

ALMA MATER STUDIORUM

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE
CLASSE LM – 71 – SCIENZE E TECNOLOGIE DELLA CHIMICA INDUSTRIALE**

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

ACCIAIO COR-TEN ESPOSTO IN AMBIENTE URBANO-COSTIERO: STUDIO DEL RILASCIO DI METALLI DI LEGA

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

PRESENTATA DA:

DANILO FOLETTI

RELATORE:

PROF. IVANO VASSURA

CORRELATORI:

DOTT.SSA ELENA BERNARDI

DOTT.SSA CRISTINA CHIAVARI

**SESSIONE I
ANNO ACCADEMICO 2011-2012**

INDICE

| | |
|--|----|
| SCOPO | 1 |
| 1.INTRODUZIONE | 2 |
| 1.1 Gli acciai | 2 |
| 1.1.1 Metodi di protezione della corrosione..... | 4 |
| 1.1.2 Lo sviluppo degli acciai HSLA..... | 5 |
| 1.2 L'acciaio Cor-Ten..... | 6 |
| 1.2.1 Campi di impegno | 7 |
| 1.2.2 Le Tipologie di acciaio Cor-Ten..... | 9 |
| 1.2.3 Corrosione atmosferica e formazione della patina protettiva..... | 10 |
| 1.2.4 Vantaggi di utilizzo..... | 14 |
| 1.3 Potenziale tossicità dei metalli presenti in lega..... | 14 |
| 1.3.1 Cromo..... | 14 |
| 1.3.2 Manganese..... | 15 |
| 1.3.3 Nichel | 16 |
| 1.3.4 Rame..... | 16 |
| 2 PARTE SPERIMENTALE | 18 |
| 2.1 Tipologia di Cor-Ten indagata..... | 18 |
| 2.2 Sito e condizioni di esposizione | 20 |
| 2.3 Campionamento e preparazione dei campioni | 22 |
| 2.3.1 Analisi dei metalli mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico | 24 |
| 2.3.2 Analisi degli ioni mediante Cromatografia Ionica | 26 |
| 2.4 Raccolta dei dati ambientali | 29 |
| 3 RISULTATI E DISCUSSIONE | 30 |
| 3.1 Dati Ambientali | 30 |
| 3.1.1 Radiazione solare media, NO _x e O ₃ | 30 |
| 3.1.2 PM10 e SO _x | 31 |

| | |
|--|----|
| 3.1.3 Precipitazioni e Vento..... | 32 |
| 3.1.4 Umidità relativa, Temperatura e Time of Wetness | 35 |
| 3.2 Indagini sui provini esposti | 36 |
| 3.2.1 <i>Mass Variation</i> | 36 |
| 3.3 Analisi sul lisciviato | 40 |
| 3.3.1 Flusso e pH..... | 40 |
| 3.3.3 Rilascio dei metalli..... | 43 |
| 3.3.4 Stima quantità dei metalli estraibili rispetto al totale presente in patina..... | 57 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 60 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 62 |

SCOPO

Il Cor-Ten è un acciaio micro-legato, detto anche acciaio patinabile, che garantisce una buona resistenza alla corrosione da agenti atmosferici. Proprio grazie a questa sua peculiare caratteristica sta conoscendo un vasto impiego in particolare nel campo dell'edilizia e delle infrastrutture. La corrosione infatti interessa tutti i settori produttivi e non, provocando ingenti danni economici. Stime effettuate negli ultimi 40anni da diversi enti (come il Ministero dell'Industria Inglese, Giapponese e Americano) indicano che l'entità di questi danni, pur variando da settore a settore, risulta compresa per i paesi industrializzati tra il 3 e il 4% del PIL (P.Pedferri,2005). Da questi dati si evince la necessità di proteggere i materiali dalla corrosione; in genere per questo scopo si ricorre a trattamenti superficiali o a rivestimenti protettivi. Queste tecniche non rappresentano però l'unica strada, è possibile infatti agire sulla composizione della lega, come nel caso del Cor-Ten, in modo che l'interazione metallo-ambiente porti alla formazione di una patina protettiva di prodotti di corrosione relativamente stabili. La formazione di questo strato, cosiddetto passivante, protegge il metallo da un'ulteriore attacco corrosivo. Scopo di questo lavoro di tesi è studiare il comportamento di questo materiale in ambiente urbano-costiero in tre differenti stati di finitura in cui è commercialmente disponibile: grezzo, pre-patinato e pre-patinato cerato, focalizzando l'attenzione sugli aspetti ambientali legati al suo utilizzo e cercando di valutare in particolare il rilascio dei metalli di lega nell'ambiente, aspetto fino ad ora non considerato in letteratura.

1.INTRODUZIONE

1.1 Gli acciai

L'acciaio è una lega ferro-carbonio, con una percentuale di quest'ultimo inferiore al 2,1%; in presenza di un tenore superiore di carbonio infatti non si parla più di acciaio, ma di ghisa. Le strutture di equilibrio di acciaio e ghisa sono descritte nel diagramma di stato ferro-carbonio in Fig.1.1.

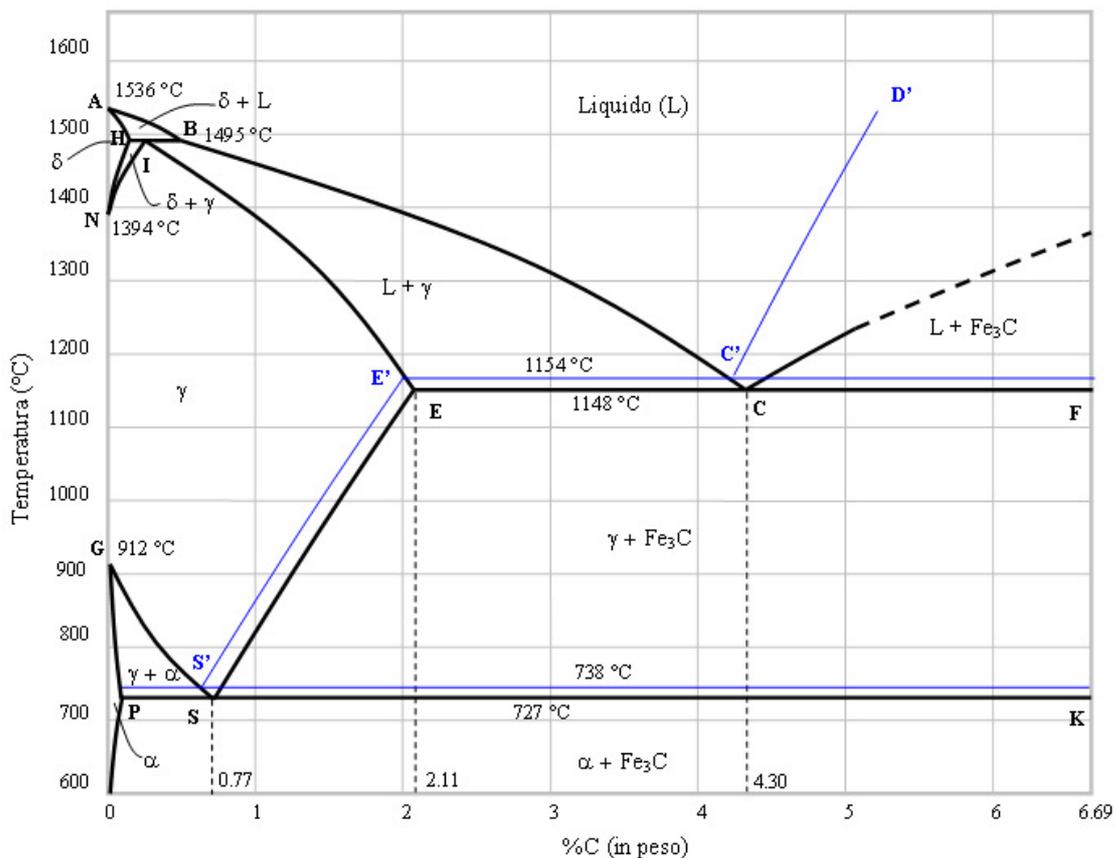


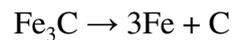
Figura 1.1 Diagramma di stato ferro-carbonio (Wikipedia)

Il ferro puro, allo stato solido presenta tre forme allotropiche:

- Ferro α : struttura cristallina cubica a corpo centrato (CCC o bcc), stabile fino a 912 °C.
- Ferro γ : struttura cristallina cubica a facce centrate (CFC o fcc), stabile tra 912 °C e 1394 °C.
- Ferro δ : struttura cristallina cubica a corpo centrato (CCC o bcc), stabile tra 1394 °C e 1536°C (temperatura di fusione).

Queste tre forme allotropiche del ferro sono in grado, in misura diversa, di dar luogo a “soluzioni solide” con il carbonio, oltre che di combinarsi con questo per formare la cementite (carburo di ferro Fe_3C). Nel diagramma le fasi presenti sono quindi le seguenti:

- Fase α : Ferrite. E' la soluzione interstiziale formata da piccole quantità di carbonio nel reticolo CCC del ferro α . La presenza di atomi di carbonio nel reticolo è molto limitata e può raggiungere un valore massimo dello 0,02% (a 727°C).
- Fase γ : Austenite. E' la soluzione solida interstiziale del carbonio nel ferro γ (CFC). Il campo di stabilità dell'austenite è più ampio, il limite massimo di solubilità del carbonio nel ferro γ è 2,11% (a 1148°C)
- Fase δ : E' la soluzione interstiziale del carbonio nel ferro δ (CCC). Valgono per questa fase le considerazioni analoghe a quelle fatte sulla ferrite α .
- Fase Fe_3C : Cementite. La cementite è un composto metastabile che tende a decomorsi in ferro e grafite secondo la reazione:



Tuttavia la reazione di decomposizione procede in maniera estremamente lenta, tale da non avere rilevanza pratica nel campo degli acciai nelle normali condizioni ambientali e nei comuni processi tecnologici (W. Nicodemi, 2007). In base al tasso di carbonio gli acciai si dividono in:

- Extradolci: carbonio compreso tra lo 0,05 e lo 0,15%
- Semidolci: carbonio compreso tra lo 0,15 e lo 0,25%
- Dolci: carbonio compreso tra lo 0,25 e lo 0,40%
- Semiduri: carbonio tra lo 0,40 e lo 0,46%
- Duri: carbonio tra lo 0,70 e lo 0,80%
- Durissimi: carbonio intorno allo 0,85%

Al variare del contenuto di carbonio, nell'acciaio si modificano alcuni importanti parametri fisico-meccanici. In particolare aumentando la percentuale di carbonio cresce la resistenza meccanica a scapito della duttilità del materiale. Oltre al carbonio possono essere presenti degli ulteriori elementi alliganti aggiunti per lo più sotto forma di ferroleghie. In base alla composizione chimica gli acciai si possono distinguere in:

- Acciai non legati
- Acciai legati

Per convenzione gli acciai legati si suddividono a loro volta in:

- Bassolegati: nessun elemento al di sopra del 5%,
- Altolegati: almeno un elemento di lega al di sopra del 5%.

1.1.1 Metodi di protezione della corrosione

Per contrastare la tendenza all'ossidazione dei materiali metallici ed evitarne la perdita delle proprietà meccaniche, gli acciai vengono generalmente protetti dalla corrosione secondo una di queste metodologie (G. Bianchi-F. Mazza, 1978):

- **Rivestimenti superficiali:** per impedire il contatto con l'ambiente, che può provocarne la corrosione, le superfici metalliche possono essere verniciate, ricoperte con fogli di materiale plastico, smaltate o metallizzate. Questa tecnica di protezione è tanto più efficace quanto più spiccate sono le caratteristiche di aderenza al metallo, impermeabilità, resistenza all'abrasione, flessibilità tenacità e resistenza alla corrosione da parte del prodotto applicato. Di solito questo tipo di trattamento richiede una previa pulitura delle superfici per decapaggio o sabbatura.
- **Zincatura a caldo:** questa tecnica garantisce una protezione dell'acciaio sia dal punto di vista fisico che elettrochimico. La protezione fisica è assicurata dalla formazione di una lega tra il substrato di acciaio e lo zinco, che isola il materiale dall'ambiente circostante. La protezione elettrochimica invece si innesca per la maggior elettronegatività dello zinco, che si sacrifica per proteggere il ferro in particolare nelle zone danneggiate. La zincatura è suddivisa in due fasi: la preparazione superficiale dei pezzi da trattare mediante processi di sgrassaggio e decapaggio e il vero e proprio processo metallurgico, in cui avviene la reazione intermetallica, intorno ai 450°C, tra l'acciaio e lo zinco fuso (L. Ciardi)
- **L'aggiunta di elementi di lega:** è il caso degli acciai legati in cui gli elementi di lega vengono aggiunti intenzionalmente per migliorare le proprietà chimico-fisiche dell'acciaio.

Per il nostro studio di particolare interesse è il miglioramento delle prestazioni di resistenza alla corrosione ottenibile grazie all'aggiunta di elementi in lega, facendo riferimento a una famiglia di acciai microlegata, gli HSLA.

1.1.2 Lo sviluppo degli acciai HSLA

Come detto precedentemente rivestimenti protettivi e trattamenti superficiali non rappresentano l'unica strada per la protezione dalla corrosione. Nei primi decenni del secolo scorso infatti si scoprì che l'aggiunta di una piccola quantità di rame a un normale acciaio al carbonio contribuiva alla formazione di una patina protettiva. La prima osservazione degli effetti dell'aggiunta di rame sulla resistenza alla corrosione risale addirittura a un brevetto depositato nel 1822, in cui si afferma che l'aggiunta di circa l'1% di ottone (lega Cu-Zn) alla ghisa (lega Fe-C) ne aumentava la resistenza alla corrosione nei confronti delle acque acide di miniera. Fu però soprattutto grazie a uno studio condotto da Karsten in Germania nel 1827, in cui si riporta che l'aggiunta dello 0,29% di rame all'acciaio ne incrementava di circa sei volte il tempo di dissoluzione in acido solforico, che si iniziò a capire la possibilità di agire sulla composizione della lega per migliorarne le prestazioni di resistenza al fenomeno corrosivo. Bisogna comunque aspettare i primi del Novecento, con lo studio condotto da Williams, per le prime sperimentazioni di esposizione outdoor di acciai al rame. L'esperimento consisteva nell'esporre all'aria acciai privi di rame in lega e acciai con un tenore di rame crescente compreso tra 0,20 e 0,40% e nel sottoporli a ripetuti cicli di asciutto bagnato più volte al giorno per un mese. Williams notò che i manufatti contenenti rame mostravano una minor velocità di corrosione. Si capì quindi che il rame era in grado di migliorare la resistenza degli acciai anche nei confronti della corrosione atmosferica, e nel 1911 la U.S. Steel iniziò il commercio di acciai al rame per usi strutturali. Le ricerche tuttavia non si arrestarono, si continuarono a investigare gli effetti dell'aggiunta di altri alliganti alla composizione degli acciai e proprio la stessa U.S. Steel tra il 1920-1930 sviluppò una nuova famiglia di acciai denominata high-strength low-alloy (HSLA), nei quali gli elementi di lega sono in percentuali <1% (P. Albrecht et al, 2011). Gli elementi aggiunti in lega negli acciai alto-resistenziali basso-legati forniscono migliori proprietà meccaniche e/o maggiore resistenza alla corrosione rispetto ai comuni acciai al carbonio. Il contenuto di carbonio è tra 0,05-0,25% per mantenere formabilità e saldabilità. Altri leganti comprendono fino al 1,0% di manganese e piccole quantità di rame, nichel, niobio, azoto, vanadio, cromo, molibdeno, titanio, calcio, elementi delle terre rare o zirconio. In particolare titanio, vanadio e niobio e vengono aggiunti per scopi di rinforzo; mentre rame, silicio, nichel, cromo, fosforo e vengono aggiunti per aumentare la resistenza alla corrosione. Zirconio, calcio e elementi delle terre rare sono aggiunti semplicemente per aumentare la formabilità.

1.2 L'acciaio Cor-Ten

Nel 1933 la U.S Steels lanciò sul mercato un nuovo acciaio auto-passivante, definito patinabile (weathering steel), appartenente alla famiglia degli HSLA, con rame, cromo e fosforo come alliganti. Questo materiale presentava una resistenza alla corrosione almeno doppia rispetto agli acciai al rame e una buona resistenza allo snervamento. Per sottolineare la notevole resistenza alla corrosione (CORrosion) e alla trazione (TENsile) il nuovo materiale venne detto Cor-Ten (Fig.1.2 a,b) e la sua composizione subì negli anni successivi qualche aggiustamento.

La buona resistenza del Cor-Ten alla corrosione atmosferica è dovuta alla formazione di una patina superficiale relativamente stabile, protettiva aderente, che oltre alla resistenza alla corrosione, conferisce al metallo particolari caratteristiche cromatiche: il colore varia infatti, nel corso dell'ossidazione da un arancio iniziale fino ad una colorazione bruno-rossastra. Tutto ciò rende il Cor-Ten particolarmente apprezzato anche per applicazioni architettoniche e artistiche. Le condizioni ambientali cui il Cor-Ten è esposto (in particolare cicli secco/umido e presenza di inquinanti aggressivi) e la sua geometria di esposizione (a pioggia battente, in condizioni riparate, eventuale presenza di ristagni), tuttavia, possono influire notevolmente sulle sue prestazioni. A causa di tutte queste variabili il comportamento di questo acciaio può variare con la posizione geografica, la distanza dal mare, l'orientamento, la giacitura, l'esposizione rispetto ai raggi solari, la posizione della struttura, la forma di quest'ultima e altro ancora (P.Pedefferri, 2005).

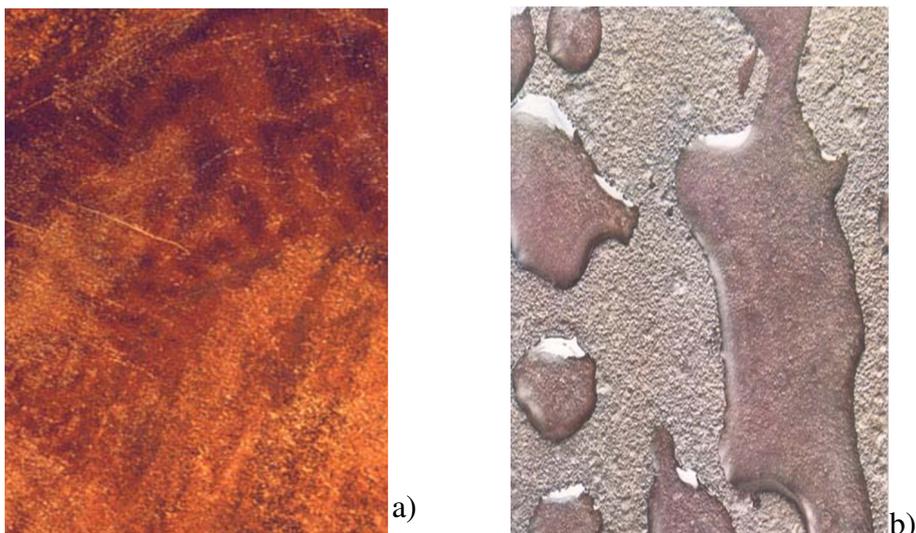


Figure 1.2: due immagini dell'acciaio Cor-Ten a) con patina formata b) grezzo con deposizione di acqua piovana

1.2.1 Campi di impegno

Inizialmente gli acciai patinabili vennero impiegati con rivestimenti protettivi organici in ambito ferroviario per carrozze-merci, vagoni-cisterna, containers in particolare per il trasporto di carbone, mostrando durate da 1,5 a 4 volte superiori rispetto a quelli realizzati con acciai al carbonio con gli stessi rivestimenti protettivi. Questa tipologia di acciai conobbe un nuovo incremento d'impiego per far fronte alla Grande Depressione: il presidente Roosevelt ne promosse l'utilizzo, ad esempio per la produzione di binari, per ridare impulso all'industria siderurgica Americana. Solo successivamente si ebbero i primi impieghi in ambito strutturale-architettonico. Risale al 1948 il primo utilizzo di Cor-Ten grezzo per la costruzione di torri trasmissione TV. La prima importante applicazione come acciaio strutturale nell'edilizia risale al 1964 con la realizzazione del Centro direzionale della John Deere and Co. in Illinois (Fig.1.3 a,b) su progetto dell'architetto Eero Saarinen.

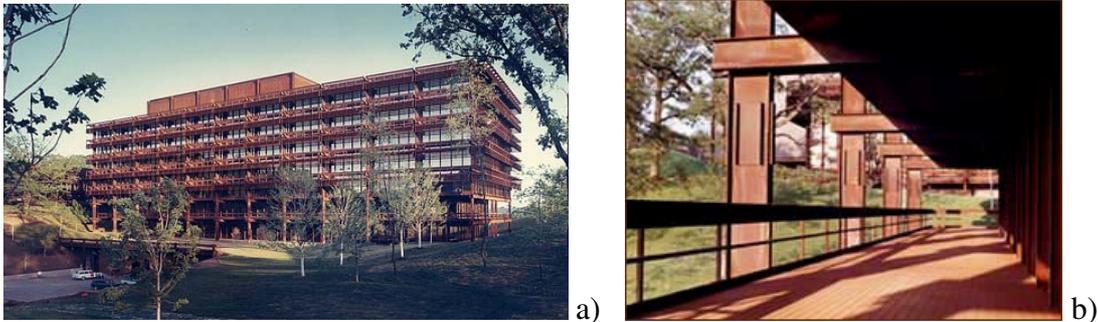


Figure 13: due immagini del John Deere World Headquarters (Illinois, 1964)

Ad essa ne seguirono numerose altre, fra le più note il grattacielo del Chicago Civic Center nel 1965 con l'antistante scultura di Picasso (Fig.1.4 a,b)

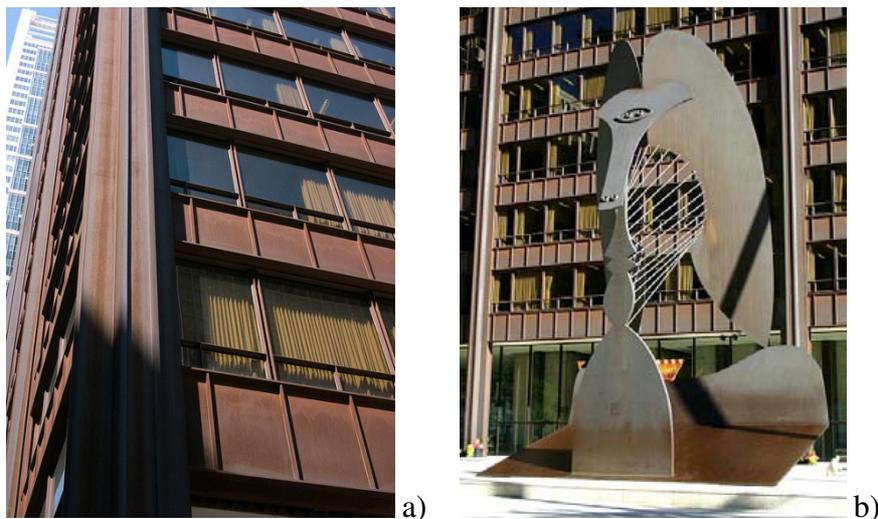


Figure 1.4: Chicago Civic Center (a) ; Scultura di Picasso (b)

Il weathering steel trovò vasta applicazione anche nella realizzazione di ponti, ma non sempre con risultati soddisfacenti. Come detto, infatti, se questo materiale è messo in opera in condizioni non ottimali, non è in grado di autopassivarsi e si comporta in maniera pressoché analoga all'acciaio al carbonio. Probabilmente molti insuccessi degli anni settanta furono dovuti a una non completa conoscenza del comportamento del Cor-Ten ed in particolare dell'azione dannosa esercitata da elevate concentrazioni di cloruri (come può succedere in ambiente marino) e da elevate concentrazioni di SO₂ associate a elevati tassi di umidità. Ne sono esempio numerosi ponti, l'Aloha Stadium di Honolulu (1975) o l'Omni Coliseum (1972) ad Atlanta in Georgia; in particolare in quest'ultimo non si osservò una riduzione della velocità di corrosione, che anzi accelerò negli anni sino a rendere necessaria la sua demolizione dopo solo venticinque anni (www.buildup.it).

