

Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

Corrosione atmosferica in area urbana- costiera di un acciaio Cor-Ten: studio del rilascio in ambiente dei metalli di lega

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Nicola Grilli

RELATORE

Chiar.mo Prof. Ivano Vassura

CORRELATORE

Dott.ssa Elena Bernardi

Dott.ssa Simona Raffo

Sessione I

Anno Accademico 2013-2014

Indice

Scopo	3
Capitolo 1. Acciai al carbonio e acciai <i>Cor-Ten</i>	4
1.1 Proprietà e classificazione degli acciai	4
1.2 Acciai HSLA	7
1.3 Il <i>Cor-Ten</i>	8
1.4 Esempi di impiego del <i>Cor-Ten</i>	11
1.4.1 Strutture ed opere d'arte	11
1.4.2 Edifici rivestiti in <i>Cor-Ten</i>	14
1.4.3 Ponti	16
1.4.4 Altre applicazioni	17
Capitolo 2. Corrosione degli acciai	18
2.1 La corrosione	18
2.2 La corrosione atmosferica	19
2.3 Corrosione per pitting	20
2.4 Meccanismo di corrosione del <i>Cor-Ten</i>	21
2.5 Struttura della patina protettiva	24
Capitolo 3. Atmosfera e corrosione	26
3.1 Temperatura, umidità relativa e Time of Wetness (TOW)	26
3.2 Contaminanti atmosferici e corrosione	28
3.2.1 Particolato	31
3.2.2 Cloruri e spray marino	32
3.2.3 Ossidi di zolfo	35
3.2.4 Ossidi di azoto	36
3.2.5 Altri agenti corrosivi minori	37
3.3 Classificazione degli ambienti	39
Capitolo 4. I metalli nell'ambiente	44
4.1 L'uomo e l'interazione con l'ambiente	44
4.2 I metalli costituenti il <i>Cor-Ten</i>	44
4.2.1 Cromo	44
4.2.2 Manganese	46
4.2.3 Nichel	48
4.2.4 Rame	49
4.2.5 Fosforo	50
4.2.6 Ferro	51
4.3 Potenziale tossicità dei metalli presenti in lega	52
Capitolo 5. Procedure e preparazione dei campioni	53
5.1 Analisi degli ioni	57
5.1.1 Preparazione dei campioni	57
5.1.2 Lo strumento	58
5.1.3 Limiti di quantificazione in cromatografia ionica (LdQ)	61
5.2 Analisi dei metalli	61

5.2.1 Preparazione dei campioni	61
5.2.2 Lo strumento	62
5.2.3 Condizioni sperimentali	66
5.2.4 Limiti di rivelabilità e limiti di quantificazione in AAS	67
5.3 Test di invecchiamento artificiale	68
5.4 Schema riassuntivo	68
Capitolo 6. Dati idrometeorologici e risultati delle analisi	69
6.1 Dati idrometeorologici	69
6.1.1 Radiazione solare media, NO _x e O ₃	69
6.1.2 PM10	71
6.1.3 Precipitazioni e vento	72
6.1.4 Temperatura, umidità relativa e Time of Wetness (TOW)	73
6.1.5 Classe ambientale	74
6.2 Analisi superficiali	75
6.3 Analisi della NAR e AR	79
6.4 Mass variation	80
6.5 Analisi del lisciviato	84
6.5.1 Flussi e pH	84
6.5.2 Cationi ed anioni	86
6.5.3 Metalli solubili	94
6.5.4 Metalli estratti	98
6.5.5 Confronto tra metalli solubili e metalli estratti	100
6.6 Stima del rilascio di metallo a lungo termine	107
Conclusioni	110
Bibliografia	112

