	0,072	0,005	0,278	0,314	0,110	0,002	98,27
ad albero										

Tabella 8.1 Composizione dei campioni ottenuta dall'analisi al quantometro (% in peso).

I due campioni derivano da due diversi lotti utilizzati denominati LOT1 e LOT2 che rappresentano il materiale utilizzato, rispettivamente, per le strutture portanti poste nelle zone interne il primo e per le strutture ad albero poste esternamente il secondo. Esempi di tali strutture sono mostrati in figura 8.1.



Figura 8.1 Strutture portanti poste internamente in acciaio CorTen rappresentati il campione LOT1 (a dx.) e Strutture ad albero poste esternamente in acciaio CorTen rappresentati il campione LOT2 (a sx.). Tratte e modificate da [41]. Beppe Giardino ©

Si può osservare che i campioni presentano diverse caratteristiche composizionali:

- Il campione LOT1, presenta quantità elevate di Cu, che permette la formazione di una patina molto protettiva, una quantità elevata di Mn, che consente di avere ottime proprietà meccaniche pur creando una patina protettiva, ed una ridotta quantità di P che, seppur peggiora le proprietà di resistenza a corrosione consente di avere migliore saldabilità e proprietà meccaniche [15].
- Il campione LOT2 presenta quantità elevate di Cr, che consente di avere una migliore resistenza a corrosione in atmosfere inquinate [15].

Dalle analisi morfologiche e microstrutturali dei campioni si è potuto analizzare la microstruttura dell'acciaio e delle patine. L'attacco metallografico ha evidenziano la microstruttura dell'acciaio, che risulta essere la tipica microstruttura di un acciaio CorTen riscontrata in altri studi [52], caratterizzata dalla presenza di piccoli grani perlitici, presenti in modesta quantità data la bassa quantità di acciaio presente nella lega.



Figura 8.2 Micrografia della struttura del campione CP1 ottenuta al microscopio metallografico con ingrandimento 100x, dopo attacco con Nital per 30s.

Ad ingrandimenti maggiori, ottenibili in particolare con l'analisi SEM, si può riconoscere la caratteristica struttura lamellare dei grani perlitici, costituita da lamelle alternate di ferrite (α -Fe) e cementite (FeC3).



Figura 8.3 Micrografia della struttura del campione CP1 ottenuta al FE-SEM con ingrandimento 25000x, dopo attacco con Nital per 30s.

Analizzando nel dettaglio le patine di corrosione al SEM presenti in figura 8.3 e 8.4 si può evidenziare come la patina del campione CP1 risulti essere più compatta ed adesa confrontata a quella del CP2; questo aspetto, oltre a possibili effetti dovuti ad una differente esposizione agli agenti atmosferici, può essere ricondotto alla presenza di una maggiore quantità di Cu presente in composizione che ha portato alla formazione di una patina di corrosione più compatta ed adesa.



Figura 8.4 Micrografia della patina di corrosione del campione LOT1 (ad elevato contenuto di Cu), ottenuta al FE-SEM con ingrandimento 2500x.



Figura 8.5 Micrografia della patina di corrosione del campione LOT2 (a ridotto contenuto di Cu) ottenuta al FE-SEM con ingrandimento 2500x.

L'elevato quantitativo di Cu contenuto nel campione LOT1 dovrebbe portare alla formazione di patine marrone scuro molto compatte e protettive, come infatti viene mostrato in figura 8.4; nella realtà si osserva invece che le patine formatesi sulle strutture interne siano tipicamente poco omogenee ed adese. Ciò può essere causato dalla loro continua esposizione all'umidità data dalla presenza delle piscine d'acqua, che non consente la formazione di una patina compatta. Bisogna inoltre considerare che il tempo necessario alla formazione di una patina protettiva, nel caso degli elementi interni, è maggiore data la loro minore esposizione agli agenti atmosferici.



Figura 8.6 Patina di corrosione formata su una struttura portante in acciaio CorTen posta internamente all'edificio (campione LOT1).

Osservando le patine riferite al campione LOT2 si osserva invece una colorazione omogenea tendente al rosso-arancione, con una patina molto compatta ed adesa. Ciò è dato dalla loro maggiore esposizione agli agenti atmosferici che consentono una migliore e più rapida formazione delle patine protettive.



Figura 8.7 Patina di corrosione formata su una struttura ad albero in acciaio CorTen posta esternamente all'edificio (campione LOT2).

I campioni di patine di corrosione prelevati sul sito di analisi sono stati analizzati mediante spettroscopia μ -Raman, con cui è stato possibile appurare la composizione di tali patine.

I picchi, espressi in numero d'onda del Raman shift $[cm^{-1}]$, che sono stati individuati dall'analisi μ -Raman (in grassetto sono evidenziati i picchi prevalenti, facilmente individuabili sui grafici successivamente rappresentati) risultano corrispondere a [53]:

- Ematite (α-Fe₂O₃): 226, 245, 292, 411, 500, 611 e 1321 [54];
- Goethite (α-FeOOH): 247, 300, **386**, 418, 481 549;
- Magnetite (Fe₃O₄): 532, **667**;

Tali composti di corrosione corrispondo a quelli tipicamente trovati nelle patine di acciai CorTen esposti ad atmosfere industriali ed urbane [55].

I risultati ottenuti dall'analisi delle patine di corrosione può descrivere in parte lo stato del processo corrosivo, ma non sono completamente esaustivi. Tuttavia risultano molto utili se confrontati con confrontati con i risultati ottenuti dall'analisi EIS, in maniera da poter correlare la composizione delle patine con il loro comportamento elettrochimico.