Oggi grazie a ulteriori studi condotti sul materiale, in particolare sul meccanismo di formazione della patina protettiva, il Cor-Ten sta conoscendo un nuovo incremento di utilizzo; in particolare nei campi della viabilità (Fig 1.5), dell'architettura e dell'arredo urbano (Fig 1.6) oltre che in campo artistico.



Fig 1.5 I Guard-Rail dell'Autostrada del Brennero A22 realizzati in Cor-Ten



Fig 1.6 Il nuovo accesso al Cimitero Ebraico della Certosa di Bologna (2010)

1.2.2 Le Tipologie di acciaio Cor-Ten

Secondo la normativa UNI EN 10025-5 si possono distinguere tre tipologie di acciaio Cor-Ten:

- Il Cor-Ten A: detto “al fosforo”, particolarmente adatto per applicazioni architettoniche, che resiste alla corrosione da 5 a 8 volte in più dell'acciaio al carbonio;

Tabella 1.1: composizione chimica percentuale dell'acciaio Cor-Ten A (analisi di colata)

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

Tabella 1.2: caratteristiche meccaniche dell'acciaio Cor-Ten A

| TIPO DI PRODOTTO | | PROVA DI TRAZIONE | | | | |
|----------------------|-------------------|---|--|--------------------------|------|------|
| | | SNERVAMENTO RS kg/mm ² | RESISTENZA A TRAZIONE RM kg/mm ² | ALLUNGAMENTO MINIMO %(*) | | |
| | | | | A | A 8" | A 2" |
| LAMIERE PROFILATI | < 12,5 ÷ 38 mm | >= 33 | >= 47 | 22 | 19 | --- |
| LAMIERE | < 38 ÷ 76 mm | >= 30 | >= 44 | 22 | --- | 24 |

- il Cor-Ten B: detto “al vanadio”, particolarmente adatto per applicazioni strutturali, che resiste alla corrosione fino a quattro volte di più dell'acciaio al carbonio;

Tabella 1.3: composizione chimica percentuale dell'acciaio Cor-Ten B (analisi di colata)

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

Tabella 1.4: caratteristiche meccaniche dell'acciaio Cor-Ten B

| TIPO DI PRODOTTO | | PROVA DI TRAZIONE | | | | | PROVA DI PIEGA | | |
|-------------------------------|--------------------|---|--|-----------------------------|------|------|----------------|------|------|
| | | SNERVAMENTO RS kg/mm ² | RESISTENZA A TRAZIONE RM kg/mm ² | ALLUNGAMENTO MINIMO %(*) | | | SPESSORE mm | α | D |
| | | | | A | A 8" | A 2" | | | |
| LAMIERE BARRE PROFILATI | >= 12,5 ÷ 38 mm | >= 35 | >= 49 | 20 | 19 | 21 | <= 19 | 180° | a |
| | | | | | | | > 19 ÷ 25 | 180° | 1,5a |
| | | | | | | | > 25 ÷ 38 | 180° | 2a |
| LAMIERE | >38÷100 mm | >= 35 | >= 49 | 20 | 19 | 21 | > 19 ÷ 25 | 180° | 2,5a |

- il Cor-Ten C, che ha una resistenza meccanica notevolmente superiore agli altri due tipi e resistenza alla corrosione compatibile con quella del tipo B.

Tabella 1.5: composizione chimica percentuale dell'acciaio Cor-Ten C (analisi di colata)

| C | Mn | P | S | Si | Cu | Cr | V |
|-------------|-------------|---------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0,12 ÷ 0,19 | 0,90 ÷ 1,35 | <=0,025 | <= 0,035 | 0,15 ÷ 0,30 | 0,25 ÷ 0,40 | 0,40 ÷ 0,70 | 0,04 ÷ 0,10 |

Tabella 1.6: caratteristiche meccaniche dell'acciaio Cor-Ten C

| TIPO DI PRODOTTO | | PROVA DI TRAZIONE | | | | | PROVA DI PIEGA | | |
|-----------------------|------------|---|--|-----------------------------|------|------|----------------|----------|------|
| | | SNERVAMENTO RS kg/mm ² | RESISTENZA A TRAZIONE RM kg/mm ² | ALLUNGAMENTO MINIMO %(*) | | | SPESSORE mm | α | D |
| | | | | A | A 8" | A 2" | | | |
| LAMIERE E BARRE | <= 25,5 mm | >= 42 | >= 56 | 20 | 16 | 21 | <= 19 | 180° | a |
| PROFILATI | <= 19 mm | | | | | | > 19 ÷ 25,5 | 180° | 1,5a |

Le composizioni della normativa sono in accordo le linee guida fornite dall' ASTM (A242, A588, A633).

1.2.3 Corrosione atmosferica e formazione della patina protettiva

Il meccanismo di corrosione del Cor-Ten può essere studiato paragonandolo al meccanismo di corrosione del ferro e degli acciai al carbonio. Nonostante ferro, acciai al carbonio e weathering steel abbiano diversa composizione, la loro interazione con atmosfere corrosive mostra diverse somiglianze. In particolare varia il grado di corrosione e la morfologia superficiale, ma molte delle specie reattive in atmosfera con cui interagiscono e i prodotti di corrosione formati sono simili.

Studi effettuati sui prodotti di corrosione, hanno identificato la presenza di circa venti diversi composti come componenti della ruggine formata naturalmente. I composti presenti in maggiore abbondanza risultano essere:

- Lepidocrocite (γ -FeOOH)
- Goethite (α -FeOOH)

Lo strato di ruggine nel ferro e acciai al carbonio è poroso e poco aderente. Include una regione interna più densa di FeOOH amorfo e Magnetite cristallina (Fe_3O_4) e una regione esterna cristallina di Goethite, Lepidocrocite e Maghemite. La formazione di crepe nel layer è comune e concentrata nelle zone ultraperiferiche della ruggine. I pori della ruggine hanno diametro tipico di alcuni nm, sino a 15nm. Il film di ruggine che si forma sugli acciai HSLA è diverso rispetto al ferro o agli acciai al carbonio ed è caratterizzato da una struttura a doppio strato (Yamashita et al, 1994; Y. Ma et al, 2008; S.H. Oh et all 1999; T. Kamimura et al 2000): la fase più interna molto compatta e aderente al metallo massivo, costituita principalmente di Goethite e una fase esterna, costituita principalmente da Lepidocrocite, che invece si presenta molto meno compatta e poco aderente (Fig 1.7). Le proprietà protettive degli acciai Cor-Ten sono attribuite allo strato interno, la cui formazione è favorita da cicli dry-wet-dry. In seguito a prove di esposizione naturale condotte in differenti ambienti, si è notato infatti come l'aumento del rapporto Goethite/Lepidocrocite (G/L) nello strato di ruggine può essere considerato un indicatore della maggior stabilità della patina e quindi della sua capacità protettiva (T. Kamimura, 2006). Se la patina superficiale viene intaccata o scalfita, l'acciaio si ossida di nuovo per ricostruire lo strato protettivo. Questo fenomeno di rigenerazione si può ripetere più volte, tendendo a mantenere così una protezione continua.

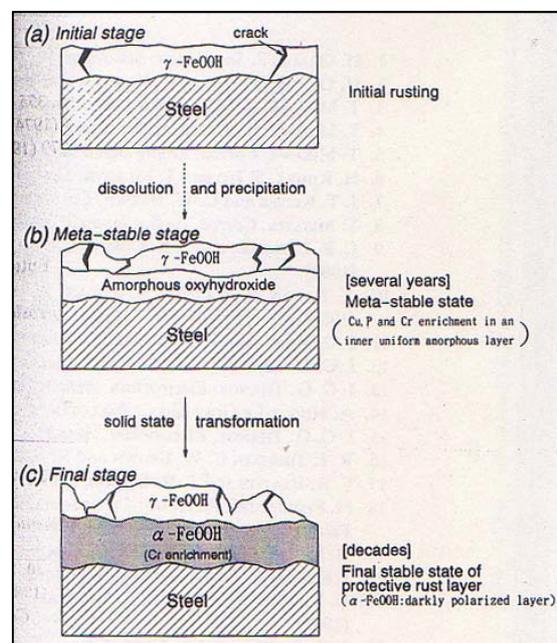


Fig 1.7: Schema riassuntivo del processo formazione patina protettiva nel Cor-Ten

Le capacità degli acciai patinabili di formare una patina protettiva stabile è tuttavia fortemente legata all'ambiente di esposizione. Gli studi effettuati dimostrano che l'aggressività dell'ambiente nei confronti del Cor-Ten è crescente secondo la seguente sequenza: ambiente rurale, industriale e marino (P. Albrecht, 2003), come è osservabile dalle curve in figura 1.8 a,b,c.

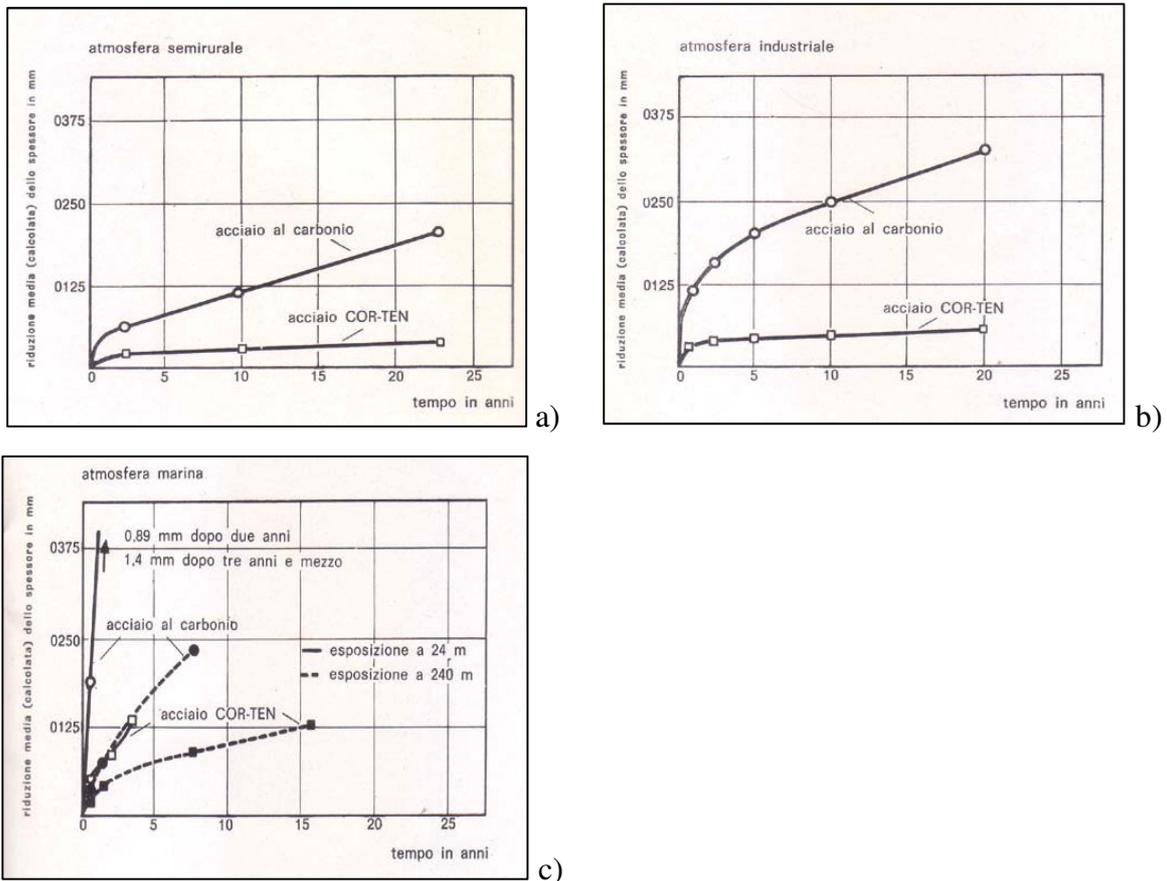


Figura 1.8: Confronto velocità di corrosione tra un acciaio Cor-Ten e un acciaio al carbonio di diversi ambienti di esposizione: a) Rurale, b) Industriale, C) Marino. (Italsider, 1968).

I grafici mettono a confronto nei tre diversi ambienti la perdita di spessore nel tempo di un acciaio patinabile e di un acciaio al carbonio (Italsider, 1968). Dall'andamento delle curve è evidente come le prestazioni del Cor-Ten (seppur migliori rispetto ai normali acciai al carbonio), peggiorino drasticamente in ambiente marino in particolare al diminuire della distanza dal mare; si riscontrano infatti perdite di spessore crescenti nel tempo, diversamente da quanto accade in ambienti rurali e industriali, in cui si ha la tendenza all'attenuazione del fenomeno corrosivo. Nel caso degli acciai al carbonio invece si osserva un perdita di spessore crescente nel tempo in tutti gli ambienti di esposizione, in modo nettamente più marcato in

quello marino. In ambiente ricco di cloruri (come quello marino) si è riscontrato che né l'acciaio al carbonio né il Cor-Ten sviluppano una patina protettiva. Tuttavia l'acciaio patinabile riesce a sviluppare una patina più uniforme e aderente rispetto ai comuni acciai al carbonio, ciò viene attribuito principalmente alla presenza di Cr e Cu nella composizione della lega (Y.S.Choi 2000). La maggior aggressività dell'ambiente marino è confermata anche confrontando i dati relativi al rapporto G/L, che tende a essere più basso rispetto a quello riscontrato in ambienti rurali e industriali. In ambiente marino infatti si ha la formazione di prodotti di corrosione indesiderati come l'Akaganeite (T. Kamimura, 2006).

Per quanto riguarda la composizione di lega, in base ai risultati ottenuti dall'esposizione di provini con diversi tenori di alliganti in ambiente naturale, si è concluso che: P, Si, Cr, C, Cu, Ni hanno in ordine decrescente effetti positivi sulla resistenza alla corrosione, mentre V, Mn, Al, Co, As e W non hanno effetti significativi (H.E. Townsend 2001).

Si possono considerare tre step nella formazione dello strato di ruggine nel Cor-Ten:

Dry → Wet; Wet → Dry; Wet → Dry

In ogni step è possibile osservare considerevoli cambiamenti nello strato di ruggine, in particolare per quanto riguarda gli stati di ossidazione del ferro e la conducibilità in γ -FeOOH. Studi dimostrano che la presenza di Cu in lega influenza in particolare il terzo step, cioè quello di essiccazione del film liquido, in due modi:

- Ritardando in alcuni casi la dissoluzione anodica del ferro
- Riducendo la conducibilità dello strato di ruggine così da ridurre il flusso di elettroni in grado di raggiungere i siti in cui avviene la reazione catodica.

Il Cor-Ten può beneficiare della presenza del rame anche in altri modi. Ad esempio se nel film acquoso sopra il metallo sono presenti ioni Cu^{2+} , questi sono in grado di ossidare il ferro da Fe^{+2} a Fe^{+3} , promuovendo la formazione di composti ferritici più protettivi. Il rame può inoltre formare piccole quantità di idrosolfati insolubili $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ o $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, questi possono precipitare nei pori dello strato di ruggine aumentandone così l'effetto barriera; è comunque difficile provare la loro formazione perché si formano in piccole quantità. Come il rame anche il nichel può formare basse quantità di idrosolfati protettivi che aumentano l'effetto barriera. Inoltre Cr, P, Cu sono stati osservati nello strato interno vicino al substrato, favorendo l'uniformità della patina protettiva. In particolare il Cr sembra svolgere un ruolo fondamentale: uno studio condotto in Giappone da Misawa prova infatti che durante l'ultimo stage di formazione dei prodotti di corrosione il Cr può sostituire il Fe nella fase più

interna di α -FeOOH, formando uno strato di α -(Fe_{1-x}Cr_x)OOH compatto, con spessore di qualche nanometro, responsabile dell'elevata stabilità del Cor-Ten nel tempo.

Per un corretto utilizzo del materiale, è dunque fondamentale capire le condizioni necessarie perché sul Cor-Ten si possa sviluppare una patina superficiale protettiva. I fattori determinanti risultano essere: l'ambiente di esposizione, cicli alternati asciutto/bagnato, il contatto con l'atmosfera, l'azione fotocatalitica della luce solare e l'assenza di ristagni permanenti con l'acqua. (C. Leygraf, 2000)

1.2.4 Vantaggi di utilizzo

I vantaggi di ordine tecnico ed economico che i costruttori possono ottenere con l'impiego del Cor-Ten sono evidenti. Infatti, adottando questo tipo di acciaio in sostituzione dei comuni acciai strutturali al carbonio, è possibile realizzare apprezzabili riduzioni di spessore e conseguenti diminuzioni di peso.

L'ottima resistenza offerta dal weathering steel alla corrosione atmosferica, consente l'utilizzazione di questo prodotto allo stato "nudo", oppure, se verniciato, di ridurre sensibilmente le periodiche operazioni di manutenzione, portando a una riduzione dei costi. Inoltre l'auto-passivazione garantisce una maggiore durata di esercizio della struttura, purchè come detto sia esposto in condizioni consone.

1.3 Potenziale tossicità dei metalli presenti in lega

Seppur in misura minore rispetto agli acciai al carbonio e comunque in maniera dipendente dalle condizioni di esposizione, il Cor-Ten progressivamente si corrode rilasciando metalli di lega nell'ambiente, in particolare nel suolo. Questo breve paragrafo racchiude dunque alcune considerazioni sulla potenziale tossicità dei metalli presenti nella lega costituente il Cor-Ten.

1.3.1 Cromo

A causa del suo largo impiego industriale, il cromo è considerato un inquinante ambientale grave, va tuttavia considerato che la tossicità del Cr dipende sia dal suo stato di valenza che dalla sua biodisponibilità. Le forme più stabili di Cr sono il Cr trivalente (III) e Cr esavalente (VI), ma si può presentare in altri stati di valenza, come il Cr⁺⁴ e Cr⁺⁵, che sono tuttavia meno stabili. I composti di Cr⁺³ sono in genere poco mobili e si trovano principalmente legati alla materia organica nel suolo e negli ambienti acquatici (Becquer et al.,2003), a differenza di

alcuni composti di Cr^{+6} che presentano una mobilità maggiore. In forma esavalente il cromo risulta essere altamente tossico, a differenza della forma trivalente che è meno tossica e costituisce un oligonutriente essenziale per uomini e animali; intervenendo nel corretto metabolismo degli zuccheri (Nordberg et al.,2007). Tuttavia l'assorbimento di una quantità eccessiva di cromo (III) può causare anche problemi di salute, per esempio irritazioni cutanee. Come detto i maggiori rischi per gli organismi viventi legati alla tossicità del cromo sono legati alla sua forma esavalente. L'inalazione di composti di cromo esavalente può provocare ulcerazione e perforazione delle membrane mucose del setto nasale, irritazione di faringe e laringe, bronchiti asmatiche, ed edema polmonare. L'ingestione può provocare problemi di stomaco, ulcere, indebolimento del sistema immunitario, danni agli organi interni. Ma il rischio maggiore è legato alla sua teratogenicità, può provocare infatti mutazioni e alterazioni ai cromosomi, sviluppo di tumori e danneggiamento al DNA (Nordberg et al.,2007).

Per quanto riguarda la fitotossicità, le piante non hanno un sistema specifico di trasporto per il Cr, esso viene assimilato da vettori di ioni essenziali, come il solfato o il ferro. Gli effetti tossici del Cr sulla crescita delle piante e il loro sviluppo includono alterazioni nel processo di germinazione e di crescita di radici, steli e foglie. Il Cr, in particolare in forma esavalente, provoca anche effetti deleteri sui processi fisiologici delle piante come la fotosintesi e le attività metaboliche enzimatiche.(Arun K. Shanker et al.,2005)

1.3.2 Manganese

I problemi ambientali legati a questo metallo sono relativamente meno allarmanti rispetto a quelli legati ad altri metalli pesanti. Il manganese può assumere molti stati di ossidazione, i più comuni sono Mn^{+2} , Mn^{+4} e Mn^{+7} . Anche il manganese è da considerarsi un oligonutriente per uomini e animali. Tuttavia esposizioni prolungate a elevate concentrazioni di manganese possono portare (in particolare per inalazione) a gravi effetti sul sistema nervoso centrale, provocando danni neurologici o disfunzioni neuro-comportamentali, problemi polmonari quali infiammazioni bronchiti e infezioni alle vie respiratorie e ad altri organi interni (Nordberg et al.,2007). Per quanto concerne la sua fitotossicità il suo ruolo nei sistemi vegetali ed animali è fondamentale. Infatti, nella forma bivalente è un'agente attivante degli enzimi responsabili della sintesi delle glicoproteine e lo si ritrova come costituente di molti metallo enzimi (Eun Hong et al., 2010). Elevati tenori di manganese tuttavia possono portare

danni a processi metabolici enzimatici e all'imbrunimento delle foglie, sintomo che tende a manifestarsi inizialmente ai margini della foglia progredendo successivamente verso le aree più interne, se la tossicità è acuta si possono avere distorsioni nella forma della foglia, la morte di gemme terminali per arrivare sino alla necrosi delle foglie (S. M. Reichman, 2000).