Scopo

Come già noto da tempo, un qualsiasi materiale metallico posto a contatto con l'ambiente esterno può spontaneamente andare incontro al processo irreversibile di corrosione. Le cause di questo fenomeno possono essere molteplici, ma la principale è la grande affinità, dal punto di vista chimico, che mostrano gran parte dei metalli nei confronti di elementi naturalmente presenti a livello atmosferico ed ambientale, quali ad esempio l'acqua, l'ossigeno, i cloruri e gli ossidi di zolfo. Sicuramente il fenomeno corrosivo più noto e vistoso dei materiali metallici come ad esempio l'acciaio, è la ruggine, dalla quale si è tentato di difendersi sfruttando dei piccoli accorgimenti come l'applicazione di rivestimenti protettivi o trattando la loro superficie; tuttavia questi metodi non rappresentano la sola ed unica modalità di difesa dei materiali metallici dalla corrosione: un'altra possibilità può essere infatti quella di agire sulla composizione della lega stessa, aggiungendo specifici elementi alliganti in modo da portare alla formazione di uno strato protettivo, chiamato "film passivante", che protegga il metallo dalla corrosione. Questo è il caso del *Cor-Ten*, un particolare tipo di acciaio commercializzato per la prima volta nel 1933 dalla United Steels Corporation. Il *Cor-Ten*, un acciaio basso legato con diversi elementi di lega tra cui il rame, il cromo e il fosforo che a contatto con l'ambiente forma in superficie un film protettivo di prodotti di corrosione in grado di proteggere il metallo sottostante da ulteriori attacchi corrosivi. Durante questa fase di passivazione e in minor quantità nella normale vita dell'acciaio, si ha il rilascio di metalli nell'ambiente; un acciaio corrosivo tende a rilasciare nell'ambiente i metalli che compongono la sua lega e questi, liberi di diffondere, potrebbero contaminare suolo, sottosuolo e acque di falda.

Scopo di questo progetto di tesi è stato quello di studiare il comportamento a lungo termine, in ambiente urbano-costiero, di tre diversi stati di finitura di *Cor-Ten*: grezzo, prepatinato e prepatinato cerato, tutti disponibili in commercio, rivolgendo una particolare attenzione alla valutazione dell'impatto ambientale di questo acciaio, in virtù del suo ampio utilizzo in campo edilizio ed artistico, che potrebbe portare al rilascio nell'ambiente dei suoi elementi di lega, aspetto fino ad oggi ancora poco studiato.

Capitolo 1. Acciai al carbonio e acciai Cor-Ten

1.1 Proprietà e classificazione degli acciai

Acciaio è il nome dato ad una lega composta primariamente da due elementi: ferro e carbonio. Quest'ultimo deve essere presente in percentuale non superiore al 2,06% in quanto, oltre tale limite, le proprietà del materiale ottenuto variano e la lega assume la denominazione di ghisa. Le strutture di equilibrio di acciaio e ghisa sono visibili nel diagramma di stato ferro-carbonio rappresentato in Figura 1.1.