I dati ottenuti dall'analisi EIS in-situ, dopo essere stati raccolti, sono stati elaborati ed analizzati mediante software freeware EIS Spectrum Analyser, un programma autonomo per l'analisi e l'interpretazione degli spettri d'impedenza [56].



Figura 8.8 Schermata del software di analisi EIS Spectrum Analyser.

I risultati sono stati analizzati mediante algoritmo Powell e si è individuato un circuito equivalente tale da adeguarsi a tutti i punti di analisi effettuati e che descriva il comportamento fisico delle patine studiate; dalle misure effettuate durante la compagna di misurazione del 2016 è stato ricavato un circuito equivalente [39], che si è rivelato adattarsi anche all'andamento delle misure effettuate in questa campagna di misurazione.

Il circuito equivalente utilizzato è rappresentato in figura 8.6; la presenza dell'elettrolita è rappresentata dal resistore R_s , mentre le due celle CPE-R poste in serie rappresentano altrettante interfacce presenti nel sistema.

La prima modellizza il rivestimento, dove CPEcoat (successivamente indicato come Qcoat) rappresenta il capacitore con comportamento reale ed il resistore R_{po} rappresenta la resistenza data dalla porosità della patina di rivestimento. La seconda modellizza il doppio strato elettrico dovuto all'interazione patina-elettrolita dove CPEdl (successivamente indicato come Qdl) rappresenta il capacitore con comportamento reale, il resistore R_{ct} rappresenta la resistenza data dal trasferimento di carica e W l'elemento di Warburg che modellizza i fenomeni diffusivi dell'elettrolita.

L'utilizzo di elementi CPE è dato dal fatto che un capacitore ideale non riflette il comportamento reale del sistema studiato e durante l'analisi ne viene analizzato il comportamento reale al variare dell'esponente n ottenuto.



Figura 8.9 Circuito equivalente impiegato per il sistema analizzato.

I valori ricavati nei vari punti di analisi sono stati complessivamente raccolti in tabella 11.1, posta nell'apposita Appendice 1.

Il punti di analisi L01 ed L02 sono stati posizionati su di un laminato posto in una posizone parzialmente esposta agli agenti atmosferici; tali punti sono stati analizzati nella precedente campagna di misurazioni effettuata nel 2016 [39]. Sono state scelte aree del laminato, rispettivamente per L01 ed L02, che presentano colorazioni più tendenti al rosso e più tendenti al nero, in modo tale da poter ricavare una possibile correlazione tra colorazione e comportamento elettrochimico; rispetto alle misurazioni effettuate nel 2016 si può immediatamente evidenziare dall'immagine una netta variazione cromatica delle patine, che allo stato attuale vertono verso colorazioni più scure, come si può vedere nelle figure 8.7 e 8.10.



Figura 8.10 Punto di analisi L01 nel 2016 (a sx.) e nel 2018 (a dx).

Analizzando l'andamento del grafico di Bode per il punto L01 si può vedere come per basse frequenze il comportamento del sistema sia prevalentemente resistivo, con valori modesti di resistenza; al diminuire della frequenza si osservano dei fenomeni diffusivi, evidenziati dall'andamento della fase che presenta pendenza di circa 45-50°, che portano ad un plateau con elevati valori di impedenza (intorno a $10^5 \Omega$). Questo fatto è indice della presenza di uno spesso strato di corrosione. Confrontando tale andamento con quello del 2016 si evidenzia una quasi totale sovrapposizione con la fase mentre i valori odierni risultano essere sostanzialmente invariati.



Figura 8.11 Rappresentazione di Bode degli spettri d'impedenza dell'analisi EIS in-situ ottenuti nel punto L01 nel 2016 e nel 2018.

Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali, raccolti in tabella 8.2, si evidenzia come per le componenti riferite al rivestimento, l'esponente del Q_{coat} tenda ad 1, indicando un comportamento tendente ad un capacitore; questo, unito all'elevato valore rilevato di R_{coat} , indica un comportamento della patina tipico dei metalli rivestiti, descritti da un circuito RC in parallelo [36].

Nei componenti riferiti all'interfaccia patina-elettrolita si osserva come l'elemento Qdl presenta un'esponente n che tende a 0,5, che indica un comportamento similare ad un elemento di Warburg; questo significa, come intuibile dall'andamento della fase dello spettro, che vi sono notevoli fenomeni diffusivi all'interfaccia.

16/02/2016 – L01				07/06/20	5 – LO1	
Elementi		Valori		Elementi		Valori
Rs [Ω]		50		Rs [Ω]		50
Qcoat		3,4021E-05		Qcoat		1,2536E-05
n1		0,83368		n1		0,88341
Rcoat [Ω]		40497	7	Rcoat [Ω]		8,1468E05
Qdl		5,2928E-06		Qdl		2,6306E-06
n2		0,35347		n2		0,39121
W [Ω*s^-0,5]		1049,5		W [Ω*s^-0,5]		4646
Rct [Ω]		1828,4		Rct [Ω]		962,17

Tabella 8.2 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per il punto di analisi L01 nel2016 e nel 2018.

Confrontando i valori ottenute nelle due campagne di misurazione si osserva negli elementi riferiti al rivestimento un evidente aumento del valore di resistenza della patina (R_{coat}), con un valore del Q_{coat} che si è mantenuto circa costante, mentre l'esponente n1 indica un leggero spostamento del comportamento del CPE verso il capacitore; questo può essere dato dall'avanzare del processo corrosivo che portato la patina ad essere maggiormente ha protettiva. Negli elementi riferiti all'interfaccia patina-elettrolita, invece, si osserva un leggero incremento del valore dell'elemento di Warburg e dell'esponente n2 verso valore di 0,5; questo fatto, unito al decremento del valore di R_{et}, indica che il processo risulta essere maggiormente diffusivo.