1.3.3 Nichel

Il suo stato di ossidazione più comune è Ni^{+2} , più raramente si trova in stato Ni^{+1} , Ni^{+3} .

Il contatto con i suoi composti inorganici bivalenti provoca nell'uomo dermatiti, mentre l'inalazione di polveri e fumi contenenti questo metallo possono procurare irritazioni alle vie respiratorie e asma. Anche i composti organici del Ni, sono estremamente tossici, vengono infatti rapidamente assorbiti dall'organismo provocando danni irreparabili al sistema respiratorio e al sistema nervoso centrale. Dal 1990 la IARC (International Agency for Cancer Research) in seguito ad approfonditi studi tossicologici ha classificato il nichel come cancerogeno per l'uomo e gli animali (Nordberg et al,2007). Per quanto riguarda la sua fitotossicità, il nichel è un nutriente essenziale per le piante. Tuttavia, la quantità necessaria per la loro normale crescita è molto bassa e tende ad accumularsi nelle radici e nel tronco.

Le risposte all'inquinamento da nichel differiscono sostanzialmente a seconda della specie di pianta, dello stadio di crescita, delle condizioni di coltivazione e ovviamente dalla concentrazione di Ni presente. I principali effetti tendono a manifestarsi come colorosi e necrosi delle foglie, ritardo della germinazione, l'inibizione della crescita, interruzione della fotosintesi; in particolare in specie sensibili come l'orzo, gli spinaci e il grano (Culyun Chen et all, 2009).

1.3.4 Rame

Allo stato metallico il rame è molto stabile ma in ambienti fortemente inquinati può dissolversi e assumere stati di ossidazione Cu^{+1} e principalmente Cu^{+2} che presenta maggiore mobilità (Nordberg et al,2007). Costituisce uno dei più importanti elementi essenziali, quantità significative di rame sono state trovate in tutti gli organi vitali e in particolare nel cervello. Una delle patologie più note legate al Cu, la malattia di Wilson, è dovuta a disfunzioni genetiche e porta all'accumulo di rame nei tessuti negli esseri umani; con possibili danni neuro-psichiatrici tra cui il parkinson. La sua manifestazione più nota è la formazione di

una anello color ramato nel bulbo oculare a causa dell'accumulo di rame nella cornea. L'esposizione a elevati tenori di rame può portare per ingestione a problemi gastro-intestinali, mentre per inalazione a irritazione delle vie respiratorie anche se questo aspetto della sua tossicità è stato sin ora poco studiato (Nordberg et al,2007).

Per quanto concerne la sua fitotossicità, raramente si trovano naturalmente in un suolo livelli tossici di rame; la contaminazione dei suoli quindi è esclusivamente di origine antropica. Anche per le piante il Cu è da considerarsi un micronutriente essenziale, tuttavia l'esposizione a eccesso di rame ha un effetto negativo sulla loro crescita.

Le manifestazioni più evidenti della fitotossicità del rame interessano principalmente la crescita delle radici e la loro morfologia, solo successivamente tende a manifestarsi con colorosi delle foglie con caratteristiche macchie color crema o bianche, per arrivare sino alla necrosi (A. Sheldon et al.2004).

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 Tipologia di Cor-Ten indagata

Nel presente lavoro di tesi si è scelto di studiare il comportamento dell'acciaio Cor-Ten di tipo A, detto anche "al fosforo", utilizzato principalmente per il rivestimento esterno di superfici architettoniche.

Le lastre di acciaio patinabile utilizzate in questo studio, sono state fornite dalla Kalikos International s.r.l. Il range di composizione nominale del materiale è riportata in tabella 2.1 ed è in linea alla normativa UNI EN 10149.

Tab 2.1: Composizione chimica percentuale nominale di un acciaio patinabile (fornita all'azienda)

| | Fe | C | Cr | Cu | Ni | Mn | P | S | Si |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % Min | 98,93 | | 0,30 | 0,25 | | 0,20 | 0,07 | | 0,25 |
| %Max | 96,00 | 0,12 | 1,25 | 0,55 | 0,65 | 0,50 | 0,15 | 0,03 | 0,75 |

L'esatta composizione del Cor-Ten A oggetto di questo studio è stata determinata, presso i laboratori di Bologna, mediante Spark Optical Emission Spectroscopy, è riportata in tabella 2.2

Tab 2.2: Composizione esatta del Cor-Ten A oggetto dello studio

| Elem. | C | Si | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni | Cu | V | Fe |
|-------|------|-----|-----|-----|------|------|-------|------|------|------|-------|
| % | 0,07 | 0,5 | 0,4 | 0,1 | 0,01 | 0,77 | 0,006 | 0,19 | 0,29 | 0,01 | 97,71 |

Si sono presi in esame i tre stati di finitura in cui l'acciaio viene commercializzato, queste sono rispettivamente:

- Grezzo (Fig 2.1 a)
- Prepatinato detto Light (Fig 2.1 b)
- Prepatinato cerato detto Dark (Fig 2.3 c)

Nelle finiture Light e Dark, la superficie del materiale è sottoposta a un trattamento accelerato di ossidazione in condizioni controllate per ottenere la pre-patinatura. Sia la finitura Light che Dark quindi si presentano, già patinate con prodotti di corrosione bruno-rossastri. La tipologia Dark mostra tonalità cromatiche più scure del Light, in quanto la superficie è sottoposta, in seguito alle operazioni di pre-patinatura, a una successiva fase di ceratura superficiale.

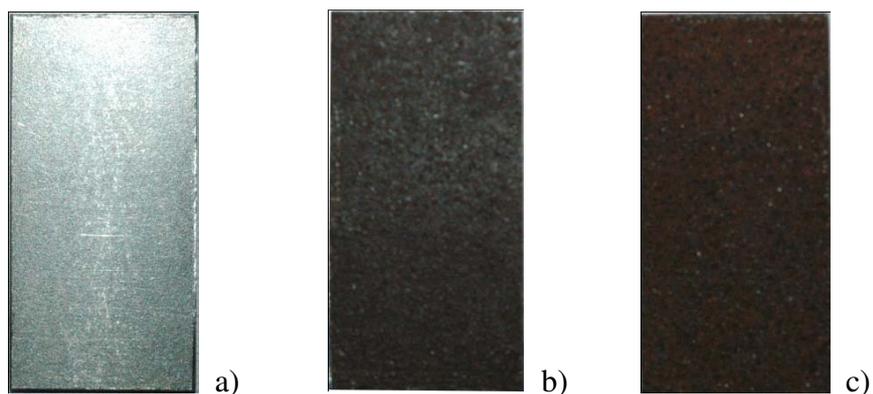


Fig 2.1 I tre stati di finitura del CoR-Ten studiato: a)grezzo, b) Light, c) Dark.

Le lastre, fornite in formato A4 e dello spessore di 2mm, sono state successivamente tagliate in modo da ottenere campioni con le seguenti dimensioni:

- Lunghezza: 5cm
- Larghezza: 2,5cm

Prima dell'esposizione in campo i provini grezzi, diversamente dai Light e Dark, necessitano un trattamento di pulizia superficiale per eliminare le eventuali impurità presenti. Questa operazione consiste nell'immersione del materiale per 10 minuti in trielina a 50°C, seguiti a 10 minuti in bagno a ultrasuoni per aumentare l'effetto sgrassante della trielina.

Terminata l'operazione di sgrassaggio la superficie è stata lavata con acetone.

Quindi tutti i provini sono stati codificati (Tab.2.3 a,b), misurati e protetti nelle superfici non destinate all'esposizione con un'apposita vernice acrilica trasparente. Dopo l'asciugatura, i provini sono stati pesati.

Tab2.3 a) Sigle e tipologie provini esposti in condizioni non riparate

| Esposizione | Unsheltered | | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|----|----|-------------------|----|----|---------------------|----|----|--------|
| Provino | L4 | L5 | L6 | D4 | D5 | D6 | G4 | G5 | G6 | TUnE |
| Tipo | Cor-Ten A Light | | | Cor-Ten A Dark | | | Cor-Ten A Grezzo | | | Bianco |

Tab 2.3 b) Sigle e tipologie provini esposti in condizioni riparate

| Esposizione | Sheltered | | | | | | | | | |
|-------------|--------------------|----|----|-------------------|----|----|---------------------|----|----|--------|
| Provino | L1 | L2 | L3 | D1 | D2 | D3 | G1 | G2 | G3 | TUnE |
| Tipo | Cotr-Ten A Ligh | | | Cor-Ten A Dark | | | Cor-Ten A Grezzo | | | Bianco |

2.2 Sito e condizioni di esposizione

Il sito di esposizione scelto è a Rimini, presso i laboratori didattici UniBO di in via Bastioni Settentrionali 45 (Fig 2.2). La localizzazione del sito è particolarmente favorevole al processo di corrosione atmosferica, sia per la presenza di inquinanti di origine antropica tipici delle zone urbane, sia per l'elevato tasso di cloruri tipici degli ambienti marini, rappresentando quindi una condizione di particolare stress per la patina protettiva del Cor-Ten. I provini sono stati collocati in espositori di Teflon posti su una struttura di legno costruita appositamente (Fig 2.3). In accordo con la normativa ISO 8565:1992(E) i provini sono stati collocati con inclinazione di 45° e orientati verso sud.

Inoltre sono state previste due condizioni di esposizione:

- Unsheltered (UnE): non riparata dalla pioggia (Fig 2.4 a)
- Sheltered (ShE): riparata dalla pioggia (Fig 2.4 b)

L'espositore Unsheltered è stato realizzato in modo da permette la raccolta, in appositi serbatoi, del lisciviato dei vari provini prodotto durante gli eventi di pioggia (Fig 2.4 a). L'esposizione dei provini ha avuto inizio il 9/3/2011 ed è tuttora in corso.



Fig 2.2 Vista Aerea del sito di esposizione dei provini: Via Bastioni Settebrionali 45 (RN)



Fig 2.3 Porta provini in Teflon con i provini esposti

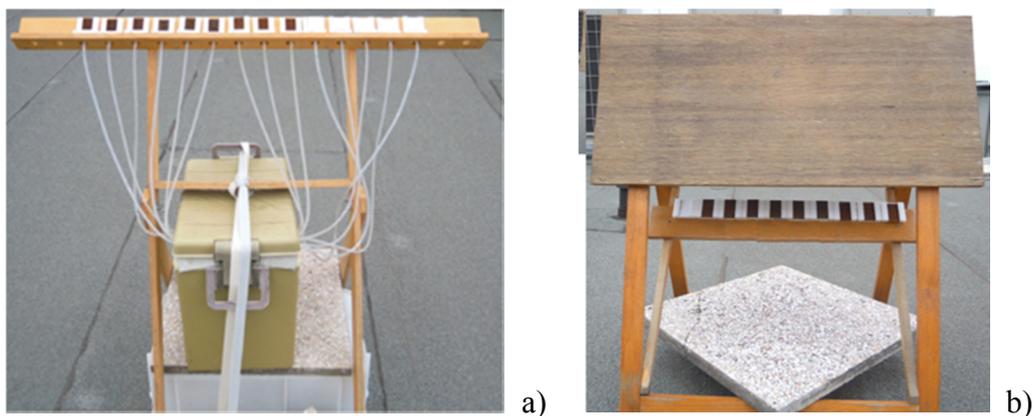


Fig 2.4 a) Espositore in condizioni UnE con raccolta lisciviato b) Espositore in condizioni ShE

I provini di Cor-Ten esposti sono tre per ogni stato di finitura testato, per un totale di 18 (Tab2.2 a,b): nove in condizioni riparate e altrettanti in condizioni non riparate. Sono stati esposti anche due bianchi in Teflon, uno in posizione riparata (Tshe) ed uno in posizione non riparata (Tune). Da qui in avanti per provino si intenderà il metallo esposto e per campione il lisciviato raccolto.

2.3 Campionamento e preparazione dei campioni

Il campionamento viene eseguito con cadenza mensile, rimandandolo eventualmente in caso di pioggia. Tutti i provini UnE e She vengono prelevati dagli espositori, annotando eventuali vistosi cambiamenti estetici superficiali o inconvenienti di qualsiasi genere, avendo cura di non interferire con la superficie esposta e di evitare contaminazioni. I provini vengono poi trasferiti in laboratorio e pesati con bilancia analitica ($\pm 10\mu\text{g}$) in tre repliche, per la successiva valutazione della variazione di massa. terminate queste operazioni i provini vengono immediatamente riesposti.

Per quanto riguarda la raccolta del lisciviato dei campioni UnE, il volume minimo di campionamento è di circa 20ml e viene valutato sul campo. Se il volume nel serbatoio di raccolta è minore dell'aliquota minima, si rimanda il campionamento del lisciviato per quel provino al mese successivo. Il bianco Tshe viene lavato con 20-30 ml di acqua bidistillata eliminando eventuali depositi e l'acqua di lavaggio viene conservata e trattata come gli altri campioni di lisciviato.

In caso di volume sufficiente i barattoli di raccolta vengono ritirati, indicando data e giorno di campionamento, trasferiti in laboratorio e sostituiti con nuovi. Una volta stabilizzata la temperatura a circa 20 C° si valuta il volume di lisciviato raccolto per differenza di peso tra i barattoli pieni e gli stessi vuoti una volta prelevato il contenuto.

Si procede con la preparazione dei campioni per la determinazione degli ioni in cromatografia ionica, prelevando circa 3ml di lisciviato con una siringa e filtrandoli in filtro da siringa di Nylon, con porosità di 0,22 μm (precedentemente lavate facendovi passare qualche ml di H_2O bidistillata), conservandoli in frigo a 4°C sino all'analisi. Il campione restante, dopo averne misurato il pH, viene filtrato con il filtro da siringa utilizzato in precedenza in una provetta di PEHD da 50 ml, opportunamente etichettato con sigla e periodo di esposizione. Quindi si acidifica con qualche goccia di HNO_3 65% suprapur fino a portare la soluzione a $\text{pH} < 2$ (E. Bernardi et al., 2009) e si conserva in frigo sino all'analisi in assorbimento atomico per la determinazione dei metalli "solubili". In figura 2.5 è riportato lo schema riassuntivo della procedura di campionamento.

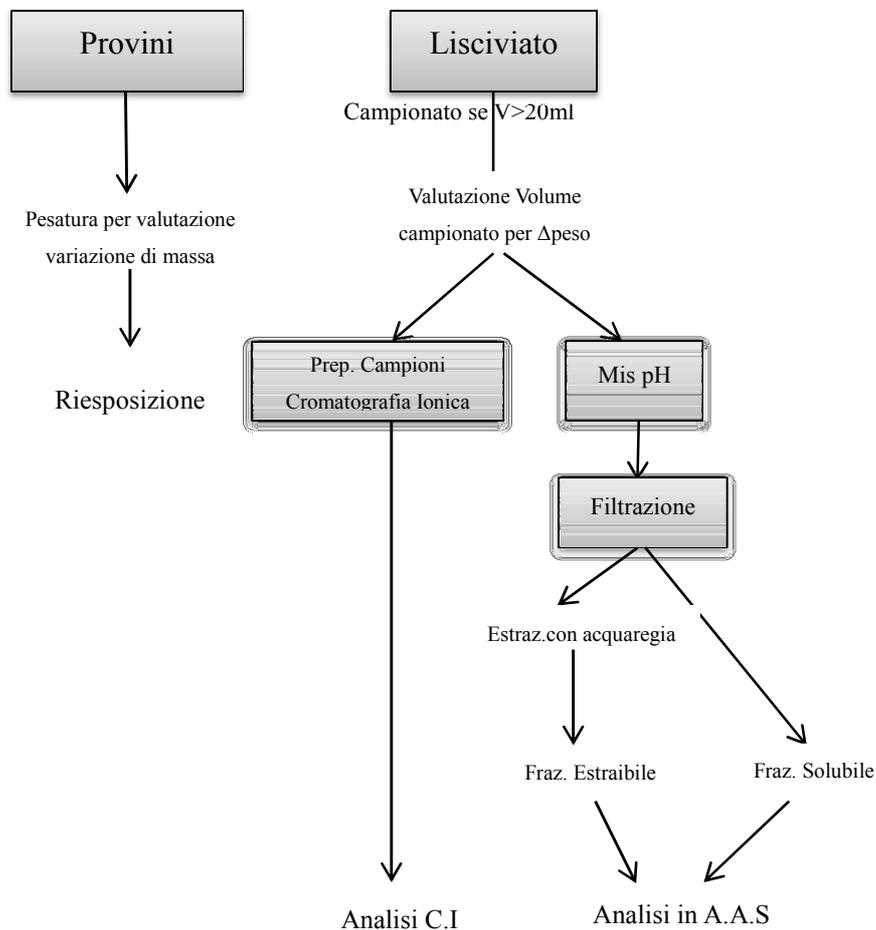


Fig 2.5 Schema riassuntivo della procedura di campionamento

I filtri di Nylon usati in precedenza, che contengono il materiale insolubile, vengono poi estratti con tre aliquote da 5ml di acqua regia (HNO₃ e HCl in rapporto 1:3), facendo trascorrere tra il passaggio di un'aliquota e l'altra un lasso di tempo di 5 minuti. L'estratto viene poi portato a volume con acqua bidistillata in matracci da 50 ml. Su questi campioni vengono poi effettuate le analisi in assorbimento atomico per determinare la quantità di metalli estraibili in acqua regia presenti nel lisciviato. In Tab 2.4a,b sono riassunte le determinazioni chimiche effettuate sui campioni.

Tab 2.4 a) Determinazione degli ioni sul lisciviato non acidificato in Cromatografia Ionica

| | Analiti | Campioni |
|----------------|---|------------------------------|
| Anioni | Cl, NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ | L,D,G Une+ Bianchi Teflon |
| Cationi | NH ₄ , Na, K, Ca, Mg | L,D,G Une+ Bianchi Teflon |

Tab 2.4 b) Determinazione dei metalli di lega in Assorbimento Atomico

| | Analiti | Campioni |
|--|--------------------|------------------------------|
| Metalli solubili (sul filtrato) | Fe, Cr, Mn, Cu, Ni | L,D,G Une+ Bianchi Teflon |
| Metalli insolubili (sull'estratto) | Fe, Cr, Mn, Cu, Ni | L,D,G Une+ Bianchi Teflon |

2.3.1 Analisi dei metalli mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico

I metalli analizzati tramite spettrometria di assorbimento atomico sono 5: Fe, Cr, Mn, Cu, Ni.

Lo spettrofotometro usato è un AAnalyst 400 della Perkin Elmer.

Per concentrazioni nel range da 0,5-20µg/l l'atomizzazione del campione è stata ottenuta utilizzando fornello di grafite (HGA900); mentre per eventuali concentrazioni superiori al mg/l si è utilizzata l'atomizzazione in fiamma ad aria-acetilene. I metodi di atomizzazione in HGA impiegati e la concentrazione degli standard usati per la calibrazione sono riportati nella Tab2.5.

Tab 2.5 Metodi per G.F.A.A.S.

| | | | | |
|---|------|-------|-------------|----------|
| Cr (Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento) | Step | T(°C) | Rampa(°C/s) | Tempo(s) |
| | 1 | 100 | 1 | 30 |
| Range di conc std: 2,5-5-10-20ppb | 2 | 140 | 15 | 30 |
| | 3 | 1650 | 10 | 20 |
| | 4 | 2500 | 0* | 5 |
| $\lambda = 357,87 \text{ nm}$ | 5 | 2600 | 1 | 3 |
| Mn (Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento) | Step | T(°C) | Rampa(°C/s) | Tempo(s) |
| | 1 | 100 | 5 | 20 |
| Range di conc std: 1-2,5-5-10-20ppb | 2 | 140 | 15 | 15 |
| | 3 | 1400 | 10 | 10 |
| | 4 | 2200 | 0* | 5 |
| $\lambda = 279,48 \text{ nm}$ | 5 | 2600 | 1 | 3 |
| Ni (Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento) | Step | T(°C) | Rampa(°C/s) | Tempo(s) |
| | 1 | 100 | 1 | 30 |
| Range di conc std: 2,5-5-10-20ppb | 2 | 130 | 15 | 30 |
| | 3 | 800 | 10 | 20 |
| | 4 | 2500 | 0* | 5 |
| $\lambda = 232 \text{ nm}$ | 5 | 2600 | 1 | 3 |
| Cu (Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento) | Step | T(°C) | Rampa(°C/s) | Tempo(s) |
| | 1 | 100 | 1 | 30 |
| Range di conc std: 2-5-10-20ppb | 2 | 140 | 15 | 30 |
| | 3 | 1000 | 10 | 20 |
| | 4 | 2350 | 0* | 5 |
| $\lambda = 324,75 \text{ nm}$ | 5 | 2600 | 1 | 3 |
| Fe (Sorgente: lampada a catodo cavo multielemento) | Step | T(°C) | Rampa(°C/s) | Tempo(s) |
| | 1 | 100 | 1 | 30 |
| Range di conc std: 2,5-5-10-20ppb | 2 | 130 | 15 | 30 |
| | 3 | 1000 | 10 | 20 |
| | 4 | 2400 | 0* | 5 |
| $\lambda = 248,33 \text{ nm}$ | 5 | 2600 | 1 | 3 |

* = raggiungimento istantaneo della temperatura

I limiti di quantificazione e di rivelabilità per i metalli indagati sono riportati in tabella 2.6

Tab 2.6 Limiti di quantificazione e rivelabilità in G.F.A.A.S

| Elemento | LdQ($\mu\text{g/L}$) | LdR($\mu\text{g/L}$) |
|----------|------------------------|------------------------|
| Cr | 1 | 0,2 |
| Mn | 0,5 | 0,2 |
| Ni | 2 | 0,6 |
| Cu | 1,7 | 0,3 |
| Fe | 1,4 | 0,8 |

2.3.2 Analisi degli ioni mediante Cromatografia Ionica

Gli ioni solubili sono stati determinati tramite cromatografo Compact IC 751 della Metrom (Fig 2.6), con detector a conducibilità.



Fig 2.6 Cromatografo Ionico Metrom Compact IC 751

Cromatografia Cationica

La colonna utilizzata è una Metrosep C2/150, 150 x 4 mm, la fase stazionaria è impaccata con poliestere-chetone (PEEK) derivatizzato con gruppi solfonio. L'eluente è costituito da una soluzione acquosa 4 mM di acido tartarico e 1 mM di acido dipicolinico, il flusso utilizzato è pari a 1,5 mL/min. Gli analiti determinati sono: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (Tab 2.3 a). Le concentrazioni degli standard utilizzati per le rette di calibrazione sono riportate in Tab 2.7, mentre in Fig 2.7 è rappresentato un esempio di cromatogramma ottenuto.