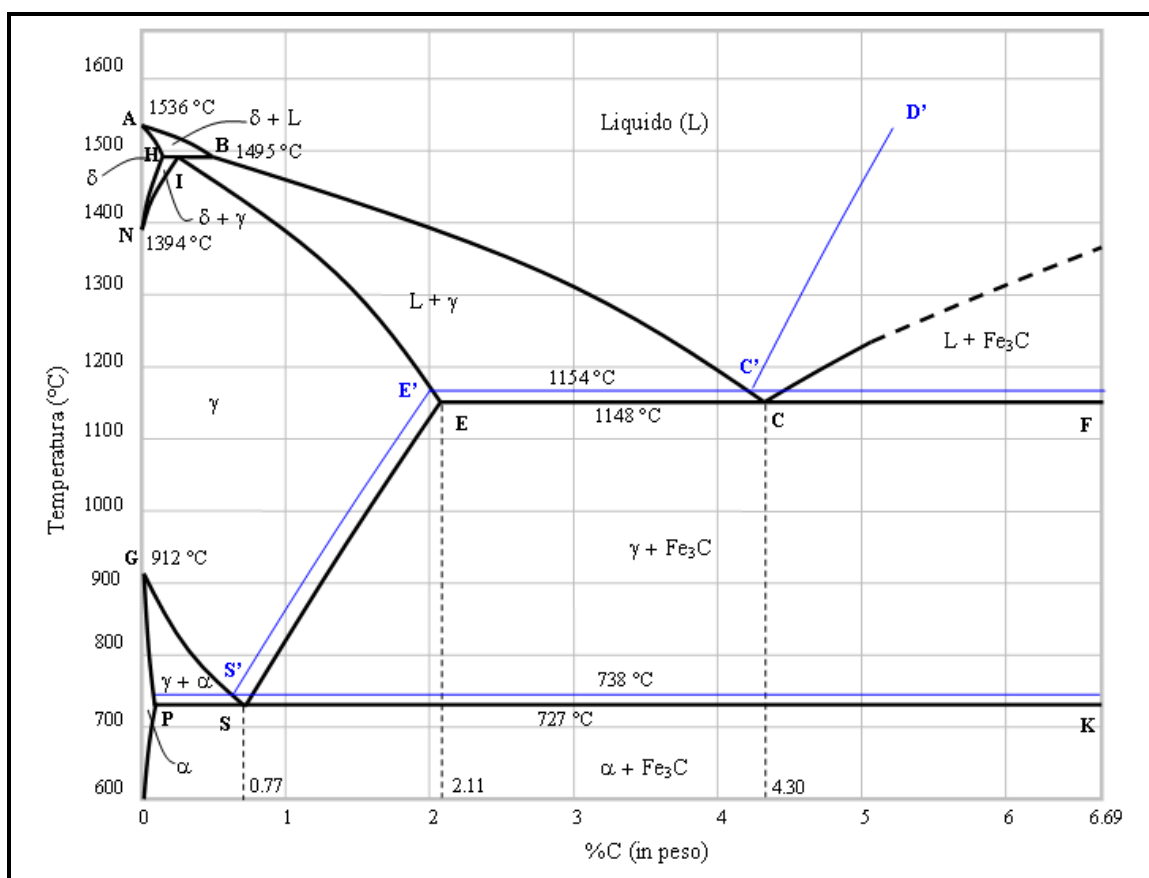


Figura 1.1: diagramma di stato ferro-carbonio.^[1]

Il ferro puro, non presente in natura come tale, presenta allo stato solido tre forme allotropiche:

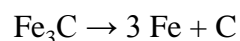
- Ferro α : a struttura cristallina cubica a corpo centrato (CCC o bcc) e costante di cella 2.86\AA , stabile fino a 912°C ;
- Ferro γ : a struttura cristallina a facce centrate (CFC o fcc) e costante di cella 3.65\AA , stabile tra i 912°C ed i 1394°C ;

- Ferro δ : a struttura cristallina cubica a corpo centrato (CCC o bcc) e costante di cella 2.93\AA , stabile tra i 1394°C ed i 1538°C , temperatura che corrisponde a quella di fusione.

Queste tre forme allotropiche del ferro possono formare, in modo differente, delle soluzioni solide con il carbonio, ed inoltre, combinandosi con quest'ultimo possono dare origine alla cementite.

Nel diagramma di fase ferro-carbonio possiamo dunque osservare le seguenti fasi:

- Fase α : definita Ferrite, rappresenta la soluzione interstiziale costituita da piccole quantità di carbonio che si interpongono tra gli atomi di ferro α nel reticolo CCC; queste tracce di carbonio generano delle tensioni interne provocando notevoli distorsioni nella struttura cristallina, per questo motivo la solubilità del carbonio nel ferro α risulta limitata, come è visibile dal grafico, raggiungendo al massimo un valore dello 0,02% a 727°C ;
- Fase γ : definita Austenite, è la soluzione solida interstiziale formata dal carbonio all'interno del reticolo CFC del ferro γ . È la stessa struttura cristallina del ferro γ a favorire una maggiore solubilità del carbonio, come è visibile dal diagramma in cui si nota un campo di stabilità dell'Austenite molto più ampio rispetto alla Ferrite, infatti il limite massimo di solubilità del carbonio nel ferro γ corrisponde ad un valore di 2,11% ad 1148°C ;
- Fase δ : rappresenta la soluzione interstiziale creata dal carbonio all'interno del reticolo CCC del ferro δ , per questa fase dunque possono essere formulate le medesime considerazioni enunciate per la Ferrite α , considerando tuttavia che la maggior costante di cella del ferro δ permette un leggero aumento della solubilità del carbonio;
- Fase Fe_3C : rappresenta la Cementite o carburo di ferro, un composto metastabile che nel tempo tende a decomporsi in ferro e grafite secondo la seguente reazione:



Questa reazione di decomposizione si verifica molto lentamente nel tempo, così da non assumere una particolare importanza pratica quando si parla dell'utilizzo di acciai in consuete condizioni ambientali e negli abituali processi tecnologici. Le particelle di

cementite presenti nella microstruttura dell'acciaio possono donargli caratteristiche meccaniche migliori di quelle del ferro puro.^[2]

Gli acciai possono essere suddivisi in base al loro tenore di carbonio:

- 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%

Gli acciai dolci risultano i più comunemente utilizzati, ma anche i meno pregiati.

In base alla quantità di carbonio contenuto nella lega si possono osservare importanti variazioni nelle proprietà chimico-fisiche della lega finale; in particolare è noto che una maggior percentuale di carbonio all'interno dell'acciaio ne accresce la resistenza meccanica, con lo svantaggio tuttavia di una perdita in termini di duttilità.

Oltre al carbonio, all'interno della lega possono essere addizionati anche altri elementi, definiti alliganti, soprattutto sotto forma di ferroleghie. In base alla loro composizione chimica gli acciai vengono classificati in due gruppi:

- Acciai non legati;
- Acciai legati.

Inoltre gli acciai legati vengono convenzionalmente divisi in:

- Bassolegati - in cui la percentuale in cui è presente ogni singolo alligante non deve superare il valore del 5%;
- Altolegati - nei quali almeno un elemento di lega è presente in percentuale superiore al 5%.

Il problema di tutti gli acciai è che subiscono, nel corso del tempo, un fenomeno corrosivo. Esso si verifica quando vi è un'interazione del metallo con l'ambiente esterno e si manifesta tradizionalmente con la formazione di ruggine nel suo strato superficiale.

^[3] Dunque, per ostacolare la tendenza all'ossidazione di questi materiali ed evitare la perdita delle loro caratteristiche meccaniche, gli acciai vengono spesso sottoposti a vari trattamenti protettivi. Tra questi, i principali sono:

- a) la zincatura, con il quale si riveste il materiale con uno strato più o meno sottile di zinco, che funge da metallo sacrificabile in quanto è considerato meno nobile degli acciai;
- b) rivestimento superficiale, con il quale si isola il metallo dall'ambiente esterno attraverso l'utilizzo di materiale plastico, vernice o smalti;
- c) aggiungere determinati elementi alliganti alla lega (quali il manganese, nichel, cromo), soprattutto per gli acciai bassolegati, con lo scopo di migliorarne le proprietà chimiche e meccaniche.^[4] In questo progetto di tesi è stato preso in esame uno specifico gruppo di acciai microlegati definiti HSLA.

1.2 Acciai HSLA

Come già evidenziato in precedenza, i rivestimenti protettivi ed i trattamenti superficiali non rappresentano la sola ed esclusiva modalità per proteggere gli acciai dalla corrosione; è possibile infatti raggiungere il medesimo scopo aggiungendo alla lega di partenza basse percentuali (inferiori all'1%) di particolari elementi ed ottenendo così acciai microalligati o micro legati. Questi acciai, pur contenendo un basso tenore di elementi aggiunti in lega, mostrano elevate caratteristiche resistenziali e sono spesso indicati con la sigla HSLA, acronimo di High-Strength Low-Alloy (acciai alto-resistenziali basso-legati). L'introduzione di alliganti in piccole concentrazioni, al fine di incrementare le proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione degli acciai, è una tecnica metallurgica che si è ampiamente sviluppata negli ultimi anni. Infatti, già dai primi decenni del secolo scorso è stato possibile evidenziare sperimentalmente che l'aggiunta alla classica lega ferro-carbonio di bassi tenori di rame permetteva di ottenere un acciaio molto più resistente alla corrosione atmosferica in quanto favoriva la formazione di un film protettivo sulla superficie della lega.^[5]