La maggiore prevalenza dei processi diffusivi può essere data dall'avanzare del processo di formazione della patina, che ha portano alla formazione di una patina più spessa è più compatta.

Dallo spettro μ -Raman della patina del campione L01 si evidenziano i picchi caratteristici che si riferiscono ad idrossidi ferrosi (α -FeOOH), posti a circa 386 cm⁻¹, e ad ossidi ferrosi (α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄), posti a circa 245 e 1321 cm⁻¹ per α -Fe₂O₃ ed a circa 667 cm⁻¹ per Fe₃O₄. L'intensità dei picchi risulta essere confrontabile con quelli di tra loro e ciò può essere imputabile al fatto che il processo corrosivo si trovi in uno stadio intermedio, dove parte di α -FeOOH e Fe₃O₄ non si sono completamente ossidate in α -Fe₂O₃, che rappresenta lo stadio conclusivo del processo corrosivo [29]. Questo è può essere dato da una minore alternanza di bagnatura ed asciugatura della superficie metallica dovuto all'esposizione non ottimale del manufatto agli agenti atmosferici [15].



Figura 8.12 Spettro µ-Raman per il campione di patina L01

La patina si trova quindi in uno stadio intermedio di corrosione, in cui non tutti i prodotti di corrosione intermedi si sono completamente trasformati e sono quindi ancora evidenti fenomeni diffusivi nelle patine.



Figura 8.13 Punto di analisi L02 nel 2016 (a sx.) e nel 2018 (a dx).

Analizzando l'andamento del grafico di Bode per il punto L02 si può vedere come per basse frequenze il comportamento del sistema sia prevalentemente resistivo, con valori modesti di resistenza; al diminuire della frequenza si osserva dalla fase la presenza di fenomeni diffusivi che portano ad un plateau con elevati valori di impedenza (intorno a $5*10^5 \Omega$); questo indica la presenza di uno spesso strato di corrosione.



Figura 8.14 Rappresentazione di Bode degli spettri d'impedenza dell'analisi EIS in-situ ottenuti nel punto L01 nel 2016 e nel 2018.

Rispetto al punto L01 le differenza tra lo stato attuale e la campagna del 2016 sono molto più evidenti; l'andamento dell'impedenza è confrontabile, ma parte da valori sensibilmente superiori di impedenza per giungere ad elevate frequenze a valori più elevati di impedenza, indice che il processo corrosivo è avanzato, portando alla formazione di una patina di corrosione più spessa.. L'andamento della fase, invece, differisce notevolmente, in quanto la presenza di fenomeni diffusivi presenti nella misura del 2016 risultano essere molto più marcati; tale cambiamento di pendenza della fase si riscontra per valori di frequenza inferiori, quindi per tempi più lunghi; ciò può essere dato dall'avanzamento del processo corrosivo che ha portato allo sviluppo di una patina più spessa ma che risulta essere meno compatta.

Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali, raccolti in tabella 8.3, si evidenzia nei componenti riferiti al rivestimento come l'esponente del Q_{coat} tenda a 0, indicando un comportamento tendente ad resistore. un Negli elementi riferiti all'interfaccia patina-elettrolita il Q_{dl} presenta l'esponente n2 che tende a 1, che indica un comportamento similare ad un capacitore, mentre si osserva un valore di R_{ct} trascurabile ed un valore di W moderatamente alto. L'andamento complessivo di questo circuito risulta essere approssimabile con quello di un rivestimento puramente capacitivo [36], indice di elevato effetto protettivo.

Confrontando i valori ottenuti nelle due campagne di misurazione, si osserva che il valore di R_{coat} sia sensibilmente aumentato; questo fatto, unito all'andamento di Q_{coat} e del corrispettivo esponente n1 verso un comportamento resistivo, indica che il processo corrosivo è progredito portando la patina ad essere maggiormente protettiva. Si osserva inoltre un sensibile aumento del valore di W unito alla diminuzione del valore di R_{ct} , indice che il processo risulta essere maggiormente controllato dai processi diffusivi.

16/02/201	.6 – LO2		07/06/2018 – L02		
Elementi	Valori		Elementi	Valori	
Rs [Ω]	50		Rs [Ω]	50	
Qcoat	0.0001374		Qcoat	0.0001729	
n1	0.24181		n1	0.15242	
Rcoat [Ω]	989.37	~	Rcoat [Ω]	84441	
Qdl	0.15725		Qdl	7,2215E-06	
n2	0.78479		n2	0.90736	
W [Ω*s^-0,5]	0.000002		W [Ω*s^-0,5]	86566	
Rct [Ω]	2,878E-11		Rct [Ω]	6,0313E-18	

Tabella 8.3 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per il punto d	li analisi L02 nel
2016 e nel 2018	

Il punti di analisi L06 ed L07, visibili in figura 8.12, sono stati posizionati su un laminato maggiormente esposto agli agenti atmosferici rispetto ai punti precedentemente analizzati, su due diverse superfici; il punto L06 è stato posizionato sulla superficie esterna maggiormente esposta, che presenta patine adese di colore rosso scuro mentre il punto L07 è stato posizionato sulla superficie interna del laminato, che presenta una patina araancione poco adesa, più schermata dagli agenti atmosferici.



Figura 8.15 Punti di analisi L06 (a sx.) e L07 (a dx.).

Analizzando l'andamento del grafico di Bode per il punto L06 si può riscontrare come per basse frequenze il comportamento del sistema sia prevalentemente resistivo, con valori modesti di resistenza; al diminuire della frequenza si osservano dei fenomeni diffusivi, evidenziati dall'andamento della fase, che portano ad elevati valori di impedenza (intorno a $10^5 \Omega$); questo fatto è indice della presenza di uno spesso strato di corrosione.