Tab 2.7 Concentrazioni standard (mg/l)

| Cationi | Std1 | Std2 | Std3 | Std4 | Std5 |
|------------------------------|------|-------|------|------|------|
| Na ⁺ | 20 | 14.29 | 10 | 4 | 2 |
| NH ₄ ⁺ | 2 | 1.43 | 1 | 0.4 | 0.2 |
| K ⁺ | 1 | 0.71 | 0.5 | 0.2 | 0.1 |
| Ca ²⁺ | 20 | 14.29 | 10 | 4 | 2 |
| Mg ²⁺ | 1 | 0.71 | 0.5 | 0.2 | 0.1 |

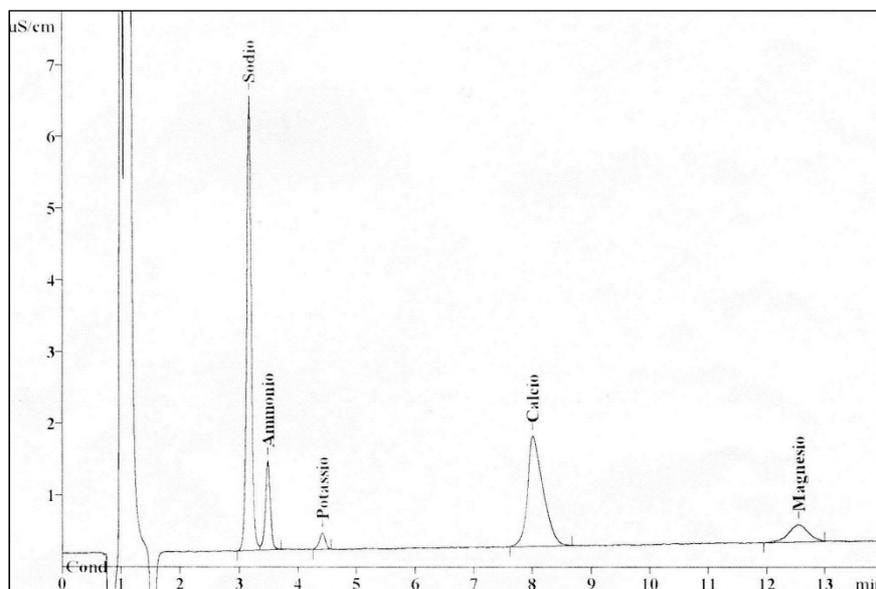


Fig 2.7 Cromatogramma ottenuto dall'analisi di uno standard

Cromatografia Anionica

La colonna utilizzata è una Metrosep A supp 4, 250 x 4 mm e la fase è costituita da PEEK derivatizzato con gruppi ammonio. L'eluente è una soluzione acquosa contenente 1,7 mM di bicarbonato di sodio (NaHCO₃) e 1,8 mM di carbonato di sodio (Na₂CO₃) con il 2% di acetone. Il flusso ha una portata di 1,20 mL/min. Gli analiti determinati sono: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻. In cromatografia anionica è presente post colonna e prima del rilevatore un soppressore, che svolge la funzione di minimizzare il segnale di base (conducibilità) dell'eluente. Le concentrazioni degli standard utilizzati sono riportate in Tab 2.8, mentre in Fig 2.8 è rappresentato un esempio di cromatogramma ottenuto.

Tab 2.8 Concentrazioni standard (mg/l)

| Anioni | Std1 | Std2 | Std3 | Std4 | Std5 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| F ⁻ | 3 | 1.5 | 0.6 | 0.3 | 0.12 |
| Cl ⁻ | 30 | 15 | 6 | 3 | 1.2 |
| NO ₂ ⁻ , | 2 | 1 | 0.4 | 0.2 | 0.08 |
| Br ⁻ | 3 | 1.5 | 0.6 | 0.3 | 0.12 |
| NO ₃ ⁻ | 15 | 7.5 | 3 | 1.5 | 0.6 |
| SO ₄ ²⁻ | 30 | 15 | 6 | 3 | 1.2 |

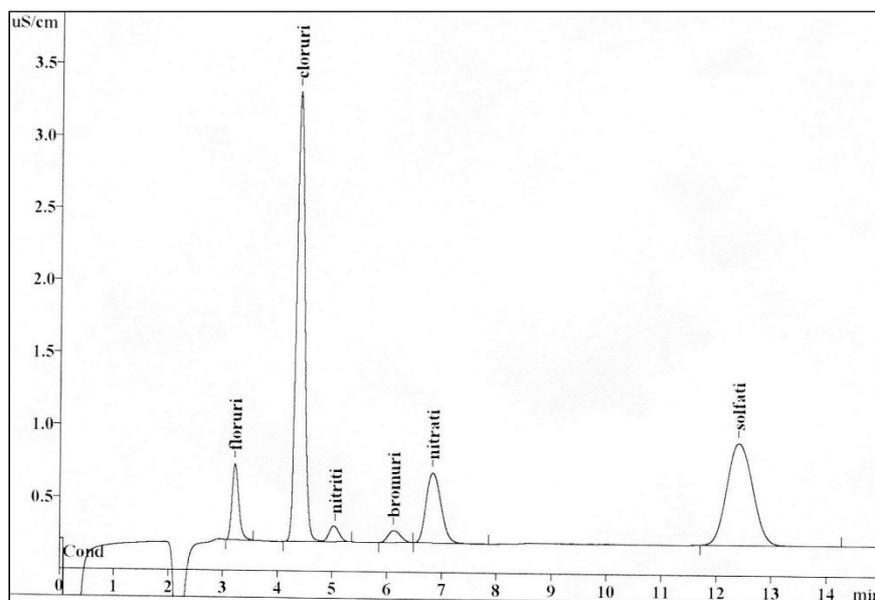


Fig 2.8 Cromatogramma ottenuto dall'analisi di uno standard

I limiti di quantificazione per gli ioni determinati in cromatografia ionica sono riportati in tabella 2.9.

Tab 2.9 Limiti di quantificazione degli ioni solubili analizzati

| CATIONI | | ANIONI | |
|------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------|
| Analita | LdQ(mg/l) | Analita | LdQ(mg/l) |
| Na ⁺ | 0,0009 | Cl ⁻ | 0,02 |
| NH ₄ ⁺ | 0,007 | NO ₂ ⁻ , | 0,01 |
| K ⁺ | 0,05 | Br ⁻ | 0,02 |
| Ca ²⁺ | 0,05 | NO ₃ ⁻ | 0,05 |
| Mg ²⁺ | 0,005 | SO ₄ ²⁻ | 0,05 |

2.4 Raccolta dei dati ambientali

I principali dati idrometeorologici quali: intensità e direzione del vento, umidità, temperatura, intensità della radiazione solare e i mm di pioggia, sono estratti dal database dell'ARPA-Emilia Romagna grazie al sistema Dexter. I dati scaricati sono stati registrati dalla stazione Rimini-Marecchia (reti di misura: Urbane, Urbane Clinur), la più vicina al sito di esposizione. Dalla medesima stazione ARPA di Rimini si sono scaricati i dati relativi alla concentrazione in atmosfera di NO_x, O₃, PM10. I dati relativi alla deposizione dei principali inquinanti sono stati ottenuti mediante il monitoraggio delle deposizioni bulk nello stesso sito di esposizione dei provini, secondo i metodi previsti dal rapporto Istisan 06/38 dell'Istituto superiore di Sanità in riferimento al Dls 152/07. Tale monitoraggio è stato svolto dal gruppo di ricerca nell'ambito di un progetto parallelo di studio della qualità dell'aria. Per quanto riguarda gli SO_x, dato che per anni la loro concentrazione è risultata molto al di sotto dei limiti normativi fissati dal DM 60/2.4.202 (125 µg/m³ di media giornaliera da non superare più di tre volte per anno civile e 350 µg/m³ di media oraria da non superare più di 24 volte per anno civile), non rientra dal 2007 tra i contaminanti monitorati da ARPA Rimini.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Dati Ambientali

Nel seguente paragrafo andremo a mostrare l'andamento dei principali parametri ambientali scaricati dalla centralina ARPA. In tabella 3.1 sono riportate le campagne di campionamento prese in esame, le date di campionamento e i corrispondenti giorni di esposizione dei provini e i loro relativi giorni di esposizione cumulativi.

Tab 3.1: Periodi di campionamento presi in esame per l'elaborazione dei dati ambientali

| Periodo di Campionamento | Data | g esp. | g esp cumulativi |
|--------------------------|----------|--------|------------------|
| Mar-Apr | 06/04/11 | 28 | 28 |
| Apr-Mag | 05/05/11 | 29 | 57 |
| Mag-Giu | 27/06/11 | 53 | 110 |
| Giu-Ago | 01/08/11 | 35 | 145 |
| Ago-Sett | 09/09/11 | 39 | 184 |
| Sett-Ott | 10/10/11 | 31 | 215 |

3.1.1 Radiazione solare media, NO_x e O₃

Nei grafici in figura 3.1a,b,c sono riportati gli andamenti medi della radiazione solare degli ossidi di azoto e dell'ozono. Le barre in rosso sono riferite esclusivamente al periodo di esposizione preso in esame, mentre la linea blu continua rappresenta l'andamento delle tre variabili in un lasso temporale più ampio, permettendo così di avere una caratterizzazione più generale del sito di esposizione. Il valore dell'intensità della radiazione solare è raccolta dalla centralina ARPA a intervalli orari nell'unità S.I. W/m² e segue il normale andamento stagionale, diminuendo nei mesi invernali per poi aumentare nella stagione estiva. Anche i tenori di ossidi di azoto e di ozono sono misurati a intervalli orari, rispettivamente in ppb e mg/m³. Il loro andamento mostra un aumento dell'ozono nei mesi estivi, corrispondenti a una maggiore radiazione solare, e un contemporaneo decremento degli ossidi di azoto.

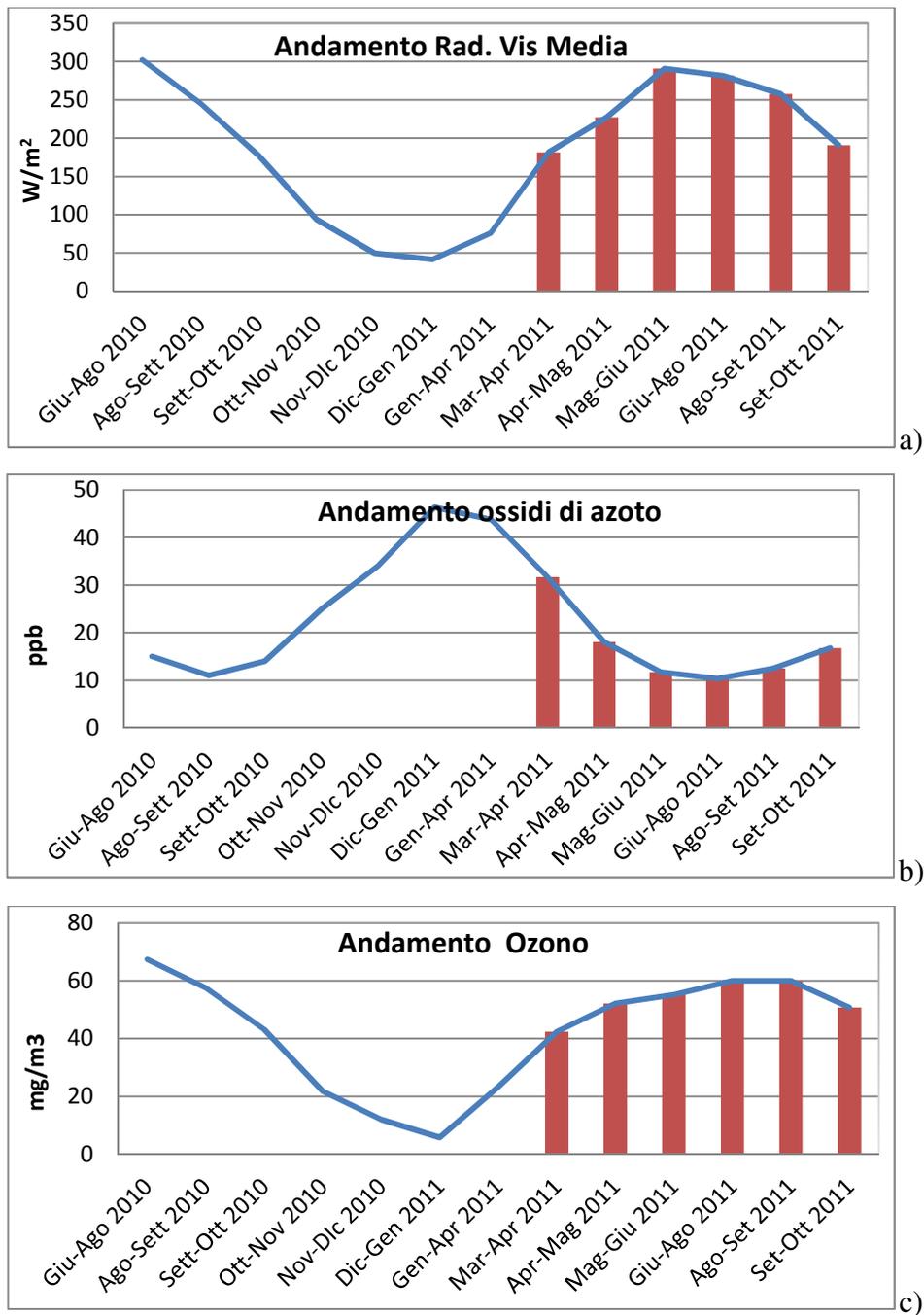
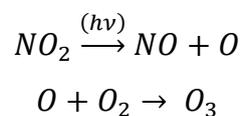


Fig 3.1: Andamenti medi della radiazione solare (a), degli ossidi di azoto (b) e dell'ozono (c); gli istogrammi in rosso si riferiscono al periodo di esposizione preso in esame

Questo trend è spiegabile considerando che la radiazione solare promuove le reazioni di produzione dell'ozono, tra le quali la fotolisi degli ossidi di azoto:



Questo è confermato anche dal comportamento opposto nel periodo invernale, quando si ha una minore intensità della radiazione solare e quindi una conseguente diminuzione della reazione di fotolisi; si ha infatti un aumento degli ossidi di azoto e una contemporanea diminuzione dell'ozono.

3.1.2 PM10 e SO_x

Il tenore di PM10 medio, espresso in mg/m³, è massimo nel primo mese di campionamento decrescendo sino al minimo nei mesi di giugno-agosto per poi risalire (Fig 3.2). Anche per il particolato atmosferico è importante il fattore stagionale. Infatti durante i periodi estivi a causa dell'innalzamento dello strato rimescolato, si ha una diminuzione della concentrazione.

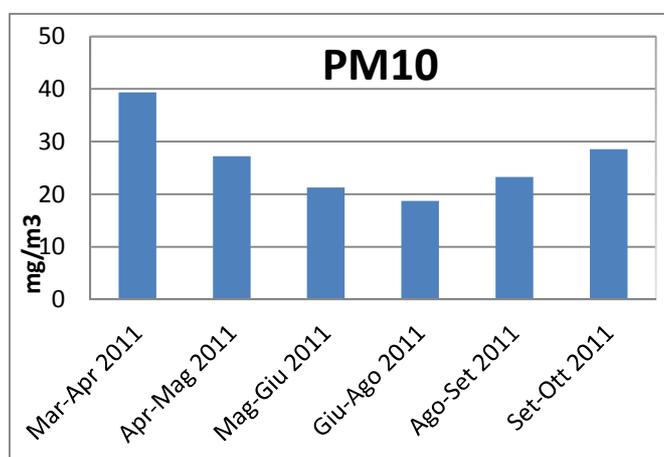


Fig 3.2: Andamento PM10 nei mesi di esposizione

Il PM10 può avere effetti rilevanti sulla corrosione atmosferica in quanto contiene particelle saline igroscopiche e spesso composti acidi.

Dato che gli SO_x non sono monitorati da ARPA: nel periodo considerato si è scelto di effettuare una campagna di campionamento a cavallo dei mesi di giugno-luglio con un campionatore diffusivo radiello. I valori ottenuti sono risultati al di sotto del limite di rilevabilità (2,66 µg/Nm³) in accordo con i dati storici ARPA. Gli ossidi di zolfo non sembrano essere quindi in concentrazioni tali da essere i principali responsabili della corrosione.

3.1.3 Precipitazioni e Vento

Nell'istogramma in figura 3.3 sono riportati i risultati ottenuti dalle elaborazioni effettuate sui dati relativi alle precipitazioni.

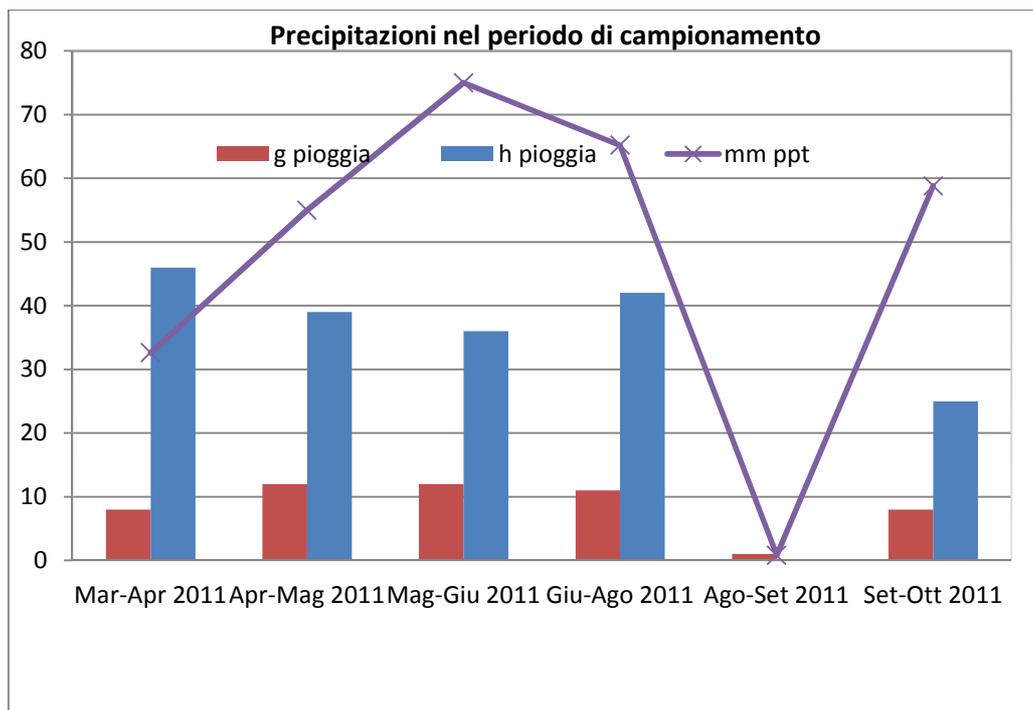


Fig 3.3: Frequenza e entità delle precipitazioni nel periodo di campionamento

Nel periodo considerato, la maggior piovosità si è registrata durante il campionamento maggio-giugno, mentre in corrispondenza del campionamento agosto-settembre si ha il valore minimo in quanto si è verificato un unico evento piovoso.

Per quanto riguarda il dal grafico radar in figura 3.4 si può notare come nel periodo preso in esame in generale provenga principalmente dai quadranti SSO-OSO (libeccio), ENE-ESE (levante) e SSE-SSO (mezzogiorno). I venti nel periodo preso in esame presentano una velocità media oraria complessiva di 1,7 m/s. I venti che spirano con maggior forza sono il grecale (2,3 m/s) e il maestrale (2,0m/s) come mostrato in figura 3.5 (ma con scarsa frequenza nei mesi analizzati) e il levante (2,3m/s). Particolare rilevanza va data al quadrante est della rosa dei venti, in quanto per l'estrema vicinanza del mare, questa direzione dovrebbe essere quella che contribuisce maggiormente al trasporto dello spray marino, uno dei promotori principali di corrosione.

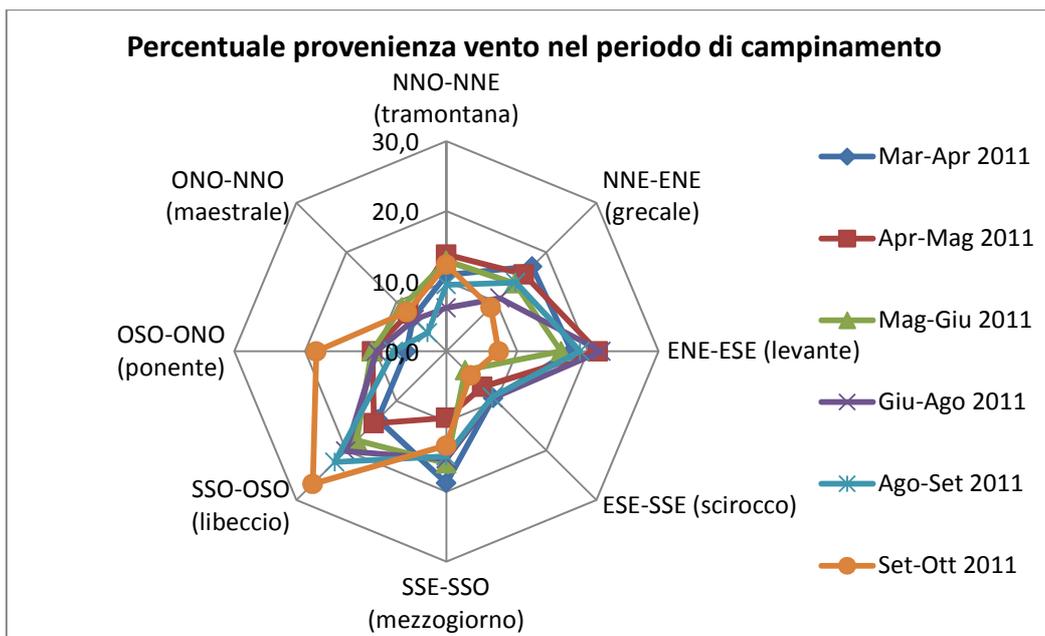


Fig 3.4: Grafico Radar relativo alla provenienza percentuale dei venti

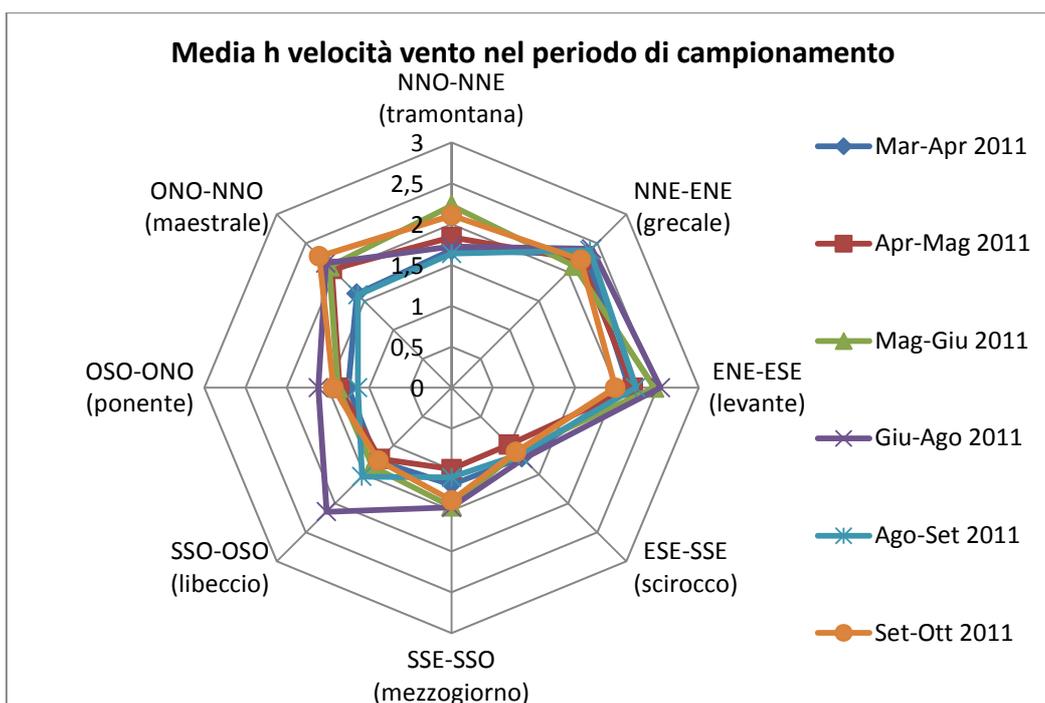


Fig 3.5: Grafico Radar relativo alla velocità oraria media dei venti

3.1.4 Umidità relativa, Temperatura e Time of Wetness

L'umidità relativa è definita come il rapporto percentuale tra la quantità di vapore contenuto in una massa d'aria e la quantità massima che essa può contenere nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Essendo la quantità di saturazione dell'aria direttamente proporzionale alla temperatura, l'umidità risulta essere inversamente proporzionale ad essa; ciò è riscontrabile anche analizzando gli istogrammi in figura 3.6, infatti ad un aumento della temperatura corrisponde un calo dell'umidità relativa in atmosfera.