Dal punto di vista storico già nel 1822 venne per la prima volta ipotizzato che addizionando anche solo l'1% circa di ottone (lega rame-zinco) alla lega ferro-carbonio (ghisa), si potesse ottenere un materiale molto più resistente alla corrosione provocata dalle acque acide di miniera, rispetto al materiale di partenza. Questa ipotesi venne confermata nel 1827 da uno studio condotto in Germania dal metallurgo Carl Karsten^[6] dal quale emerse che aggiungendo lo 0,29% di rame all'acciaio era possibile aumentare di circa sei volte la resistenza alla corrosione di un acciaio immerso in acido solforico. Questa scoperta aprì la strada alla comprensione della possibilità di lavorare sulla composizione chimica della lega per poterne migliorare le caratteristiche di resistenza nei

confronti della corrosione. Tuttavia solo nei primi anni del Novecento vennero fatti degli esperimenti per dimostrare la qualità degli acciai al rame in termini di resistenza alla corrosione atmosferica: Williams et al.,^[7] nel 1907, condussero un esperimento di esposizione outdoor di acciai al rame; il suo studio prevedeva l'esposizione all'aria di acciai classici (senza rame all'interno della lega) e di acciai contenenti una percentuale crescente di rame, compresa tra lo 0,20% e lo 0,40%, sottoponendoli a continui cicli di asciutto-bagnato più volte al giorno per un periodo di un mese. Da questa sperimentazione, emerse effettivamente che gli acciai addizionati di rame esibivano una maggior resistenza alla corrosione. Così nel 1911 la United Steels Corporation commercializzò per la prima volta degli acciai per uso strutturale addizionati al rame. Ovviamente gli studi su questo fronte continuarono, spingendo gli scienziati ad indagare su quali potessero essere gli effetti dell'aggiunta di altri tipi di materiali alliganti alla lega d'acciaio; fu così che a cavallo tra gli anni '20 e '30 la stessa United Steels Corporation mise in commercio un acciaio basso legato con rame, cromo e fosforo che possedeva come principali caratteristiche una resistenza alla corrosione atmosferica doppia rispetto a quella dell'acciaio al rame, ed inoltre era dotato di una maggior resistenza allo snervamento. Nacque così la nuova famiglia di acciai chiamata HSLA, accomunati tra loro dal presentare un tenore di carbonio compreso tra lo 0,05% e lo 0,25%, con l'aggiunta di una percentuale massima fino al 2,0% di manganese e piccole quantità, inferiori allo 0,1% in peso, di rame (Cu), nichel (Ni), niobio (Nb), azoto (N), vanadio (V), cromo (Cr), molibdeno (Mb), titanio (Ti), calcio (Ca), elementi delle terre rare, boro (B) o ancora zirconio (Zi). Nello specifico elementi alliganti quali titanio, vanadio e niobio vengono addizionati per scopi di rinforzo; mentre rame, silicio, nichel, cromo, fosforo sono generalmente aggiunti per aumentare la resistenza alla corrosione.^[8]

Caratteristica peculiare degli HSLA, che li differenzia dalle altre tipologie di acciaio, è quella di non essere nati per soddisfare una particolare composizione chimica, ma per acquisire specifiche proprietà meccaniche. Le applicazioni di questa classe di acciai sono numerose: essi vengono utilizzati nella produzione di automobili, camion, gru, ponti, montagne russe e altre strutture progettate per sopportare elevate tensioni o che necessitano di una buona resistenza al peso.

1.3 Il Cor-Ten

Il *Cor-Ten* è un acciaio basso legato e fa parte della categoria degli acciai HSLA. Brevettato dalla *United States Steel Corporation* (U.S.S.) nel 1933 che si è ormai

decisamente affermato in numerosissime applicazioni non solo in America, dove è utilizzato su vastissima scala, ma anche in Europa e in altri paesi, come ad esempio per la costruzione di pannelli insonorizzanti ai lati delle autostrade, guard rail e per sculture esposte in numerose città.^[9]

In aggiunta alle sue caratteristiche estetiche, il successo raggiunto dal *Cor-Ten* deriva anche dalle sue principali caratteristiche meccaniche che lo distinguono da un comune acciaio al carbonio, e sono:

- Elevata resistenza alla corrosione (CORrosion resistance);
- Elevata resistenza meccanica (TENsile strength).