Analizzando, invece, l'andamento del grafico di Bode per il punto L07 si può riscontrare un andamento che porta rapidamente ad un plateau con elevati valori di impedenza e valore di fase circa 0, che si riconduce ad un comportamento completamente resistivo. Questo può essere dato dal fatto che si sia formato uno strato sottile di ossido conduttivo.



Figura 8.16 Rappresentazione di Bode degli spettri d'impedenza dell'analisi EIS in-situ ottenuti nel punto L06 e L07.

Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali del punto di analisi L06, raccolti in tabella 8.4, si evidenzia nei componenti riferiti al rivestimento come il Q_{coat} presenta esponente n tendente a 0, che indica un comportamento tipo resistore, ed il valore di Rcoat risulta essere molto modesto. indice una patina che risulta essere poco protettiva. di I componenti circuitali riferiti all'interfaccia patina-elettrolita, invece, presentano un elevato valore di R_{ct} mentre risulta trascurabile il termine W, indice di un processo prevalentemente controllato dai processi diffusivi. Ciò è evidenziato anche dall' esponente n2 del Qdl, che presenta un valore intermedio tra un capacitore ed un Warburg. La presenza di questi fenomeni diffusivi è confermata anche dall'andamento dello spettro di fase.
Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali del punto di analisi L07, anch'essi raccolti in tabella 8.4, si evidenzia nei componenti riferiti al rivestimento si evidenzia come il Q_{coat} presenta il corrispettivo esponente n1 che tende ad 1, il che indica un comportamento prettamente di tipo capacitivo del CPE. Questo, unito al valore di R_{coat} elevato indica la presenza di una patina di corrosione protettiva. I componenti circuitali riferiti all'interfaccia patina-elettrolita presentano Q_{dl} con comportamento totalmente capacitivo e valori di W e R_{ct} che complessivamente risultano essere modesti.

Si può quindi considerare nel complesso il solo circuito Qcoat-Rcoat del rivestimento, in quanto i componenti riferiti all'interfaccia patina-elettrolita risultano essere trascurabili.

07/06/20	018	– L06	07/06/20)18	– L07
Elementi		Valori	Elementi		Valori
Rs [Ω]		50	Rs [Ω]		50
Qcoat		0.0005	Qcoat		9,9723E-11
n1		0.11741	n1		0.97391
Rcoat [Ω]		1931.7	Rcoat [Ω]		7,7396E05
Qdl		3,1028E-05	Qdl		3,563E-11
n2		0.77081	n2		1
W [Ω*s^-0,5]		2.04E-08	W [Ω*s^-0,5]		1,2508E-09
Rct [Ω]		1,5443E05	Rct [Ω]		1.00E+06

Tabella 8.4	Valori degli	elementi	circuitali d	lel modello	ottenuti pe	er i pu	nti di ar	alisi L06	e L07.

Dallo spettro μ -Raman della patina del campione L06 si evidenziano i picchi caratteristici che si riferiscono ad idrossidi ferrosi (α -FeOOH), posti a circa 386 cm⁻¹, e ad ossidi ferrosi (α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄), posti a circa 245 e 1321 cm⁻¹ per α -Fe₂O₃ ed a circa 667 cm⁻¹ per Fe₃O₄. Lo spettro del campione L06 presenta una netta prevalenza dei picchi di α -Fe₂O₃ rispetto ai picchi di α -FeOOH e Fe₃O₄ (l'andamento decrescente dello spettro può essere ricondotto ad irregolarità superficiali del campione) e questo può essere visto come indice di uno stadio di corrosione più avanzato rispetto al caso del campione L01, in quanto α -Fe₂O₃ risulta essere preponderante rispetto ai composti di corrosione intermedi. Ciò può essere dato dalla maggiore esposizione diretta agli agenti atmosferici del manufatto che hanno consentito una migliore alternanza di bagnatura ed asciugatura della superficie metallica, favorendo un più rapido avanzamento del processo corrosivo [15].

La netta presenza di ematite come composto di corrosione presuppone che il comportamento di tipo resistivo riscontrato nel punto di analisi L07, seppur la patina analizzata non derivi direttamente da questo punto, possa essere ricondotto alla formazione di un sottile strato di ematite, che presenta comportamento semiconduttivo [57].



Figura 8.17 Spettro Raman per il campione di patina L06.

Il punti di analisi L09, L10 ed L11 sono stati posizionati su due diversi laminati adiacenti, posti in una posizione poco esposta agli agenti atmosferici. I punti sono stati posizionati su diversi punti della superficie con diverso colore delle patine, al fine di ricavare una possibile correlazione tra colore e comportamento elettrochimico della patina.

I punti L09 ed L10, visibili in figura 8.15, sono stati posizionati sulla medesima faccia interna di un laminato, rispettivamente, su una porzione di superficie di forma ovale che presenta una patina arancione chiara superficie presenta patina molto e su una che scura. La presenza di tale patina arancione di forma ovale è stata riscontrata su diversi elementi strutturali; la causa di queste formazioni è data probabilmente dagli appoggi che sono stati utilizzati per il trasporto degli elementi strutturali al momento della costruzione del complesso residenziale. La causa della formazione di queste patina è quindi di natura meccanica, in particolare di deformazione plastica.

Il punto di analisi L11, è stato posizionato sul laminato adiacente che presenta una patina rosso chiara e poco adesa.



Figura 8.18 Punti di analisi L09 (posto sulla patina di colore arancione) e L10 (posto sulla patina di colore nero).



Figura 8.19 Punto di analisi L11.