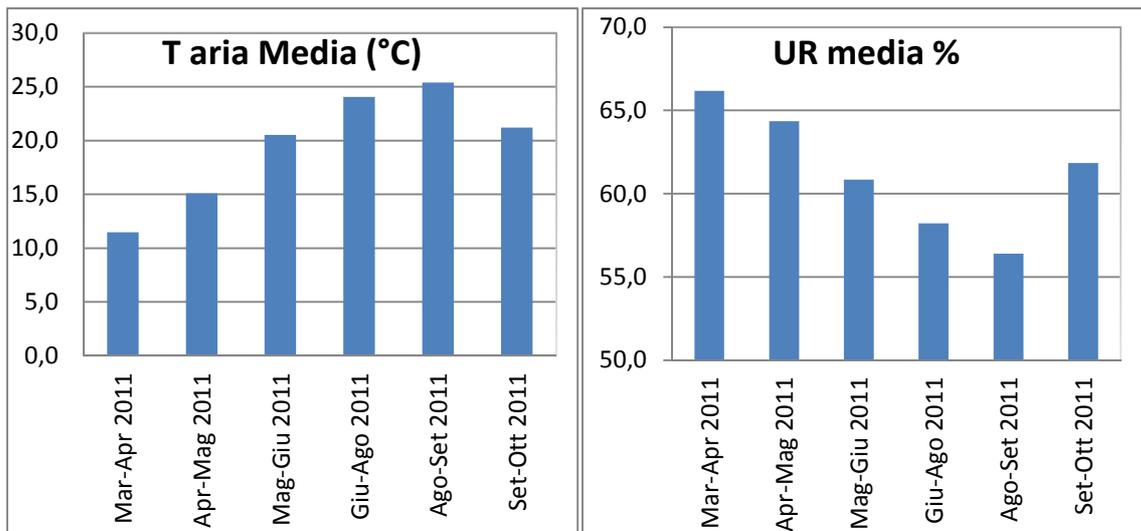


Fig 3.6: Temperatura media e umidità media percentuale rilevate nel periodo di esposizione preso in esame

Dai valori di umidità relativa e di temperatura è possibile definire un'importante parametro per la corrosione atmosferica: il time of wetness (TOW) o tempo di bagnato.

Il TOW infatti definisce la quantità di tempo nel quale le condizioni atmosferiche sono favorevoli alla formazione di un film acquoso condensato sulla superficie metallica esposta, condizione fondamentale e necessaria per la corrosione umida quale quella atmosferica. Il tempo di bagnato è stato calcolato secondo la normativa ISO 9223:1992(E) in cui viene definito come il periodo di tempo durante il quale l'umidità relativa assume valori superiori all'80% e contemporaneamente la temperatura è al di sopra dei 0°C. I risultati ottenuti sono mostrati in figura 3.7 e come ci si aspetta dai dati di umidità relativa e temperatura il TOW risulta maggiore nei mesi primaverili per poi decrescere in quelli estivi.

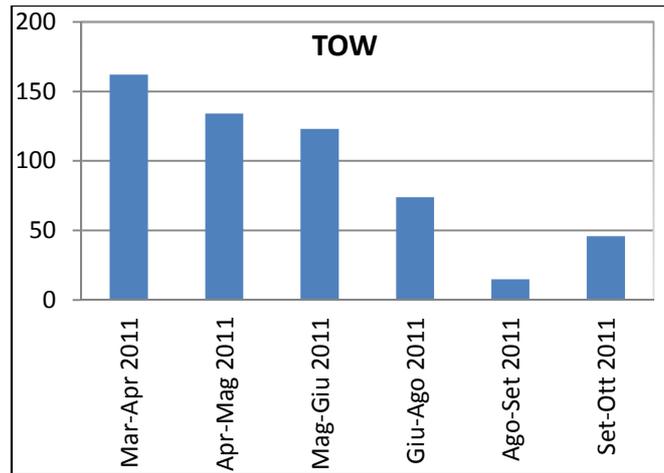


Fig 3.7: Andamento calcolato per il tempo di bagnamento (TOW) nei mesi di esposizione

3.2 Indagini sui provini esposti

3.2.1 Mass Variation

La valutazione della variazione di massa può fornire indicazioni sul peso dei metalli di lega complessivamente rilasciati nell'ambiente rispetto a quello dei prodotti di corrosione formati in superficie. I dati di variazione di massa (M.V) espressi in grammi sono ottenuti secondo la formula:

$$M.V. = P_t - P_i$$

Dove P_t è il peso del provino al tempo t di campionamento e P_i è il peso iniziale del provino. Una variazione negativa del MV quindi sta a indicare che in termini di peso prevalgono i metalli lisciviati rispetto alla formazione di prodotti di corrosione e viceversa.

Per confrontare i provini fra loro le variazioni di massa sono state riferite alla reale area superficiale esposta, esprimendole in mg/cm^2 (MV/S). I dati raccolti, come si evince dalla tabella 3.2 fanno riferimento a un lasso di esposizione più ampio rispetto ai dati ambientali (Tab 3.1) presentati in precedenza.

In figura 3.8 sono riportate le M.V./S medie per i tre stati di finitura dei provini di Cor-Ten esposti in condizione non riparata (UnE). Per tutte e tre le tipologie di provini si osserva una variazione positiva crescente, seppur in modo molto più evidente per i provini grezzi. Nel loro caso, infatti, la superficie al momento dell'esposizione è completamente priva di patina e la formazione di prodotti di corrosione è più evidente, rispetto alle superfici pre-patinate. I

provini pre-patinati (L e D) evidenziano infatti un trend molto simile ma con valori di M.V./S molto inferiori ai provini grezzi. L'andamento della variazione di massa riscontrabile nei provini UnE è osservata anche per i provini riparati ShE (Fig 3.9), seppur con valori di M.V./S inferiori probabilmente dovuti alla minor severità delle condizioni di esposizioni ed a cicli alternati asciutto bagnato meno marcati. Si è inoltre ritenuto utile confrontare separatamente per ogni stato di finitura di Cor-Ten A studiato l'andamento medio della variazione di massa superficiale in entrambe le condizioni di esposizione (Fig 3.10 a,b,c)

Tab 3.2: Periodi di campionamento presi in esame per la valutazione della variazione di massa

| Periodo di Campionamento | Data | g esp. | g cum |
|--------------------------|----------|--------|-------|
| t ₀ | 09/03/11 | | |
| Mar-Apr | 06/04/11 | 28 | 28 |
| Apr-Mag | 05/05/11 | 29 | 57 |
| Mag-Giu | 27/06/11 | 53 | 110 |
| Giu-Ago | 01/08/11 | 35 | 145 |
| Ago-Set | 09/09/11 | 39 | 184 |
| Set-Ott | 10/10/11 | 31 | 215 |
| Ott-Nov | 09/11/11 | 30 | 245 |
| Nov-Dic | 07/12/11 | 28 | 273 |
| Dic-Gen | 09/01/12 | 33 | 306 |
| Gen-Feb | 14/02/12 | 36 | 342 |
| Feb-Mar | 23/03/12 | 38 | 380 |
| Mar-Apr | 26/04/12 | 34 | 414 |

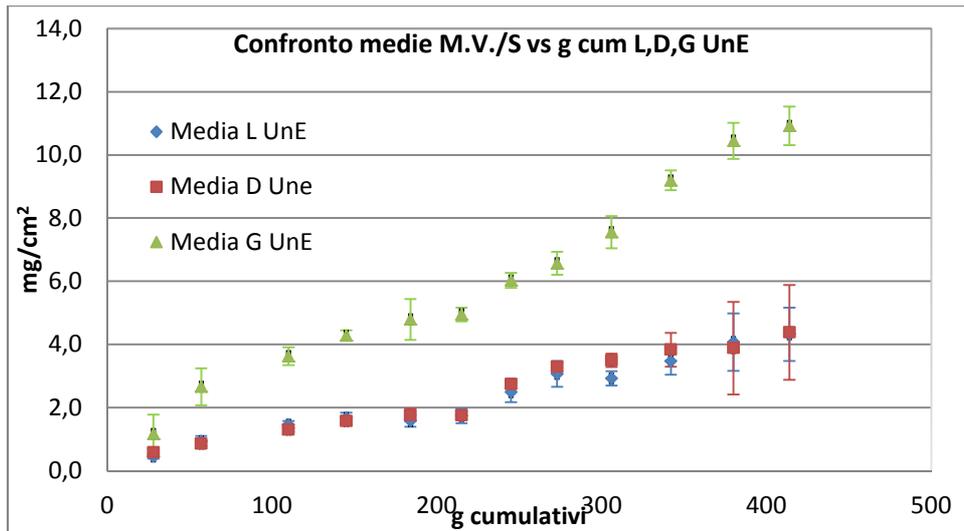


Fig 3.8: Variazione di massa/superficie media dei provini L,D,G esposti in condizioni non riparate (UnE)

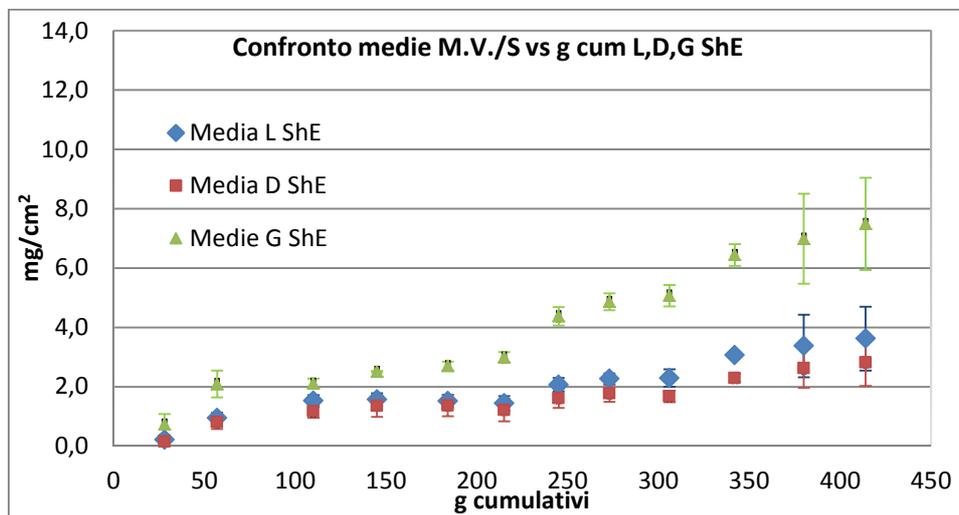
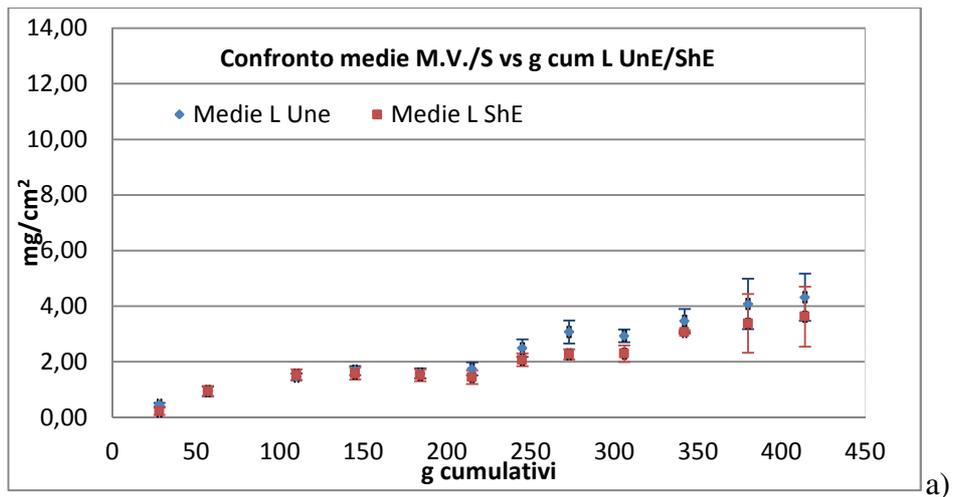
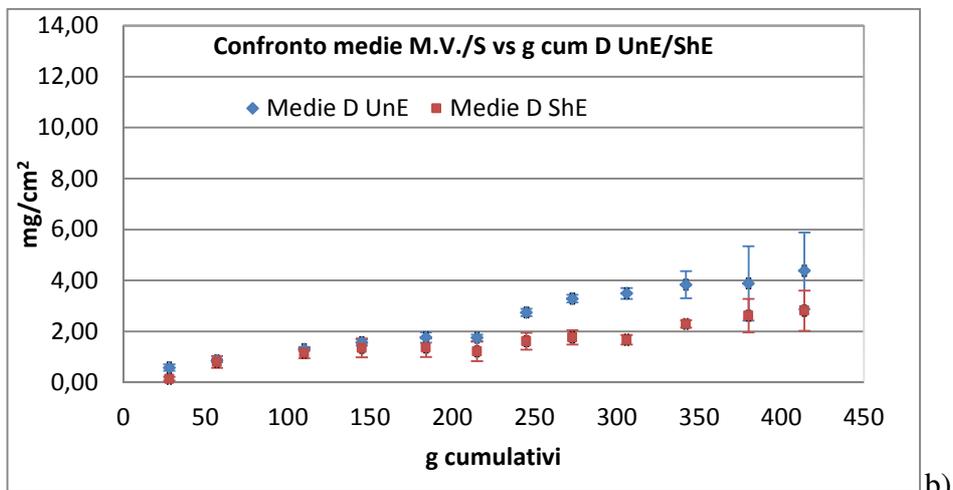


Fig 3.9: Variazione di massa/superficie media dei provini L,D,G esposti in condizioni riparate (ShE)

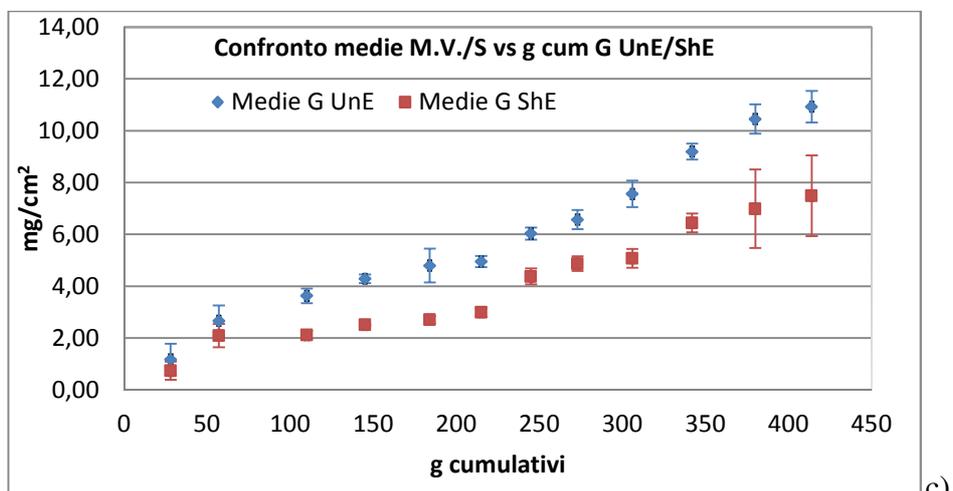
Il confronto dell'andamento del M.V./S per i provini grezzi mostra uno scostamento abbastanza netto tra le condizioni non riparate (in cui risulta maggiore) e riparate, mentre l'andamento per provini pre-patinati light e dark nelle due condizioni di esposizione mostra un andamento molto simile.



a)



b)



c)

Fig 3.10: Confronto della Variazione di massa/superficie media dei provini in condizioni UnE/ShE:

a) light; b) dark; c) grezzi

3.3 Analisi sul lisciviato

3.3.1 Flusso e pH

I dati medi di flusso e pH del lisciviato raccolto, per ogni stato di finitura studiato, sono riportati in tabella 3.3. In tabella sono riportati anche i dati relativi al nostro bianco, cioè un provino di teflon esposto in condizioni non riparate (TUnE). Il flusso, espresso in ml/cm^2 , è stato calcolato dividendo il volume di lisciviato presente nei serbatoi in ogni periodo di campionamento per l'area della superficie esposta del provino. Dall'analisi delle serie di dati possiamo osservare una certa variabilità generale del flusso tra le serie L,D,G e il bianco; ciò potrebbe essere dovuto al sistema di campionamento. Per quanto riguarda il pH, una deposizione umida è definibile come acida quando il suo valore di pH è minore rispetto a quello dell'acqua pura in equilibrio con il contenuto naturale di CO_2 in atmosfera: $\text{pH}=5,65$. Questo valore rappresenta la condizione di neutralità per una pioggia. I valori di pH del bianco, e dunque della deposizione bulk che non interagisce con il metallo, sono sempre superiori al valore di neutralità della pioggia, fatta eccezione per il dato di Mag-Giu del TUnE che risulta acido. Invece il pH delle deposizioni interagenti con i provini nelle tre diverse finitura risulta sempre superiore al valore di neutralità. Confrontando il pH delle deposizioni interagenti con il metallo nelle tre diverse finiture superficiali non si osservano evidenti discrepanze tra le tre serie di dati e i valori di pH sono sempre superiori al valore di neutralità della pioggia e analoghi o in alcuni casi superiori a quelli del bianco, questo anche in virtù delle reazioni di ossido-riduzione che avvengono nel metallo.

Tab 3.3: Dati relativi alla media dei flussi e del pH del lisciviato per i provini UnE e il bianco

| | Media Flusso UnE(ml/cm^2) | | | | | | Flusso TUnE | Media pH UnE | | | | | | pH TUnE |
|---------|---|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| | L | S.D | D | S.D | G | S.D | | L | S.D | D | S.D | G | S.D | |
| Mar-Apr | 3,6 | 1,2 | 4,7 | 1,6 | 5,2 | 0,3 | 4,5 | 7,3 | 0,1 | 7,3 | 0,1 | 7,2 | 0,3 | 6,7 |
| Apr-Mag | 6,4 | 0,4 | 7,4 | 1,4 | 5,5 | 0,4 | 6,2 | 6,9 | 0,1 | 6,9 | 0,1 | 6,9 | 0,1 | 7,0 |
| Mag-Giu | 6,1 | 2,6 | 7,8 | 3,9 | 5,4 | 2,0 | 2,7 | 6,1 | 0,1 | 6,3 | 0,1 | 6,4 | 0,1 | 5,3 |
| Giu-Ago | 8,7 | 2,6 | 11 | 1,6 | 5,8 | 1,7 | 5,5 | 7,1 | 0,1 | 7,2 | 0,1 | 7,2 | 0,1 | 7,4 |
| Ago-Set | LISCIVIATO ASSENTE | | | | | | | | | | | | | |
| Set-Ott | 7,1 | 1,9 | 9,2 | 1,1 | 5,7 | 2,4 | 4,4 | 6,3 | 0,2 | 6,3 | 0,1 | 6,7 | 0,2 | 6,5 |

3.3.2 Anioni e cationi: medie campioni lisciviato

I dati degli ioni solubili per essere confrontabili sono stati normalizzati sulla base della superficie esposta, quindi sono espressi in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e si riferiscono alle campagne di campionamento riportate in tabella 3.1. In tabella 3.4 sono riportati i risultati ottenuti dalle analisi fatte sul TUnE. Mentre in tabella 3.5 a,b vengono riportati i risultati ottenuti dalle analisi effettuate sul lisciviato dei provini e rappresentano il valore medio trovato sui tre campioni esposti.