Analizzando l'andamento del grafico di Bode dei tre punti di analisi si può riconoscere un andamento analogo a quanto visto per il punto L07; l'andamento di fase a circa 45° per elevati valori di frequenza indica la presenza di brevi fenomeni diffusivi, che rapidamente portano ad un plateau con elevati valori di impedenza (in tutti i casi > di $10^5\Omega$) e valore di fase circa 0, che si riconduce ad un comportamento completamente resistivo. I valori di impedenza misurata risultano però differire tra loro. Gli spettri ottenuti dai punti di analisi L09 ed L10 presentano i valori più elevati se confrontati con quello ottenuto in L11; in particolare lo spettro L09, posto in corrispondenza della più patina arancione chiara, risulta essere il valore elevato di tutti. Risulta essere quindi maggiormente protettiva la patina più chiara ma ciò non avviene il corrispondenza di L11, che presenta una colorazione simile ma è meno adesa.

Si può quindi ipotizzare che le patine formatesi in corrispondenza dei punti di analisi L09 e L10, meno esposti agli agenti atmosferici, risultano essere maggiormente protettive; inoltre la scarsa adesione della patina riscontrata nel punto di analisi L11 può essere proprio causata da questa maggiore esposizione o, più probabilmente, dal ristagno di umidità sulla sua superficie che non consente la formazione di una patina adesa e compatta. Dall'andamento degli spettri ottenuti si può quindi ipotizzare che queste patine, analogamente a quanti visto nel punto L07, presentino uno strato molto sottile di ossido conduttivo.



Figura 8.20 Rappresentazione di Bode degli spettri d'impedenza dell'analisi EIS in-situ ottenuti nel punto L09, L10 e L11.

Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali del punto di analisi L09, raccolti in tabella 8.4, si evidenzia nei componenti riferiti al rivestimento come l'elemento Q_{coat} presenti un valore prettamente resistivo comportamento e che Rcoat abbia un modesto. I componenti circuitali riferiti all'interfaccia patina-elettrolita presentano Qdl con comportamento tendente al capacitore e valore di W abbastanza elevato, mentre risulta trascurabile il valore Rct; ciò descrive un sistema controllato dai fenomeni diffusivi. Complessivamente si ha quindi un sistema prettamente resistivo con elevato effetto protettivo, in cui i fenomeni diffusivi risultano essere rilevanti; ciò può essere causato dalla deformazione plastica presente che, nonostante l'elevata impedenza misurata, determina una certa attività nel comportamento elettrochimico della patina.

Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali del punto di analisi L10, raccolti anch'essi in tabella 8.5, si evidenzia nei componenti riferiti al rivestimento come l'elemento Q_{coat} presenti un comportamento completamente capacitivo e, unito all'elevato valore di R_{coat} , indica la presenza di una patina molto protettiva. I componenti circuitali riferiti all'interfaccia patina-elettrolita presentano Q_{dl} con comportamento totalmente capacitivo ed un elevato valore di R_{ct} , mentre W risulta trascurabile. Nel complesso il sistema può essere quindi descritto da un circuito RC in parallelo, che descrive tipicamente i metalli rivestiti.

Analizzando del dettaglio i valori dei vari componenti circuitali del punto di analisi L11, raccolti anch'essi in tabella 8.5, si evidenzia nei componenti riferiti al rivestimento un comportamento analogo a quanto visto per il punto L10, dove l'elemento Q_{coat} presenta comportamento completamente capacitivo e, unito all'elevato valore di R_{coat} , indica la presenza di una patina molto protettiva.

I componenti circuitali riferiti all'interfaccia patina-elettrolita presentano Q_{dl} con comportamento sostanzialmente resistivo ed un elevato valore di W ed un valore di R_{ct} , trascurabile; questo indicherebbe che, come visto per il punto L09, il sistema risulta esser controllato dai fenomeni diffusivi ma complessivamente i valori di tali elementi risultano essere trascurabili rispetto a quelli della patina e quindi nel complesso il sistema può essere quindi descritto da un circuito RC in parallelo, che descrive tipicamente i metalli rivestiti.

Possiamo quindi definire che le patine con colorazioni chiare risultano essere maggiormente attive dal punto di vista elettrochimico e controllata da fenomeni di tipo diffusivo; le differenze che si osservano dal punto di vista dell'impedenza misurata e dell'adesione della patina al manufatto possono essere dovute alla loro diversa esposizione agli agenti atmosferici e/o diverso susseguirsi dei cicli di bagnatura ed asciugatura delle patine.

Tabella 8.5 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per i punti di analisi L09, L10 e L11.

07/06/20	18 - L09	07/06/2018 - L10		07/06/2018 - L11		
Elementi	Valori	Elementi	Valori	Elementi	Valori	
Rs [Ω]	50	Rs [Ω]	50	Rs [Ω]	50	
Qcoat	0.00017287	Qcoat	3,7873E-11	Qcoat	3.550E-11	
n1	0.15242	n1	1	n1	1	
Rcoat [Ω]	84441	Rcoat [Ω]	4,8318E+05	Rcoat [Ω]	3.084E+05	
Qdl	7,2215E-06	Qdl	4,413E-10	Qdl	7.690E-06	
n2	0.90736	n2	1	n2	1.976E-12	
W [Ω*s^-0,5]	86566	W [Ω*s^-0,5]	6,4857E-11	W [Ω*s^-0,5]	6.897E+06	
Rct [Ω]	6,0313E-18	Rct [Ω]	1,4546E05	Rct [Ω]	3.866E-10	

Dallo spettro μ -Raman della patina del campione L11 si evidenziano i picchi caratteristici che si riferiscono ad idrossidi ferrosi (α -FeOOH), posti a circa 386 cm⁻¹, e ad ossidi ferrosi (α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄), posti a circa 245 e 1321 cm⁻¹ per α -Fe₂O₃ ed a circa 667 cm⁻¹ per Fe₃O₄. Si identifica nettamente la prevalenza dei picchi a 245 e 1321 cm⁻¹ di α -Fe₂O₃ rispetto ai picchi di α -FeOOH e Fe₃O₄.