Tab 3.4: Analisi in cromatografia ionica per il bianco TUnE espressi in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

| | Cl | NO ₂ | NO ₃ | SO ₄ | Na | K | Ca | Mg | NH ₄ |
|----------|------|-----------------|-----------------|-----------------|------|------|------|-----|-----------------|
| Mar-Apr | 31,4 | 0,9 | 12,1 | 18,9 | 18,3 | 1,6 | 16,2 | 2,8 | 4,0 |
| Apr-Mag | 71,7 | 0,4 | 38,0 | 22,4 | 16,6 | 1,6 | 16,0 | 2,6 | 5,4 |
| Mag-Giu | 55,3 | 0,6 | 16,5 | 19,2 | 30,4 | 2,0 | 13,5 | 3,9 | 1,7 |
| Giu-Ago | 4,2 | 0,3 | 5,4 | 6,6 | 5,8 | 0,9 | 6,3 | 0,5 | 0,2 |
| Ago-Set | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 12,5 | 0,2 | 15,9 | 3,4 | 37,4 | 11,9 | 5,3 | 1,4 | 1,2 |

L'analisi degli ioni solubili può fornire informazioni sulle condizioni in cui avviene il processo di corrosione. I dati del bianco TUnE indicano che le specie più abbondanti sono Ioni Cl⁻ Na⁺ riconducibili allo spray marino, lo ione Ca²⁺ tipicamente di origine terrigena, e gli ioni NO₃⁻ SO₄²⁻ che sono riconducibili all'aerosol secondario caratterizzato prevalentemente da nitrato e solfato di ammonio. A tale riguardo risulta però essere deficitaria la presenza di ione ammonio. Dal confronto fra i dati del bianco ed i dati dei lisciviati, per alcuni ioni si notano andamenti di non sempre facile interpretazione. Infatti ioni terrigeni come il Ca²⁺ tendono a essere maggiormente presenti nel lisciviato dei provini più che del bianco. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la superficie irregolare e porosa dei provini corrosi aumenta la capacità di trattenere particolato che normalmente ha dimensioni grossolane (superiore ad alcuni μm) e che quindi sulla superficie liscia del teflon e in condizioni di secco potrebbe essere rimosso dal vento. Nel caso dei cloruri e solfati, ioni che possono favorire la formazione di prodotti di corrosione, sembra invece esserci una fase di accumulo nei provini rispetto al TUnE nei mesi iniziali dell'esposizione, seguita da una successiva rimozione. In ogni caso il numero ancora limitato di campioni non permette di fare considerazioni generali sull'interazione fra metalli di lega e ioni, aspetto che dovrà essere valutato anche alla luce di indagini superficiali effettuate sui provini.

Tab 3.5 Valori medi ottenuti per cromatografia ionica per i tre stati di finitura indagati : a) Anioni b) Cationi

| a) | Cl ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | NO ₃ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | SO ₄ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | |
|----------|----------------------------------|-----|----|-----|----|-----|---|------|-----|-----|-----|-----|---|-----|----|-----|----|-----|---|-----|----|-----|----|-----|
| | L | | D | | G | | L | | D | | G | | L | | D | | G | | L | | D | | G | |
| | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D |
| Mar-Apr | 30 | 11 | 40 | 16 | 36 | 2 | 1,0 | 0,2 | 1,3 | 0,1 | 0,8 | 0,0 | 12 | 5 | 16 | 6 | 17 | 1 | 8 | 4 | 11 | 4 | 15 | 0,9 |
| Apr-Mag | 40 | 5 | 45 | 8 | 40 | 11 | 0,7 | 0,4 | 0,6 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 30 | 1 | 34 | 4 | 30 | 5 | 19 | 0,9 | 19 | 3 | 18 | 0,8 |
| Mag-Giu | 46 | 26 | 60 | 40 | 40 | 25 | 0,8 | 0,4 | 0,6 | 0,2 | 0,5 | 0,1 | 19 | 4 | 26 | 12 | 14 | 2 | 22 | 10 | 30 | 15 | 19 | 7 |
| Giu-Ago | 17 | 4 | 20 | 4 | 12 | 2 | 0,6 | 0,02 | 0,6 | 0,1 | 0,4 | 0,1 | 18 | 2 | 20 | 2 | 12 | 2 | 17 | 4 | 23 | 4 | 13 | 3 |
| Ago-Set | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 22 | 4 | 30 | 10 | 15 | 4 | 0,7 | 0,2 | 1,0 | 0,3 | 0,6 | 0,3 | 31 | 2 | 23 | 4 | 12 | 5 | 25 | 6 | 23 | 1 | 17 | 6 |

| b) | Na ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | K ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Ca ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Mg ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | NH ₄ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | |
|----------|----------------------------------|-----|----|-----|----|-----|---------------------------------|-----|------|-----|------|------|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | L | | D | | G | | L | | D | | G | | L | | D | | G | | L | | D | | G | | L | | D | | G | |
| | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D |
| Mar-Apr | 13 | 6 | 16 | 7 | 20 | 4 | 4,4 | 2 | 4,0 | 0,8 | 2,6 | 0,14 | 21 | 7 | 30 | 10 | 30 | 3 | 2 | 1,1 | 2 | 1 | 2,8 | 0,5 | 4 | 1,2 | 5 | 2 | 4,0 | 0,4 |
| Apr-Mag | 13 | 0,2 | 13 | 6 | 13 | 2 | 2,2 | 0,2 | 2,4 | 0,9 | 2,3 | 0,12 | 21 | 2 | 20 | 4 | 19 | 2 | 2,4 | 0,09 | 2,4 | 0,6 | 1,8 | 0,3 | 6,5 | 0,3 | 7 | 1,2 | 5,0 | 0,7 |
| Mag-Giu | 40 | 20 | 50 | 30 | 29 | 17 | 3,0 | 1 | 4,0 | 2 | 3 | 1,2 | 19 | 5 | 26 | 12 | 16 | 5 | 4,1 | 2 | 5 | 4 | 3 | 2 | 4 | 1,1 | 6 | 4 | 4 | 1,5 |
| Giu-Ago | 18 | 4 | 21 | 3 | 13 | 4 | 2,9 | 0,9 | 3,7 | 0,5 | 2,3 | 0,8 | 18 | 4 | 23 | 2 | 14 | 5 | 1,7 | 0,4 | 1,9 | 0,4 | 1,3 | 0,5 | 4,3 | 0,8 | 5,2 | 0,8 | 2,7 | 0,9 |
| Ago-Set | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 50 | 16 | 48 | 8 | 30 | 9 | 20,5 | 2,9 | 22,5 | 2 | 14,1 | 4 | 8,6 | 7 | 7,4 | 1 | 4,8 | 2 | 2,3 | 0,6 | 2,2 | 0,4 | 1,1 | 0,4 | 2 | 1,3 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,4 |

3.3.3 Rilascio dei metalli

Come specificato nel paragrafo 2.3 per ogni campagna di campionamento è stata valutata la quantità di metalli di lega rilasciata presente nel lisciviato raccolto dai provini sotto azione degli agenti atmosferici. I dati riportati rappresentano il valore medio trovato sui tre campioni esposti per ogni stato di finitura (Tab 2.2 a) a cui è stato sottratto il valore del bianco TUnE. I dati, per essere confrontabili sono stati normalizzati sulla base della superficie esposta, quindi sono espressi in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ e si riferiscono alle campagne di campionamento da marzo ad ottobre 2011.

Rilascio per periodo di campionamento: confronto dati bluk-TUnE

In primo luogo si è cercato di valutare, come venissero raccolte le deposizioni atmosferiche dal sistema di esposizione da noi costruito, il cui scopo primario è quello di esporre agli agenti atmosferici i provini in modo riproducibile rispetto a sistemi dedicati al campionamento di deposizioni wet&dry. Per cui si sono confrontati i dati e in particolare i valori relativi di deposizione dei metalli determinati nei campioni di bianco (TUnE) e in campioni raccolti con un campionatore bulk nello stesso sito e con medesimi periodi di esposizione. In tabella 3.6 a,b sono riportati i dati ottenuti. Per il TUnE i valori per la campagna di campionamento Ago-Set sono assenti in quanto non era presente il volume minimo di campionamento nei serbatoi di raccolta (par 2,3).

La deposizione dei metalli è dello stesso ordine di grandezza per i bulk e il TUnE nelle campagne di campionamento prese in esame. Per verificare l'eventuale presenza di relazioni lineari tra i dati sono stati calcolati i coefficienti di correlazione di Pearson (Tab 3.7). E' stato necessario normalizzare, calcolando il logaritmo in base dieci, le due serie di dati, in quanto si è osservato che i dati storici dei bulk presentavano un andamento log normale.

Dai coefficienti di correlazione ottenuti in tabella 3.7 non sembrano essere presenti correlazioni lineari tra il quantitativo di metalli nei bulk e nel TUnE. Si conclude quindi che a differenza dei dati Bulk che ci forniscono un'indicazione sul quantitativo globale di metalli depositati nel sito di esposizione, i dati del TUnE ci forniscono l'informazione relativa alla porzione di metalli che si depositano sul nostro campionatore che evidentemente risente della geometria del sistema.

Tab 3.6: Deposizione dei metalli per periodo di campionamento: a) Bulk b)TUnE

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

| b) | TUnE | | | | |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Fe ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Cu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Cr ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Ni ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | Mn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) |
| Mar-Apr | 0,016 | 0,023 | < LdQ | 0,005 | 0,025 |
| Apr-Mag | 0,061 | 0,050 | < LdQ | 0,005 | 0,037 |
| Mag-Giu | 0,012 | 0,028 | < LdQ | 0,006 | 0,008 |
| Giu-Ago | 0,005 | 0,032 | < LdQ | 0,003 | 0,008 |
| Ago-Set | | | | | |
| Sett-Ott | 0,014 | 0,054 | < LdQ | 0,007 | 0,012 |

Tab 3.7: Coefficienti di correlazione lineare di Pearson tra rilascio dei metalli per periodo tra Bulk e TUnE

| | Fe Bulk/TUnE | Cu Bulk/TUnE | Ni Bulk/TUnE | Mn Bulk/TUnE |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Coeff. Corr | 0,471 | 0,448 | 0,591 | 0,436 |

Rilascio per periodo di campionamento: solubili e estratti

In tabella 3,8 a,b sono riportati risultati ottenuti dalle analisi effettuate in A.A.S sulla frazione solubile e quella estratta. Sui dati ottenuti in seguito a normalizzazione si è indagata l'eventuale presenza di correlazioni di Pearson con il tempo di bagnamento (Tab 3.9-3.10) e tra i metalli di lega per ogni stato di finitura preso in esame (Tab 3.11-3.12), sia per la frazione solubile che per quella estratta.

Nella frazione solubile (Tab 3.8 a) i dati del cromo non sono riportati in quanto, così come per il TUnE, sono sempre al di sotto del limite di quantificazione. Interessante è il comportamento del rame che presenta valori negativi. Essendo i dati riportati calcolati determinando il valore medio trovato sui tre campioni esposti per ogni stato di finitura a cui è stato sottratto il valore del bianco TUnE, un valore negativo ci fa ipotizzare che il materiale tenda a trattenere il rame proveniente dalla deposizione atmosferica.

Tab 3.8 a: Rilascio medio dei metalli per periodo di campionamento per i provini L,D,G nella frazione solubile

| a) | Fe ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Cu($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | |
|----------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | L | | D | | G | | L | | D | | G | |
| | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D |
| Mar-Apr | 0,030 | 0,015 | 0,2 | 0,18 | 0,01 | 0,005 | -0,011 | 0,004 | -0,017 | 0,007 | -0,023 | 0,001 |
| Apr-Mag | 0,9 | 0,6 | 1,4 | 0,8 | 0,63 | 0,25 | -0,025 | 0,008 | -0,035 | 0,015 | -0,026 | 0,002 |
| Mag-Giu | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,09 | 0,25 | 0,052 | -0,04 | 0,03 | -0,062 | 0,03 | -0,010 | 0,02 |
| Giu-Ago | 0,2 | 0,12 | 0,24 | 0,03 | 0,14 | 0,13 | -0,13 | 0,04 | -0,164 | 0,03 | -0,076 | 0,03 |
| Ago-Set | | | | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 0,31 | 0,08 | 0,4 | 0,13 | 0,2 | 0,14 | -0,06 | 0,024 | -0,084 | 0,013 | -0,031 | 0,04 |
| | Ni ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Mn($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | |
| | L | | D | | G | | L | | D | | G | |
| | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D |
| Mar-Apr | 0,069 | 0,020 | 0,075 | 0,023 | 0,024 | 0,005 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,12 | -0,015 | 0,013 |
| Apr-Mag | 0,078 | 0,008 | 0,068 | 0,010 | 0,043 | 0,001 | 0,34 | 0,07 | 0,23 | 0,06 | 0,13 | 0,012 |
| Mag-Giu | 0,038 | 0,018 | 0,033 | 0,010 | 0,033 | 0,011 | 0,09 | 0,04 | 0,04 | 0,016 | 0,074 | 0,02 |
| Giu-Ago | 0,056 | 0,008 | 0,058 | 0,023 | 0,018 | 0,004 | 0,09 | 0,04 | 0,015 | 0,004 | -0,015 | 0,006 |
| Ago-Set | | | | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 0,016 | 0,004 | 0,016 | 0,004 | 0,006 | 0,003 | 0,05 | 0,04 | 0,054 | 0,006 | 0,04 | 0,02 |

Tab 3.8 b: Rilascio medio dei metalli per periodo di campionamento per i provini L,D,G nella frazione estratta

b)

| | Fe ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Cu ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Cr ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | |
|----------|----------------------------------|------|------|-------|-------|-------|----------------------------------|------|------|------|------|------|----------------------------------|-------|------|-------|------|------|
| | L | | D | | G | | L | | D | | G | | L | | D | | G | |
| | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D |
| Mar-Apr | 13 | 9 | 15 | 9 | 30 | 20 | 0,04 | 0,02 | 0,3 | 0,3 | 0,07 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,03 |
| Apr-Mag | 21 | 2 | 28 | 3 | 28 | 9 | 0,15 | 0,03 | 0,11 | 0,07 | 0,14 | 0,04 | 0,04 | 0,02 | 0,03 | 0,006 | 0,04 | 0,01 |
| Mag-Giu | 3 | 1 | 4 | 4 | 5 | 4 | 0,02 | 0,01 | 0,04 | 0,04 | 0,10 | 0,09 | 0,04 | 0,006 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |
| Giu-Ago | 6 | 4 | 12 | 9 | 2,2 | 0,6 | 0,04 | 0,02 | 0,10 | 0,05 | 0,04 | 0,01 | 0,04 | 0,01 | 0,07 | 0,03 | 0,03 | 0,03 |
| Ago-Set | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 6 | 5 | 7 | 3 | 3 | 1,5 | 0,05 | 0,03 | 0,07 | 0,06 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,01 | 0,01 |
| | Ni ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | Mn ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) | | | | | | | | | | | |
| | L | | D | | G | | L | | D | | G | | | | | | | |
| | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | S.D | | | | | | |
| Mar-Apr | 0,08 | 0,07 | 0,05 | 0,004 | 0,13 | 0,07 | 0,14 | 0,06 | 0,21 | 0,04 | 0,3 | 0,13 | | | | | | |
| Apr-Mag | 0,08 | 0,02 | 0,05 | 0,03 | 0,093 | 0,03 | 0,16 | 0,05 | 0,2 | 0,2 | 0,31 | 0,07 | | | | | | |
| Mag-Giu | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,011 | 0,10 | 0,08 | 0,2 | 0,1 | 0,11 | 0,09 | | | | | | |
| Giu-Ago | 0,03 | 0,01 | 0,05 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,12 | 0,07 | 0,3 | 0,13 | 0,08 | 0,08 | | | | | | |
| Ago-Set | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sett-Ott | 0,02 | 0,01 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | 0,009 | 0,15 | 0,08 | 0,18 | 0,15 | 0,07 | 0,05 | | | | | | |

Dai dati nelle tabelle 3.9-3.10 si osserva che il Ni e il Mn nella frazione solubile tendono a crescere con il tempo di bagnamento, così come il Cr nella frazione estratta. Il ferro mostra una correlazione negativa nella frazione solubile e positiva negli estratti (ma rilevante solo per il grezzo) , questo insieme di valori riportati nelle tabelle 3.9-3.10, mostra come il ferro tenda a essere maggiormente inglobato in prodotti di corrosione insolubili.

Tab 3.9: Coefficienti di correlazione lineare di Pearson tra i metalli nella frazione solubile e il TOW

| Provinci | L | | | D | | | G | | |
|----------|-------|------|------|-------|------|------|-------|------|------|
| Metallo | Fe | Ni | Mn | Fe | Ni | Mn | Fe | Ni | Mn |
| TOW | -0,26 | 0,82 | 0,82 | -0,06 | 0,77 | 0,55 | -0,31 | 0,88 | 0,91 |

Tab 3.10: Coefficienti di correlazione lineare di Pearson tra i metalli nella frazione estratta e il TOW

| Provinci | L | | | | D | | | | G | | | |
|----------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|
| Metallo | Fe | Cr | Ni | Mn | Fe | Cr | Ni | Mn | Fe | Cr | Ni | Mn |
| TOW | 0,32 | 0,66 | 0,74 | -0,06 | 0,32 | 0,98 | 0,14 | -0,06 | 0,80 | 0,92 | 0,78 | 0,85 |

Analizzando le tabelle di correlazione tra il rilascio dei metalli di lega per la frazione solubile (Tab 3.11) e estratta (3.12) si osserva che i rilasci di Mn e Ni tendono ad essere positivamente correlati. Nella sola frazione estratta, dove la presenza di Fe è più rilevante si osserva invece una correlazione positiva anche tra il rilascio di Fe e di Ni e Mn.

Tab 3.11: : Coefficienti di correlazione lineare di Pearson tra i metalli nella frazione solubile

| Prov. | Metallo | Fe | Ni | Mn |
|-------|---------|------|-------|-------|
| L UnE | Fe | 1,00 | -0,17 | -0,22 |
| | Ni | / | 1,00 | 0,86 |
| | Mn | / | / | 1,00 |
| D UnE | Fe | 1,00 | 0,04 | 0,17 |
| | Ni | / | 1,00 | 0,75 |
| | Mn | / | / | 1,00 |
| G UnE | Fe | 1,00 | 0,12 | 0,94 |
| | Ni | / | 1,00 | 0,93 |
| | Mn | / | / | 1,00 |

Tab 3.12: : Coefficienti di correlazione lineare di Pearson tra i metalli nella frazione estratta

| Prov. | Metallo | Fe | Ni | Mn |
|-------|---------|------|------|------|
| L Ex | Fe | 1,00 | 0,86 | 0,79 |
| | Ni | / | 1,00 | 0,56 |
| | Mn | / | / | 1,00 |
| D Ex | Fe | 1,00 | 0,91 | 0,69 |
| | Ni | / | 1,00 | 0,90 |
| | Mn | / | / | 1,00 |
| G Ex | Fe | 1,00 | 0,94 | 0,99 |
| | Ni | / | 1,00 | 0,96 |
| | Mn | / | / | 1,00 |

Rilascio cumulativo medio: frazione solubile

Nella figura 3.11 a,b,c è riportato l'andamento del rilascio cumulativo nella frazione solubile per i provini light, dark e grezzi. Non si riportano gli andamenti per Cu e Cr perché come affermato in precedenza non si è riscontrato un rilascio netto da parte dei provini per questi due metalli. Il rilascio cumulativo per Fe, Ni e Mn non avviene in modo lineare. Le curve di rilascio cumulative hanno un andamento assimilabile a quello logaritmico e tendenzialmente mostrano una graduale diminuzione della lisciviazione dei metalli di lega nel tempo. Tale rilascio si presenta differente però tra i tre stati di finitura, con una variabilità più marcata per le medie dei provini pre-patinati, ciò può essere dovuto alla diversa uniformità della patina tra i tre provini esposti per le serie light e dark.

In specifico si può osservare per tutti e tre i metalli un maggiore rilascio da parte dei provini pre-patinati: per il Ni si ha un andamento identico per i provini light e dark, per il Fe si ha un maggior rilascio per i provini pre-patinati cerati, per il Mn si osserva una discrepanza netta nel rilascio tra le tre serie, con i valori maggiori per i provini light. Globalmente possiamo quindi affermare che i provini grezzi rilasciano meno metalli nella frazione solubile del lisciviato rispetto ai pre-patinati. Probabilmente nel caso dei provini grezzi, anche in accordo con i dati relativi alla *mass variation* positiva maggiore per la serie G che per i pre-patinati (Par 3.2.1), i metalli di lega ossidati tendono maggiormente ad essere inglobati in prodotti di corrosione insolubili nelle condizioni di esposizione piuttosto che a essere lisciviati in forma solubile.

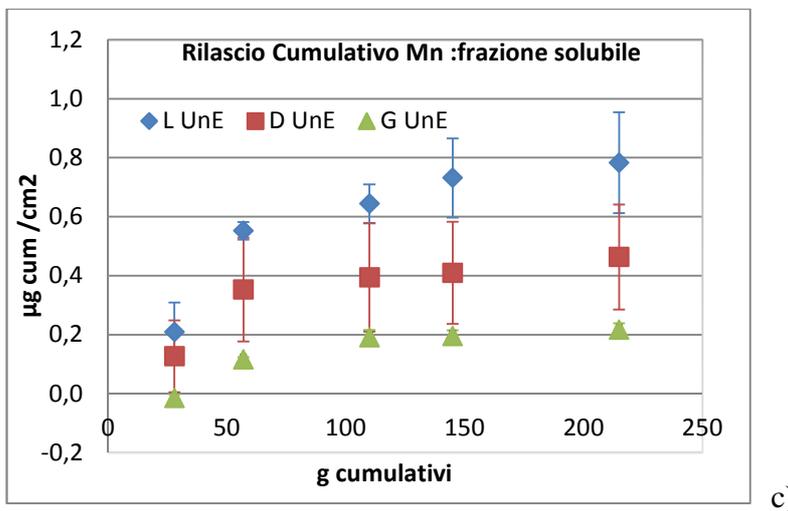
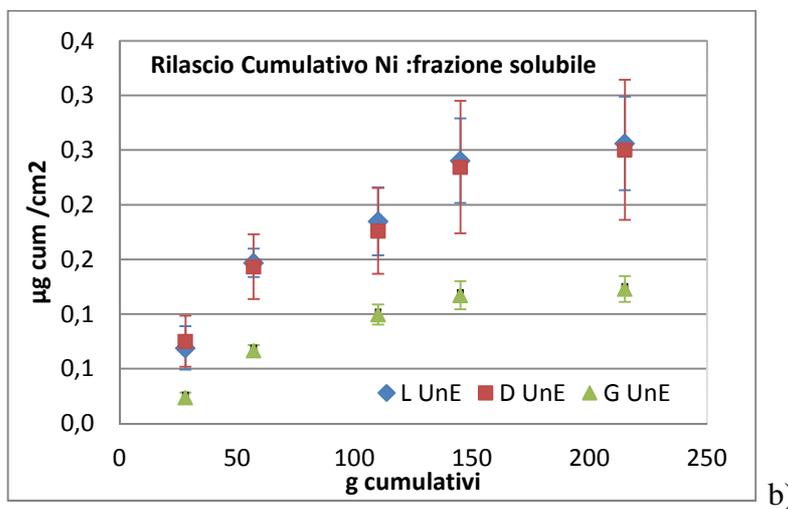
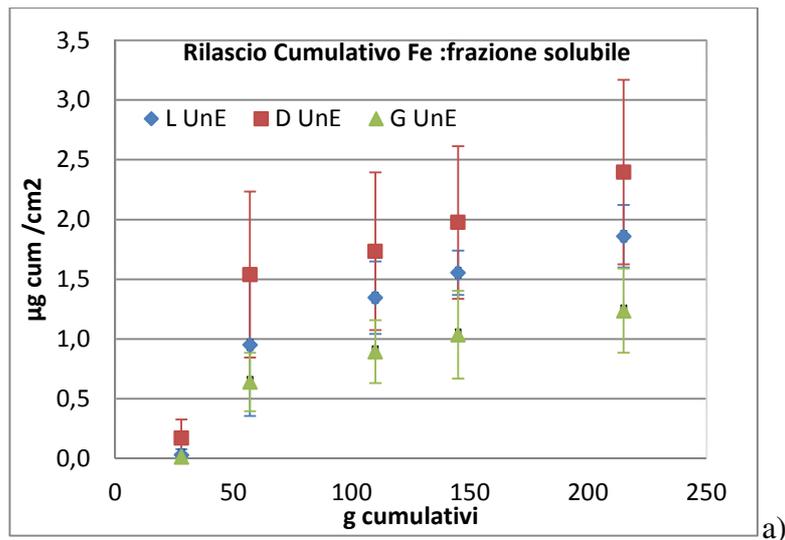


Fig 3.11: Rilascio cumulativo medio dei metalli presenti in lega nella frazione solubile di lisciviato:

a) Fe b) Ni c) Mn

Rilascio cumulativo medio: estratti

Come effettuato per la frazione solubile si riportano in figura 3.12 a,b,c,d,e gli andamenti di rilascio cumulativo dei principali metalli di lega determinati nella frazione insolubile dei campioni di lisciviato. A differenza della frazione solubile si fa notare che per gli estratti si è rilevato per tutti i metalli un tenore di rilascio superiori a quello del bianco TUnE, e valori di cromo rilasciato superiore al limite di rilevabilità.