Questo può essere visto come indice di uno stadio di corrosione più avanzato rispetto al caso del campione L01, analogamente al caso del campione L06, dove risultano comunque non essere trascurabili i picchi dei compositi intermedi di corrosione α-FeOOH e Fe₃O₄. L'avanzato stadio di corrosione può essere spiegato dal fatto della minore interazione con gli agenti atmosferici, che ha portato alla formazione di uno strato di ematite, ma di spessore modesto. La netta presenza di ematite può anche essere correlata all'andamento degli spettri EIS riscontrati nei punti L09, L10 ed L11; tale andamento può essere descrittivo della presenza di una patina molto sottile di ossido conduttivo che, in base alla composizione ottenuta dallo spettro µ-Raman, può essere identificato come ematite, dato il suo comportamento semiconduttore.



Figura 8.21 Spettro Raman per il campione di patina L11.

9. Conclusioni

Dalla campagna di analisi svolta in questo lavoro di tesi è stato possibile monitorare il comportamento elettrochimico delle patine in un ampio lasso di tempo e di identificare una possibile correlazione tra la colorazione delle patine ed il loro comportamento.

Dal confronto dei risultati ottenuti dalle analisi EIS delle campagne di misurazione svolte nel 2016 e nel 2018 si è evidenziata come il passare del tempo, e quindi il proseguirsi del processo di corrosione dei manufatti in esame, abbia portato la formazione di una patina che risulta essere più compatta e protettiva.

Dall'analisi di vari punti di analisi effettuati durante questa campagna di misurazioni si è osservato una netta correlazione tra la maggiore esposizione agli effetti degli agenti atmosferici ed un comportamento elettrochimico di attivo delle corrispettive patine; per i punti posti in zone meno esposte si è riscontrato un comportamento prevalentemente resistivo. Dall'andamento degli spettri EIS dei punti meno esposti si può evincere la presenza di uno strato conduttivo molto sottile, non poroso e che risulta essere protettivo nei confronti del substrato metallico. Tale composto, in base alla composizione ottenuta dalle analisi μ -Raman, si presuppone essere ematite.

Dai risultati delle analisi μ -Raman si identifica la presenza di tipici prodotti di corrosione atmosferica individuabili in ambienti urbani, quali ematite, goethite e magnetite. La presenza di ematite è riscontrabile maggiormente nelle patine meno esposte agli agenti atmosferici, che comunque presentano un elevato effetto protettivo, mentre le patine più esposte agli agenti atmosferici presentano predominanza di fasi attive, quali goethite e magnetite.

Dall'analisi del modello utilizzato per descrivere l'andamento degli spettri EIS ottenuti nelle varie patite si possono definire le patine poco esposte agli agenti atmosferici come descritte da un modello RC in parallelo, che indica la presenza di una patina protettiva e una modesta attività elettrochimica, mentre le patine maggiormente esposte agli agenti atmosferici sono descritte dal modello inizialmente utilizzato, che indica la presenza di una maggiore attività elettrochimica della patina.

Si osserva infine come la presenza di deformazione plastica, come riscontrata porzione di patina analizzata nel punto L09, influenzi sia dal punto di vista visivo che da punto di vista elettrochimico il processo corrosivo, portando una maggiore attività ma nel contempo generando patine molto protettive.

10. Bibliografia

- [1] Popov B. N., 2015, Evaluation of corrosion, in "*Corrosion Principles and Solved Problems*", Chap. 1, Elsevier. Amsterdam, pp 1-26. [ISBN 978-0-444-62722-3]
- [2] International Organization for Standardization, 2015, ISO 8044 : 2015. Corrosion of metals and alloys Basic terms and definitions. Geneva.
- [3] Winston Revie R. and Uhlig H. H., 2008, Oxidation, in "Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering", Chap. 11. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey. pp 215-240. [ISBN 978-0-471-73279-2]
- [4] Ahmad Z., 2006, Corrosion Kinetics, in "*Principles of Corrosion Engineering and Corrosion* Control", Chap. 3, Butterworth-Heinemann, Oxford, pp 57-118. [ISBN-10: 0-7506-5924-6]
- [5] Bianchi G., and Mazza F., 2005, Meccanismi e Parametri Elettrochimici, in "Corrosione e Protezione dei Metalli, Terza Edizione", Cap. 2, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, pp 25-61. [ISBN 88-85298-35-4]
- [6] Winston Revie R., 2011, Passivity, in "Uhlig'S Corrosion Handbook", (J. Kruger), Chap. 12. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, pp 151-156. [ISBN 978-0-470-08032-0]
- [7] Leygraf C., Odnevall Wallinder I., Tidblad J., Graedel T., 2016, A Conceptual Picture of Atmospheric Corrosion, in "Atmospheric Corrosion, 2nd Edition", Chap. 2. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey. pp 7-20. [ISBN 9781118762271]
- [8] Oesch S., 1996, The effect of SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel - The results of laboratory exposures. *Corros. Sci.* 38(8), 1357–1368. [DOI: 10.1016/0010-938X(96)00025-X]
- [9] Hœrlé S., Mazaudier F., Dillmann P. and Santarini G., 2004, Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles. *Corros. Sci.* 46(6), 1431–1465. [DOI: 10.1016/j.corsci.2003.09.028]
- [10] British Standard, 2015, BS EN ISO 9223 : 2012. Corrosion of metals and alloys Corrosivity of atmospheres Classification, determination and estimation. London.
- [11] Smith W.F., 1995, Materiali Metallici, in "Scienza e Tecnologia dei Materiali", Cap. 8. McGraw-Hill Libri italia srl, Milano, pp 273-359. [ISBN 88-386-0709-5]
- [12] American Society for Metals, 1990, Microstructures, Processing, and Properties of Steels, in "ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", ASM International. [ISBN 0-87170-380-7]
- [13] American Society for Metals, 2003, Introduction to Methods of Corrosion Protection, in "ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection,", ASM International. [ISBN 0-87170-705-5]
- [14] American Society for Metals, 2003, Introduction to Corrosion Resistance of Bulk Materials, in "ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection,", ASM International. [ISBN 0-87170-705-5]
- [15] Morcillo M., Díaz I., Chico B., Cano H., de la Fuente D., 2014, Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review. *Corros. Sci.* 83, 6–31. [DOI: 10.1016/j.corsci.2014.03.006]
- [16] Morcillo M., Díaz I., Chico B., Cano H., de la Fuente D., 2013, Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review. *Corros. Sci.* 77, 6–24. [DOI: 10.1016/j.corsci.2013.08.021]
- [17] British Standard, 2004, BS EN 10025-2:2004. Hot rolled products of structural steels Part 2: Technical delivery conditions for non-alloy structural steels. London.