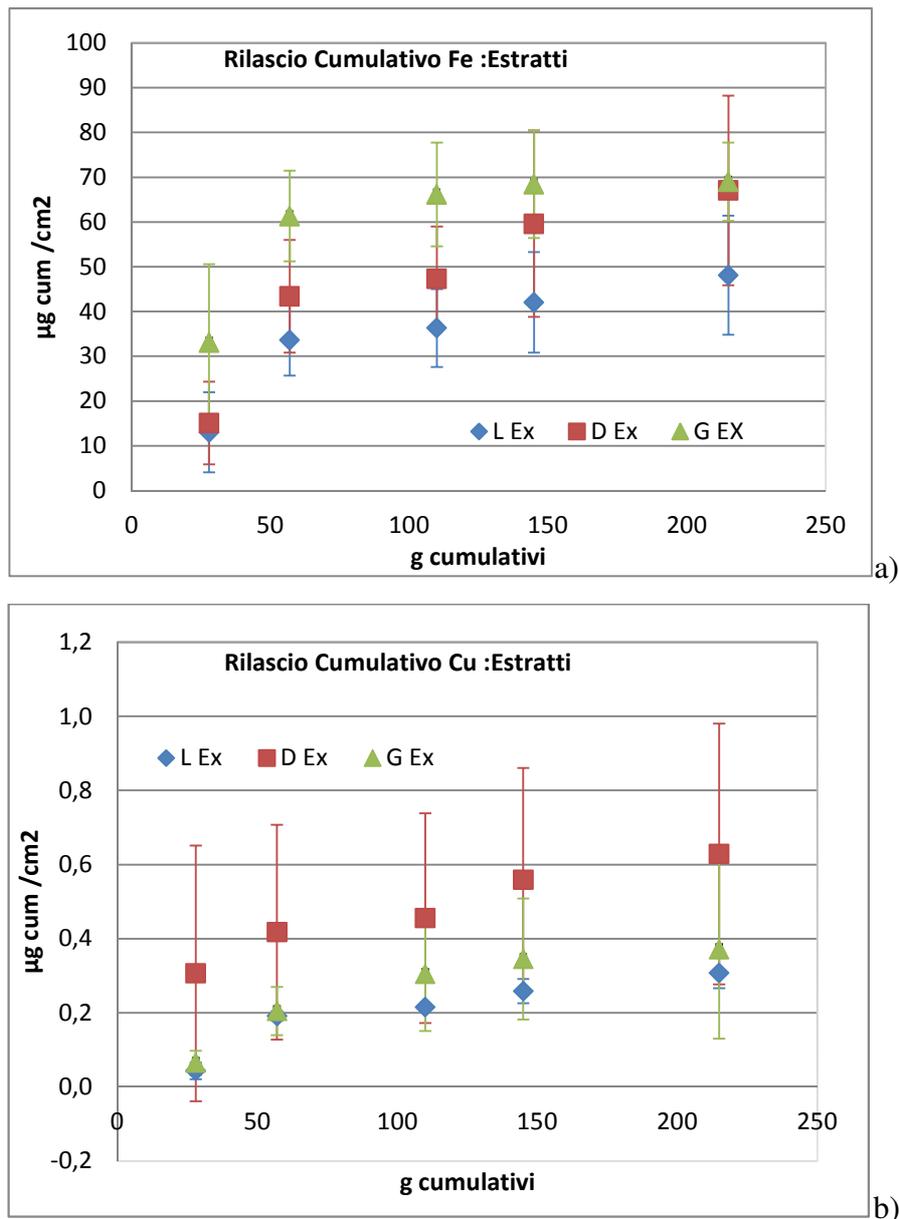


Fig 3.12 a,b: Rilascio cumulativo medio dei metalli presenti in lega nella frazione insolubile di lisciviato: Fe, Cu,

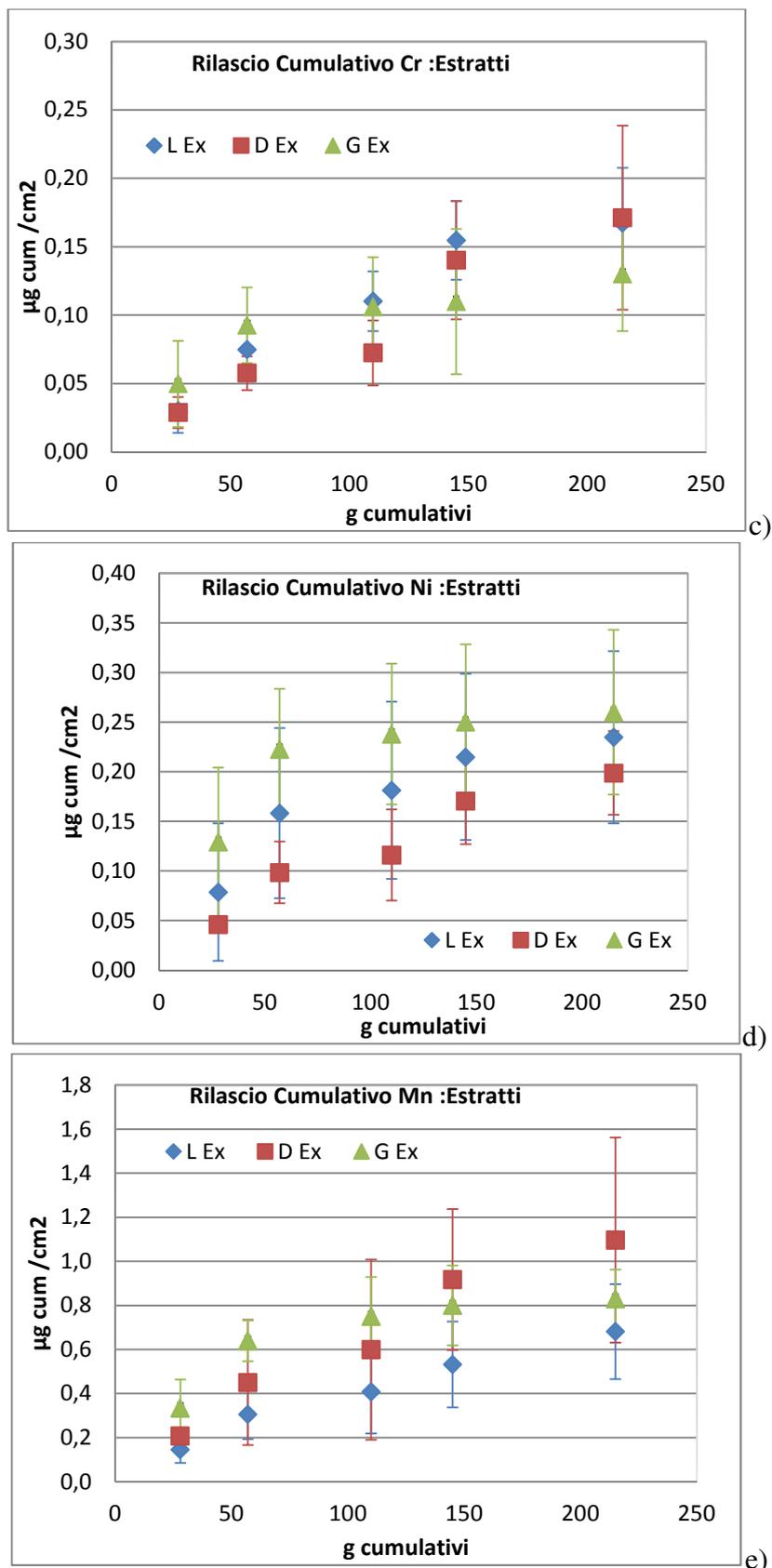


Fig 3.12 c,d e: Rilascio cumulativo medio dei metalli presenti in lega nella frazione insolubile di lisciviato: Cr, Ni, Mn.

Il rilascio cumulativo per ferro e nichel non è lineare. Le curve di rilascio cumulative per questi due metalli mostrano infatti un andamento assimilabile a quello logaritmico e sembrano tendere a stabilizzarsi nel tempo. Per il rame invece sembrano seguire un andamento abbastanza lineare per tutte e tre le serie di provini, mentre per il manganese e il cromo si osservano andamenti lineari per le sole serie light e dark, i provini grezzi infatti mostrano un andamento di tipo logaritmico. In tabella 3.13 sono riportati risultati delle interpolazioni.

Tab 3.13: Risultati significativi delle interpolazioni lineari relative al rilascio cumulativo nella frazione estratta

| | | | |
|----|------|-------------------------|---------------|
| Cu | L Ex | $y = 0,0012x + 0,0675$ | $R^2 = 0,818$ |
| | D Ex | $y = 0,0017x + 0,2902$ | $R^2 = 0,946$ |
| | G Ex | $y = 0,0015x + 0,087$ | $R^2 = 0,826$ |
| Cr | L Ex | $y = 0,0007x + 0,0257$ | $R^2 = 0,914$ |
| | D Ex | $y = 0,0008x + 0,0073$ | $R^2 = 0,938$ |
| Mn | L Ex | $y = 0,00028x + 0,1087$ | $R^2 = 0,974$ |
| | D Ex | $y = 0,0047x + 0,1287$ | $R^2 = 0,958$ |

Il rilascio si presenta differente però tra i tre stati di finitura. In specifico per il Fe e il Ni si può osservare per i primi periodi di campionamento un andamento opposto rispetto alla frazione solubile, si ha infatti maggiore rilascio per i provini grezzi. L'andamento del rame sembrerebbe evidenziare un maggior rilascio da parte dei provini dark. Il cromo mostra un trend simile sia per i provini pre-patinati che quelli grezzi. Analizzando il trend del manganese si osserva nei primi mesi di campionamento un rilascio leggermente superiore da parte dei provini grezzi; i valori inferiori sono riscontrati nei provini light andamento opposto rispetto a quello nella frazione solubile.

Globalmente possiamo quindi affermare che nei primi mesi di campionamento i provini grezzi rilasciano più metalli nella frazione estratta del lisciviato rispetto ai pre-patinati (fatta eccezione per il Cu), ciò può indicare una minore aderenza dei prodotti di corrosione che si stanno formando in questa fase sulla superficie, successivamente però gli andamenti tra le serie tendono a coincidere.

Confronto rilascio cumulativo frazione solubile-estratti

Per poter confrontare le quantità cumulative di metalli rilasciata nella frazione solubile ed estratta si è deciso di riportarla in istogrammi. Si sono presi in considerazione il Fe (Fig 3.13), il Ni (Fig 3.14) e il Mn (Fig 3.15). Dai dati risulta evidente che la quasi totalità del ferro rilasciato per tutti e tre gli stati di finitura è in forma insolubile (96% per L e D, 98% per i G). Diverso quanto registrato per il Ni e Mn. Per il Ni la percentuale rilasciata in forma solubile è pari al 52% per i light, 55% per i dark e 45% per i grezzi.

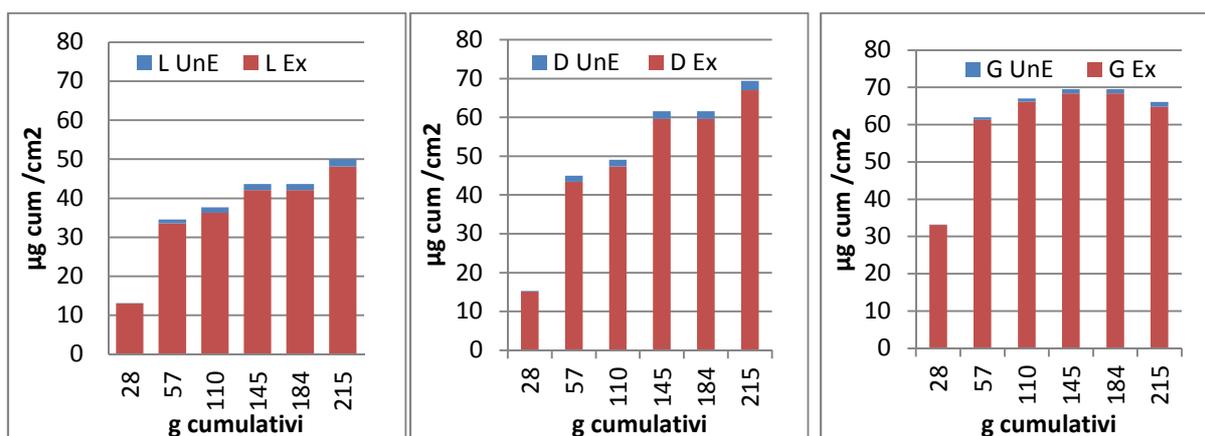


Fig 3.13: Istogrammi di confronto relativi al rilascio cumulativo di Fe nelle frazioni solubile (UnE) ed estratta (Ex) per i provini light, dark e grezzi.

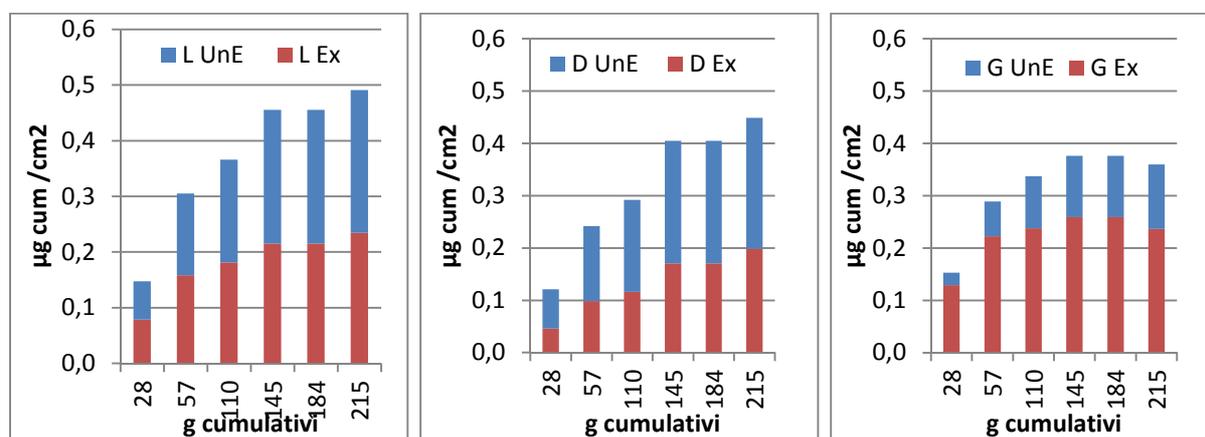


Fig 3.14: Istogrammi di confronto relativi al rilascio cumulativo di Ni nelle frazioni solubile (UnE) ed estratta (Ex) per i provini light, dark e grezzi.

Mentre per il Mn (Fig 3.15), la maggior solubilità è riscontrata per i provini light (53% del totale) rispetto ai dark (29% del totale) e ai grezzi (21% del totale).

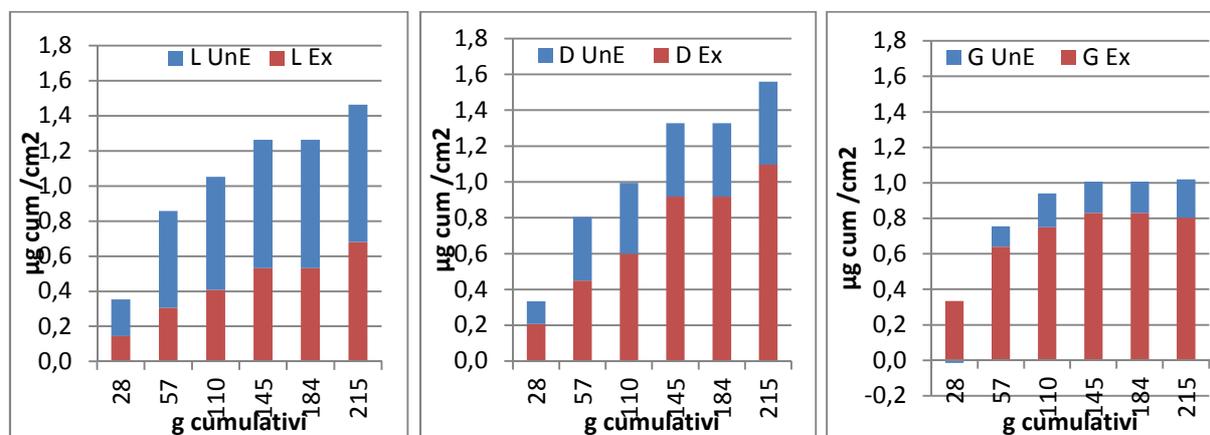


Fig 3.15: Istogrammi di confronto relativi al rilascio cumulativo di Mn nelle frazioni solubile(UnE) ed estratta(Ex) per i provini light, dark e grezzi

Per il Cr la frazione in forma solubile è sempre al disotto del LdQ. Il rilascio totale corrisponde quindi pressochè alla sola frazione estratta (Fig 3.16). Dagli istogrammi si osserva come il rilascio cumulativo per i provini grezzi tenda a diminuire nel tempo, contrariamente a quello che accade per i pre-patinati.

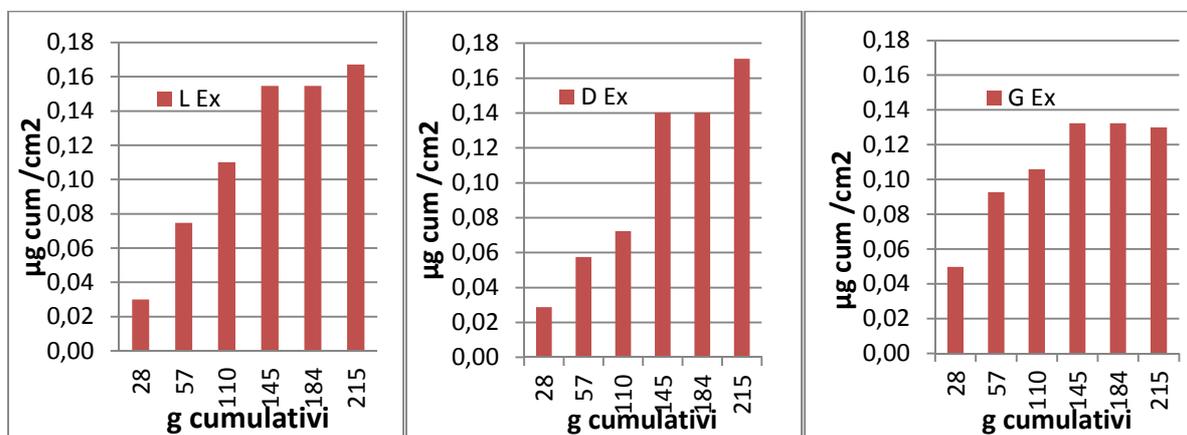


Fig 3.16: Istogramma relativo al rilascio cumulativo di Cr nelle frazione estratta(Ex) per i provini light, dark e grezzi

Andando a considerare complessivamente il rilascio cumulativo di metalli di lega dai provini dopo circa 7 mesi di esposizione risulta abbastanza evidente come la prepatinazione del materiale, con o senza ceratura, non determini un vantaggio dal punto di vista della

diminuzione del rilascio complessivo rispetto al materiale grezzo; sembra anzi comportare un lieve incremento del rilascio dei metalli di lega più rilevanti dal punto di vista ambientale. Ciò potrebbe essere dovuto anche alla modalità di prepatinazione del Cor-Ten che introduce nella patina un quantitativo significativo di Cl^- (E. Grossi, 2011) potenzialmente dannosi per la stabilità della patina (Y.-S. Choi, et al. 2000). Dagli istogrammi si osserva inoltre come il rilascio dei metalli dai provini grezzi sembri tendere ad una più rapida stabilizzazione nel tempo, infatti, per i provini G, a differenza degli L e D, negli ultimi 2 mesi di sperimentazione non si registrano praticamente flussi netti di rilascio.

Per quanto riguarda il Cu, essendo la frazione solubile trattenuta dai provini, risulta difficile valutare il rilascio cumulativo. In ogni caso al termine della sperimentazione come verificatosi per gli altri metalli, il flusso netto di rilascio è inferiore nei provini grezzi.

Dissoluzione preferenziale dei metalli di lega

Per osservare eventuali dissoluzioni preferenziali dei metalli di lega, sono stati calcolati i rapporti percentuali fra i metalli lisciviati riscontrati nel lisciviato e quelli fra i metalli in lega nei provini prima dell'esposizione (Tab 2.2).

Si sono dunque considerati quei metalli rilasciati come frazione solubile del lisciviato: Fe, Ni e Mn. Per una corretta interpretazione di questi grafici bisogna considerare che più i punti sono superiori alle rette che rappresentano i rapporti dei metalli in lega, maggiore sarà la tendenza del metallo ad essere dissolto preferenzialmente. Il grafico relativo al Fe, è riportato in figura 3.17.