- [18] Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 2014, COR-TEN[™], disponibile presso https://www.nssmc.com/product/catalog_download/pdf/A006en.pdf.
- [19] Stratmann M., The Atmospheric Corrosion of Iron A Discussion of the Physico-Chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process Invited Review. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 94(6), 626-639. [DOI: doi.org/10.1002/bbpc.19900940603]
- [20] Leygraf C., Odnevall Wallinder I., Tidblad J., Graedel T., 2016, Advanced Stages of Corrosion, in "Atmospheric Corrosion, 2nd Edition", Chap. 9. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, pp 121-148. [ISBN 9781118762271]
- [21] Jegdic B., Polic-Radovanovic S., Ristic S. S. and Alil A. B., 2011, Corrosion processes, nature and composition of corrosion products on iron artefacts of weaponry. *Scientific Technical Review*, 61(2), 50–56.
- [22] Bigham J. M., Ciolkosz E. J., 1993, Relations Between Iron Oxides, Soil Color, and Soil Formation, in "Soil Color", (Schwertmann U.), Chap. 4. Soil Science Society of America, Inc., Madison, pp 51-69. [ISBN 978-0-89118-926-8]
- [23] Misawa T., Asami K., Hashimoto K. and Shimodaira S., 1974, The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corros. Sci.*, 14(4), 279–289. [DOI: 10.1016/S0010-938X(74)80037-5]
- [24] Misawa T., Kyuno T., Suëtaka W. and Shimodaira S., 1971, The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels. *Corros. Sci.*, 11(1) 35–48. [DOI: 10.1016/S0010-938X(71)80072-0]
- [25] Waseda Y. and Suzuki S., 2006, Characterization of Rust Layers on a Plain-Carbon Steel and Weathering Steels Exposed to Industrial and Coastal Atmosphere for Years, in "*Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*", (Asami K.), Chap. 8. Springer, Berlin, pp 159-197. [ISBN-10 3-540-35177-9]
- [26] Yamashita M., Hara S., Kamimura T., Miyuki H., and Sato M., 2007, X-ray Diffraction Analysis of Rust Layer on a Weathering Steel Bridge with Surface Treatment Using Synchrotron Radiation,. *Mater. Trans.* 48(3), 579–583. [DOI: 10.2320/matertrans.48.579]
- [27] Leygraf C., Odnevall Wallinder I., Tidblad J., Graedel T., 2016, Corrosion in Outdoor Exposures, in "Atmospheric Corrosion, 2nd Edition", Chap. 8. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken New Jersey, pp 100-118. [ISBN 9781118762271]
- [28] Cornell R. M. and Schwertmann U., 2003, Formation, in "*The Iron Oxides*", Chap. 13. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, pp 345-364. [ISBN 3-527-30274-3]
- [29] Cornell R. M. and Schwertmann U., 2003, Transformation, in "The Iron Oxides", Chap. 14. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, pp 365-407. [ISBN 3-527-30274-3]
- [30] Cheng X. Q., Tian Y. W., Li X. G., and Zhou C., 2014, Corrosion behavior of nickel-containing weathering steel in simulated marine atmospheric environment. *Mater. Corros.*, 65(10), 1033– 1037. [DOI: 10.1002/maco.201307447]
- [31] H. E. Townsend, 2001, Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres. *Corrosion*. **57**(6), 497-501. [DOI: doi.org/10.5006/1.3290374]
- [32] Yue L., Wang L., and Han J., 2010, Effects of rare earth on inclusions and corrosion resistance of 10PCuRE weathering steel. J. Rare Earths. 28(6), 952–956. [DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60219-2]
- [33] Hara S., Kamimura T., Miyuki H., and Yamashita M., 2007, Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge. *Corros. Sci.*, 49(3), 1131– 1142. [DOI: 10.1016/j.corsci.2006.06.016]
- [34] Kamimura T., Hara S., Miyuki H., Yamashita M., and Uchida H., 2006, Composition and

protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments. *Corros. Sci.*, **48**(9), 2799–2812. [DOI: 10.1016/j.corsci.2005.10.004]