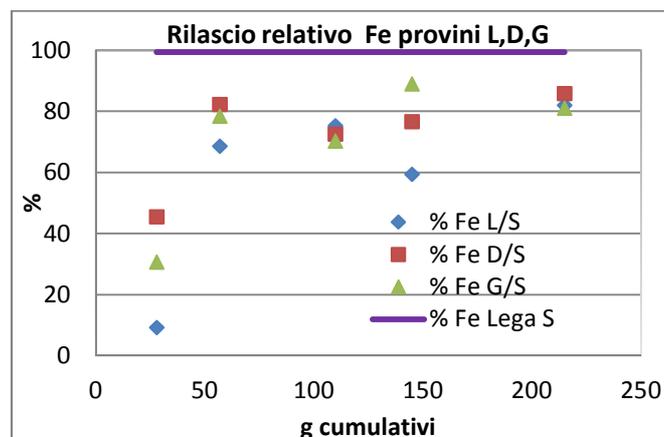


Fig 3.17: Confronto del rilascio relativo percentuale medio di Fe per i tre stati di finitura nella frazione solubile di lisciviato e le % di lega ($S=Fe+Ni+Mn$)

In figura 3.18 a,b,c sono riportati gli andamenti di Ni e Mn per tutti e tre gli stati di finitura indagati. Si riscontra quindi una dissoluzione preferenziale di Ni e Mn dalla lega, fenomeno che tende ad attenuarsi, in modo più accentuato per il Ni, all'aumentare dei giorni di esposizione.

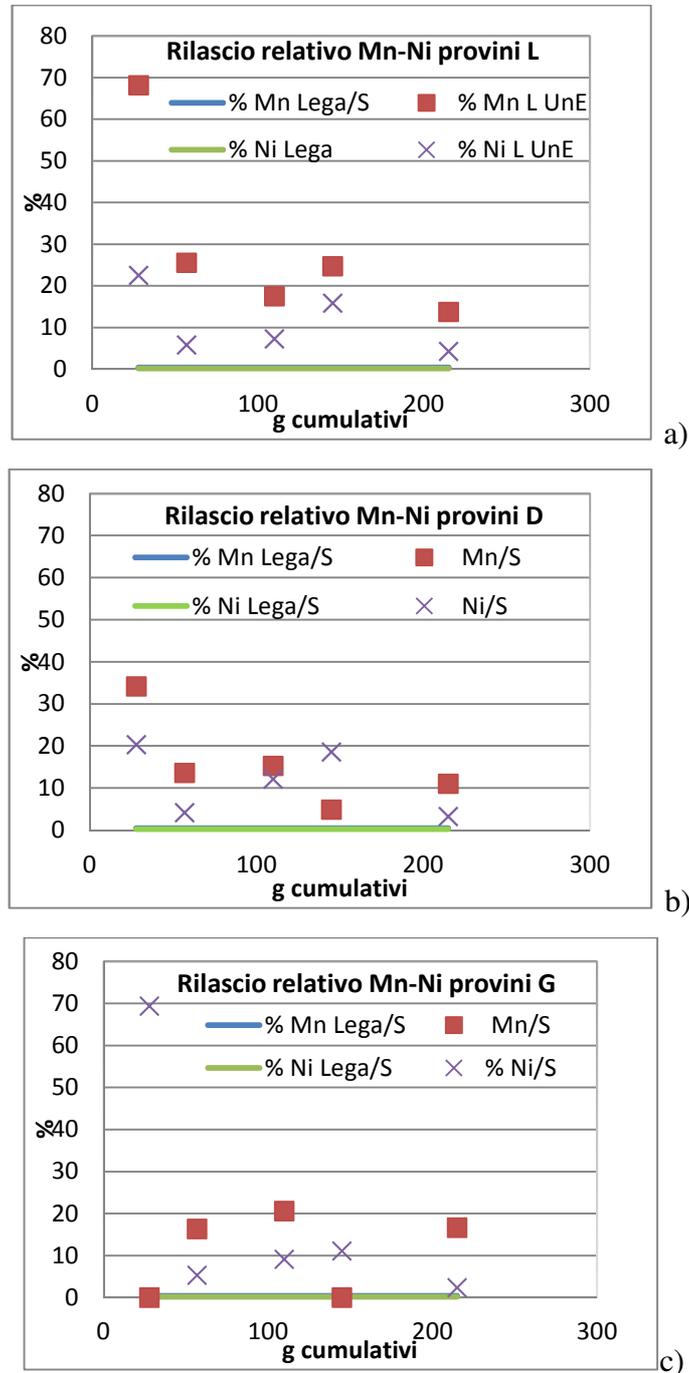


Fig 3.18: Rilascio relativo percentuale medio Mn-Ni e le % di lega (S=Fe+Ni+Mn) a) Light b) Dark c) Grezzi

3.3.4 Stima quantità dei metalli estraibili rispetto al totale presente in patina

Per ottenere una stima della quantità di metalli estraibili in acqua regia, non solo per quanto riguarda i prodotti di corrosione non aderenti (e insolubili nelle condizioni di esposizione) lisciviati dalla pioggia, ma anche rispetto al totale dei metalli presenti in patina, si è effettuata una prova di estrazione simulata. Per tale prova si è utilizzato un campione di ruggine prelevato da un provino di Cor-Ten grezzo, con la medesima composizione dei nostri provini esposti outdoor e sottoposto a test di invecchiamento accelerato “wey&dry durante un lavoro svolto precedentemente (E.Grossi, 2011) presso i laboratori di Chimica Industriale a Bologna. La quantità di ruggine disponibile è stata pesata con bilancia analitica e, in seguito ad una accurata omogeneizzazione, suddivisa in 6 aliquote del medesimo peso.

Tre aliquote sono state sottoposte alla procedura di estrazione subito dai campioni di lisciviato, previa dissoluzione in un volume di 50ml di H₂O bidistillata rappresentante il volume medio di lisciviato campionato nel periodo di esposizione preso in esame. Le altre tre aliquote di ruggine invece sono state poste in vessel di Teflon con 8ml di acqua regia e sottoposte a digestione acida in microonde, nel mineralizzatore Microwave reaction system Multiwave 3000. Una volta preparati i vessel questi sono stati chiusi ermeticamente e si è avviata la digestione acida a circa 200 °C ed a una pressione di 10 bar secondo la programmata di potenza riportata in Tab 3.14.

Tab 3.14: programma ciclo di mineralizzazione

| Fasi | Durata (minuti) | Potenza (kW) |
|------|-----------------|--------------|
| 1 | 10 | 300 |
| 2 | 15 | 400 |
| 3 | 10 | 500 |

Ultimato il programma di digestione, dopo raffreddamento, si è proceduto al recupero dei campioni mineralizzati, aggiungendo ai vessel aperti alcuni ml di H₂O bidistillata.

I digeriti sono stati trasferiti in tre matracci da 50ml e portati a volume con H₂O bidistillata. Si sono ottenuti quindi 9 campioni complessivi: 3 campioni digeriti, 3 campioni estratti, 3 campioni solubili. Su questi sono stati determinati, in seguito alle opportune diluizioni, i principali metalli di lega (Fe,Cr,Mn,Ni,Cu) mediante spettroscopia in assorbimento atomico secondo le specifiche riportate nel paragrafo 2.4.1. Confrontando i risultati ottenuti è possibile

fornire una stima dell'entità dei vari metalli estraibili in acqua regia rispetto al totale dei metalli presenti nella patina. Va dunque sottolineato che il campione utilizzato per questa prova include tutti gli strati della patina formatasi sul provino, mentre i prodotti di corrosione normalmente raccolti nel lisciviato durante le prove outdoor sono, oltre che quantitativamente inferiori, costituiti prevalentemente da prodotti superficiali non aderenti. In Fig. 3.19 si rappresenta lo schema della procedura precedentemente descritta.

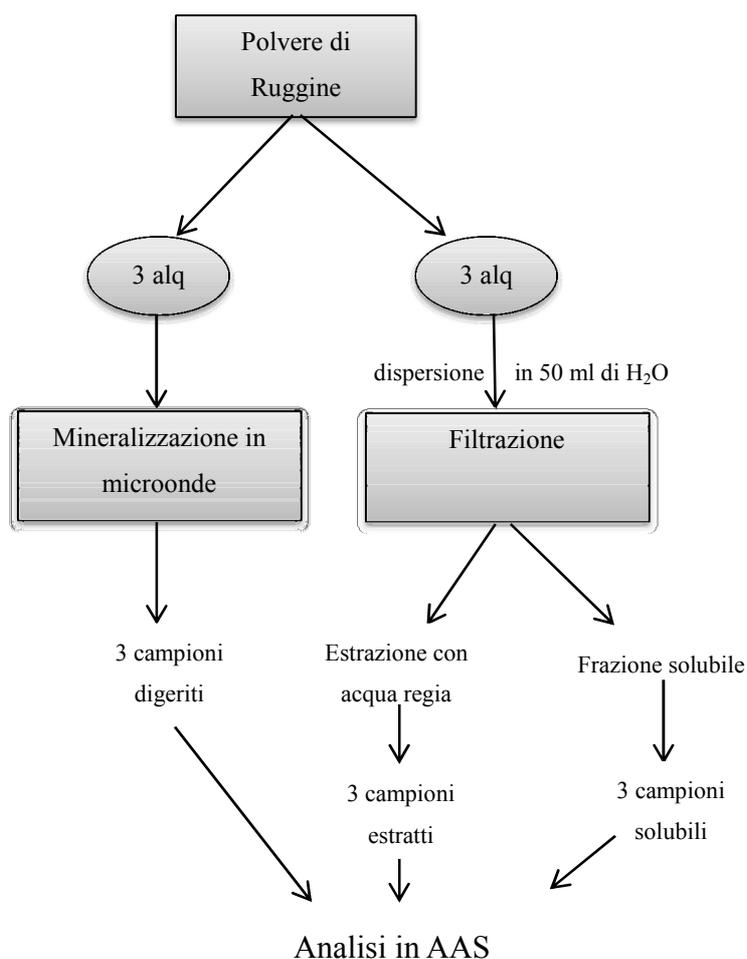


Fig 3.19 Schema procedura seguita per la valutazione efficienza di estrazione

I dati ottenuti dalle analisi in assorbimento atomico sono stati espressi, tenendo conto delle diluizioni effettuate, in μg e rapportati ai mg di ruggine pesata. In tabella 3.15 sono riportati i dati medi per i campioni solubili (R Sol), insolubili (R Insol) e digeriti in microonde (R MW) in $\mu\text{g}/\text{mg}$.

Dai risultati analitici osserviamo, come atteso, l'assenza dei metalli di lega indagati nella frazione solubile; questo è imputabile al fatto che il campione di patina su cui è stato effettuato questo test è costituito da patina aderente rimossa meccanicamente da un provino precedentemente trattato con soluzioni dilavanti.

Confrontando i risultati ottenuti per la frazione estratta con acqua regia e quella mineralizzata in microonde invece, si osserva globalmente una scarsa estraibilità dei metalli. Le percentuali di metallo estraibile in acqua regia con la metodologia adottata sono infatti, rispetto al quantitativo totale, del 6,25% per il Fe, 30% per il Ni e non determinabili per Cr, Cu e Mn.

Tab 3.15: Risultati ottenuti: R Sol frazione solubile R Insol frazione insolubile R MW digestione in microonde

| | Fe | | Cr | | Ni | | Mn | | Cu | |
|---------|-------|----|-------|------|-------|------|-------|-----|-------|-------|
| | µg/mg | sd | µg/mg | sd | µg/mg | sd | µg/mg | sd | µg/mg | sd |
| R Sol | / | | / | | / | | / | | / | |
| R Insol | 27 | 4 | / | | 0,21 | 0,04 | / | | / | |
| R MW | 440 | 60 | 0,79 | 0,03 | 0,67 | 0,08 | 1,2 | 0,2 | 0,19 | 0,015 |

Tenendo comunque presente che i prodotti di corrosione aderenti sono in termini di peso notevolmente superiori a quelli non aderenti (trattenuti nel filtro per siringhe utilizzato durante la sperimentazione), i risultati ottenuti sulla patina prodotta artificialmente indicano che i prodotti di corrosione in patina tendono ad avere complessivamente un carattere più refrattario di quelli non aderenti: questi ultimi in acqua regia rilasciano infatti un quantitativo rilevabile di tutti i metalli di lega. In particolare Cr, Mn e Cu tenderanno a essere scarsamente mobilizzati dalla patina aderente anche in condizioni ambientali estreme, risultando poco biodisponibili, al contrario del Ni che in tali condizioni risulta piuttosto mobile.

4 CONCLUSIONI

Questo studio fornisce i risultati preliminari sul flusso di metalli che possono essere rilasciati da acciaio corten a seguito di esposizione in ambiente naturale attraverso l'analisi delle acque di *runoff*.

Dalle analisi gravimetriche in funzione del tempo di esposizione, volte a misurare la variazione di massa dei provini nei tre stati di finitura indagati, sono stati riscontrati andamenti simili nelle due condizioni di esposizione. E' stata osservata infatti una variazione di massa positiva per tutti i provini esposti sia in posizione riparata che non riparata. La variazione di massa positiva è attribuibile al prevalere della formazione di prodotti di corrosione sull'azione di lisciviazione della pioggia sulla patina e sui metalli di lega. Nei provini grezzi, completamente privi di patina al momento dell'esposizione, la formazione di prodotti di corrosione è più evidente, rispetto ai provini degli acciai pre-patinati. I provini light e dark evidenziano, infatti, un trend molto simile con valori di variazione di massa molto inferiori ai provini grezzi. Le condizioni di esposizione (riparata o non) sembrano influenzare l'entità di formazione dei prodotti di corrosione in modo rilevante per i soli provini grezzi, per i quali si evidenzia infatti uno scostamento abbastanza netto tra la variazione di massa in condizioni non riparate (in cui risulta maggiore) e riparate, probabilmente dovuto alla minor severità delle condizioni di esposizione ed a cicli alternati asciutto bagnato meno marcati.

Nella frazione solubile dei metalli lisciviati nei periodi di esposizione si osserva, per tutti e tre gli stati di finitura, l'assenza di Cr, sempre inferiore al LdQ. Il Cu invece, presentando valori inferiori al bianco in teflon, suggerisce la tendenza della superficie degli acciai di trattenere il rame proveniente dalla deposizione atmosferica. In ogni caso il Cor-Ten presenta un rilascio positivo di Cu, dovuto alla presenza di questo elemento nella frazione estraibile in acqua regia dei prodotti di corrosione non aderenti. Le curve di rilascio cumulative dei metalli di lega presenti nella frazione solubile (Fe, Ni, Mn) seguono un andamento crescente con una graduale attenuazione nel tempo. Globalmente i provini grezzi rilasciano meno metalli rispetto a quelli pre-patinati. In accordo con i dati relativi alla *mass variation*, i metalli di lega tenderanno dunque ad essere maggiormente inglobati in prodotti di corrosione più o meno aderenti e comunque insolubili nelle condizioni di esposizione.

Per quanto concerne le curve cumulative della frazione estratta si osserva nei primi mesi di campionamento un maggior rilascio da parte dei provini grezzi rispetto ai pre-patinati (fatta eccezione per il Cu), ciò può indicare una minore aderenza dei prodotti di corrosione che si

stanno formando in questa fase sulla superficie; successivamente però gli andamenti tra le serie tendono a coincidere. Andando a considerare il rilascio cumulativo totale dei metalli di lega si osserva come la prepatinazione del materiale non comporti un significativo vantaggio dal punto di vista della riduzione del rilascio rispetto al materiale grezzo. Inoltre, pur nell'ambito di un periodo di esposizione ancora troppo limitato per poter individuare trend a lungo termine, il rilascio dei metalli dai provini grezzi sembra tendere ad una più rapida stabilizzazione nel tempo. .

In base a questi andamenti sembrerebbe quindi preferibile l'utilizzo del materiale grezzo rispetto ai pre-patinati, almeno per quanto riguarda il rilascio di metalli in ambiente.

Sulla base dei risultati ottenuti è possibile fornire una stima, per i tre stati di finitura di Cor-Ten A considerati, del quantitativo totale (solubile + estraibile) dei metalli rilasciati in ambiente nei primi sette mesi di esposizione durante la stagione primaverile-estiva. La quantità rilasciata stimata per il Fe oscilla tra i $0,5 \text{ g/m}^2$ per i provini light e i $0,7 \text{ g/m}^2$ per i provini dark e grezzi, per il Ni il range è compreso tra i $3,6 \text{ mg/m}^2$ dei provini grezzi e i 5 mg/m^2 per i light, nel caso del Mn il quantitativo varia dai $6,8 \text{ mg/m}^2$ per i light ai 10 mg/m^2 per i grezzi. Per il Cr la stima per i provini pre-patinati è simile e si attesta intorno a $1,7 \text{ mg/m}^2$, risultando minore (anche se in maniera non rilevate) per i grezzi.

Sviluppi futuri prevedono da un lato il prolungamento dell'esposizione dei provini al fine di avere almeno un anno completo. Inoltre sarà fondamentale valutare i dati ottenuti anche alla luce dell'analisi della composizione superficiale delle patine.

Infine potrà essere interessante ampliare la rete di esposizione ad ambienti diversi al fine di valutare meglio l'effetto delle condizioni al contorno sul rilascio di metalli.

BIBLIOGRAFIA

- A.Sheldon, Neal W. Menzies, School of land and Food Sciences, University of Queensland,Australia, *The effect of copper toxicity on the growth and morphology of Rhodes grass (chloris gayana) in solution culture*
- Arun K. Shanker, C. Cervantes, H. Lonza-Tavera, S. Avudinayagam, *Chromium toxicity in plants*, Environment International, 31(2005), Pag 739-753.
- ASTM A242/A242M-04 (reapproved 2009), *Standard specification for high-Strength low-alloy structural steel.*
- ASTM A588/A588M-10, *Standard specification for high-Strength low-alloy structural steel up to 50 ksi (345MPa) minimum yield point, with atmospheric corrosion resistance.*
- ASTM A633/A633M-01 (reapproved 2006), *Standard specification for normalized high-strength low alloy structural steel plate.*
- Becquer T, Quantin C, Sicot M, Boudot JP, *Chromium availability in ultramafic soils for New Caledonia*, Sci Total Environ, 301 (2003), Pag 251-261
- C. Chen, D. Huang, J. Liu, Functions and Toxicity of Nickel in Plants: Recent Advances and Future prospects, Clean 37 4-5 (2009), Pag 304-313.
- C.Leygraf, T.E. Graedel, Atmospheric Corrosion, Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons, 2000.
Cornell University Cooperative Extension (2010).
- E. Bernardi, C. Chiavari, B. Lenza, C. Martini, L. Morselli, F. Ospitali, L. Robbiola, *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain*, Corrosion Science, 51 (2009), Pag. 159-170.
- E. Grossi, *L'acciaio Cor-Ten, materiale moderno per l'architettura: studio del comportamento a corrosione atmosferica*, Tesi di Laurea in Tecnologia dei materiali e chimica applicata, Facolta di Ingegneria Edile-Architettura UniBo, 2011
- Eun Hong, Q.Ketterings, M.McBride, *Nutrient Management Spear Program: <http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet49.pdf>*,
- G. Bianchi, F. Mazza, Corrosione e protezione dei metalli, Tamburini Edizioni Scientifico Tecniche, Masson Italia Editori, Milano 1978.
- G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, L. T Friberg, *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press (1986).

- H.E. Townsend, *Effects of alloying elements on the corrosion of steel in industrial atmospheres*, Corrosion Science, Vol. 57, No. 6 (2001), pp. 497-501, 2001.
http://www.regional.org.au/au/asssi/supersoil2004/s3/oral/1519_sheldona.htm
- ISO 8565, *Metal and alloys – Atmospheric Corrosion testing – General requirements for field tests*, 1992.
- ISO 9223, *Corrosion of metal and alloys – Corrosivity of atmospheres*, 1992.
- Italsider, *L'acciaio Cor-Ten per applicazioni architettoniche*, Genova, 1968
- K.E. García, A.L. Morales, C.A. Barrero e J.M. Greneche, *On the rust formed on weathering and carbon steels exposed to chloride in dry-wet cyclical processes*, Hyperfine interactions 161 (2005), pp. 127-137.
- L. Ciardi, *Zincatura a Caldo*, consulenza tecnica di Ignazio Lizzola, Aiz
- P. Albrecht, M. Asce, Terry T. Hall, *Atmospheric Corrosion Resistance of Structural Steels*, American Society of Civil Engineers, Journal of Materials in civil Engineerig, Jenuary.February 2003, pag 2-24.
- P. Pedferri, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, con la collaborazione di M. Ormellese e M. Pedferri, Polipress, Milano, 2005.
- S. M. Reichman, *The Responses of plants of metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc*, Published in Melbourne by Australian Minerals & Energy Enviroment Foundation 14 (2002), Pag 5-40.
- S.J. Oh, D.C. Cook, H.E. Townsend, *Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments*, Corrosion Science 41 (1999), pp. 1687-1702.
- T. Kamimura e Saburo Nasu, *Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel exposed for 15 tears in an industrial environment*, Materials Transactions (JIM), Vol. 41, No. 9 (2000), pp. 1208-1215.
- T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, H. Uchida, *Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments*, Corrosion Science (Elsevier) 48 (2006), Pag. 2.799-2.812.
- UNI EN 10025-5, *Prodotti laminate a caldo per impieghi strutturali Parte 5: Condizioni tecniche di fornitura di acciai per impieghi strutturali con resistenza migliorata alla corrosione atmosferica* (2005).
- UNI EN 10149 , *Prodotti pian laminati a caldo di acciai ad alto limite di snervamento per formatura a freddo*, 1997.

- W. Hou, C. Liang, *Eight year atmospheric corrosion exposure of steels in China*, Corrosion Science, Vol. 55, No 1, pp. 65-73, 1999.
- W. Nicodemi, *Metallurgia Principi Generali*, Zanichelli, Bologna, 2007
- Wikipedia: http://it.wikipedia.org/wiki/Diagramma_ferro-carbonio
- www.buildup.it: <http://www.buildup.it/portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnic§ion=Corrosione&objcode=22244> (20/12/2010)
- Y. Ma, Y. Li e F. Wang, *The effect of β -FeO(OH) on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment*, Materials Chemistry and Physics 112 (2008), pp. 844-852.
- Y.-S. Choi, J.G. Kim, *Acqueous corrosion behavior of weathering steel and carbon steel in acid-chloride environments*, Corrosion Science, dicembre 2000, pag. 1.202-1.210.