- [35] Cano E., Lafuente D., and Bastidas D. M., 2010, Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review. J. Solid State Electrochem., 14(3), 381–391. [DOI: 10.1007/s10008-009-0902-6]
- [36] Gamry Instruments Inc, 2005, Gamry Instruments Software Tutorials and Primers, disponibile presso http://mmrc.caltech.edu/Gamry/manuals/Tutorials%20and%20Primers.pdf
- [37] P. A. Research, 1987, Application Note AC-1 Subject: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, disponibile presso https://www.researchgate.net...App Note AC-1.pdf.
- [38] Mansfeld F., 1999, Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and Alloys An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement. *Solartron Anal.* **155**(26), pp. 1–77.
- [39] Bussetto A., 2016, Interazione di lungo periodo materiale-ambiente: il caso dei weathering steel nell' architettura urbana. Tesi di laurea triennale, Politecnico di Torino.
- [40] http://www.cortensafe.it/2017/11/23/condominio-foresta-a-torino-bioarchitettura-acciaiocorten-ed-ecosostenibilita/
- [41] https://beppe-giardino.divisare.pro/projects/283279-25-verde.
- [42] Angelini E., Grassini S., Parvis M., and Zucchi F., 2012, An in situ investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art. *Surf. Interface Anal.*, 44(8), 942–946. [DOI: 10.1002/sia.3842]
- [43] Grassini S., Angelini E., Corbellini S., Parvis M., and Zucchi F., 2016, A simple Arduino-based EIS system for in situ corrosion monitoring of metallic works of art. *Measurement.*, 114, 508– 514. [DOI: 10.1002/sia.3842]
- [44] Grassini S., Angelini E., Corbellini S., Parvis M., and Zucchi F., 2015, An EIS solution for the in situ characterisation of metallic heritage artefacts. pp. 22–23, 2015 *1st International Conference on Metrology for Archaeology*, Benevento, Italy, 22-23 October 2015, pp
- [45] Y. Leng, 2008, Light Microscopy, in "Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, 2nd edition", Chap. 1. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, pp. 1-44. [ISBN 9780470822982]
- [46] Bramfitt B. L. and Benscoter A. O., 2002, The Art of Revealing Microstructure, in "*Metallographer's guide practices and procedures for irons and steels*", Chap. 8, ASM Internetional®, pp 215-244. [ISBN 0871707489]
- [47] Y. Leng, 2008, Scanning Electron Microscopy, in "Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, 2nd edition", Chap. 4. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, pp. 121-144. [ISBN 9780470822982]
- [48] Goldstein J. I., Newbury D.E. Lifshin, E., Yakowitz H., Coleman J.R., and Colby J.W., 1975, Electron Beam-Specimen Interaction, in "*Practical Scanning Electron Microscopy : Electron and Ion Microprobe Analysis*", Chap. 3, Plenum Press, New York, pp 49-94. [ISBN-13 978-1-4613-4424-7]
- [49] Cahn R. W. and Lifshitz E.M., 1993, Optical Emission Spectroscopy, in "Concise encyclopedia of materials characterization", Pergamon Press Ltd, Oxford, pp. 281–286. [ISBN 0-08-040603-3]
- [50] Boss C. B. and Fredeen K. J., 2004, "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Third Edition", PerkinElmer Life and Analytical Science.
- [51] Y. Leng, 2008, Vibrational Spectroscopy for Molecular Analysis, in "Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, 2nd edition", Chap. 9. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, pp. 253-300. [ISBN 9780470822982]

- [52] Deflorian F. and Rossi S., 2002, Premature corrosion failure of structural highway components made from weathering steel. *Eng. Fail. Anal.*, 9(5), 541–551. [DOI: 10.1016/S1350-6307(01)00038-3]
- [53] Cornell R. M. and Schwertmann U., 2003, Characterization, in "*The Iron Oxides*", Chap. 7. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, pp 139-183. [ISBN 3-527-30274-3]
- [54] Hanesch M., 2009, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophys. J. Int.*, 177(3), 941–948.
 [DOI: 10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x]
- [55] Townsend H. E., Simpson T. C., and Johnson G. L., 1994, Structure of rust on weathering steel in rural and industrial environments. *Corrosion.*, **50**(7), 546–554. [DOI: 10.5006/1.3294356]
- [56] http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser.
- [57] Cornell R. M. and Schwertmann U., 2003, Electronic, electrical and magnetic properties and colour, in "*The Iron Oxides*", Chap. 6. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinhein, pp 111-137. [ISBN 3-527-30274-3].

Elementi Punti di Analisi	101 (2018)	101 (2016)	102 (2018)	102 (2016)	L06 (2018)	L07 (2018)	109 (2018)	L10 (2018)	111 (2018)
Rs [0]	8	20	20	9 5	20	20	20	20	20
CPEcoat	3,4021E-05	1,2536E-05	0.0001374	0.0001729	0.0005	9,9723E-11	0.0001729	3,7873E-11	3.550E-11
11	0,83368	0,88341	0.24181	0.15242	0.11741	0.97391	0.15242	1	-
Rcoat [Q]	40497	8,1468E05	989.37	8441	1931.7	7,7396E05	84441	4,8318E05	3.084E+05
CPEdI	5,2928E-06	2,6306E-06	0.15725	7,2215E-06	3,1028E-05	3,563E-11	7,2215E-06	4,413E-10	7.690E-06
n2	0,35347	0,39121	0.78479	0.90736	0.77081	1	96706.0	I	1.976E-12
W [0*s^0,5]	1049,5	4646	0.0000002	86566	2.04E-08	1,2508E-09	86566	6,4857E-11	6.897E+06
Rct [0]	1828,4	962,17	2,878E-11	6,0313E-18	1,5443E05	1.00E+06	6,0313E-18	1,4546E05	3.866E-10

11. Appendice A

 Tabella 11.1 Complessivo dei valori degli elementi circuitali.