I vantaggi dati dall'utilizzo di questo acciaio sono perciò soprattutto di ordine tecnico ed economico, in quanto i costruttori possono ottenere, sfruttando il *Cor-Ten* in sostituzione ai comuni acciai strutturali al carbonio, rilevanti riduzioni di spessore e conseguenti diminuzioni di peso, assicurando l'alleggerimento dell'intera struttura e potendo così utilizzare una minor quantità di materiale.

Tale acciaio forma una patina protettiva di ossido sulla sua superficie, che conferisce alla lega una grande resistenza alla corrosione e un tipico colore bruno che cambia nel tempo; per questo è anche chiamato acciaio patinabile o *weathering steel*. L'elevata resistenza offerta alla corrosione atmosferica, ne permette l'utilizzo allo stato "nudo" permettendo di ridurre notevolmente le operazioni di manutenzione, come ad esempio la verniciatura, portando ovviamente ad un'importante riduzione dei costi. Infine, la formazione dello strato passivante, garantisce una maggior durata temporale della struttura, purché sussistano le condizioni ambientali idonee alla sua formazione. Inoltre, se la patina superficiale viene intaccata o scalfita, l'acciaio si ossida nuovamente ricreando una nuova patina protettiva. Questo fenomeno di rigenerazione si può ripetere più volte, garantendo così una protezione continua.

La principale peculiarità dell'acciaio *Cor-Ten* è quella di autoprotettersi dalla corrosione elettrochimica; la ruggine infatti che viene a formarsi sulla superficie del metallo durante il processo di corrosione, rappresenta una patina aderente, compatta e protettiva caratterizzata da uno strato esterno poroso e da un sottile strato interno amorfo impermeabile ricco di ossidi originati dai suoi stessi elementi di lega come rame, cromo e fosforo.

Oltre alla resistenza alla corrosione, la patina conferisce al metallo caratteristiche cromatiche uniche, infatti questo film varia di tonalità col passare del tempo, passando da una iniziale colorazione grigio metallico fino a giungere ad una bruna-rossastra (figura

1.2 e 1.3); per questa ragione il *Cor-Ten* è molto apprezzato dagli artisti, in quanto possono creare opere che cambiano colore con il passare del tempo.

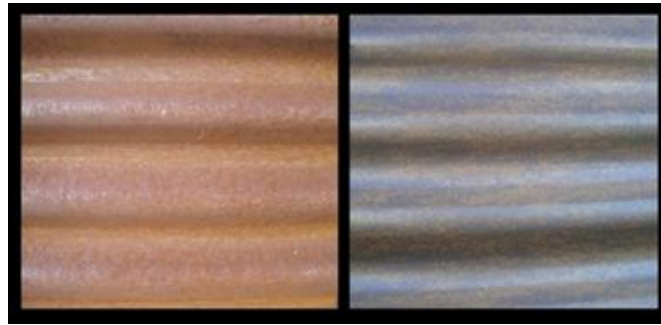


Figura 1.2 e 1.3: due finiture di acciaio *Cor-Ten*: da sinistra con patina, a destra grezzo.

Attualmente sono commercialmente disponibili tre diverse tipologie di acciaio *Cor-Ten* aventi caratteristiche e spessori diversi tra loro; in relazione alla diversa composizione chimica e allo spessore, i tre tipi di *Cor-Ten* presentano differenti caratteristiche di resistenza alla corrosione atmosferica e di resistenza meccanica, all'utilizzatore pertanto è riservata la possibilità di scegliere il tipo di acciaio più idoneo alle proprie esigenze:

1. *Cor-Ten A*. Comunemente denominato "al fosforo", la composizione chimica di questo acciaio gli conferisce una resistenza all'attacco degli agenti atmosferici da cinque a otto volte superiore a quella di un comune acciaio al carbonio. Esso è l'acciaio che più si presta per essere impiegato allo stato non verniciato e, per il suo gradevole aspetto, si rivela particolarmente idoneo per applicazioni architettoniche. Viene normalmente prodotto in spessori fino a 12,5 millimetri, ed in pratica si può affermare che, in atmosfera industriale o rurale, la corrosione del *Cor-Ten A* non verniciato si arresta dopo aver provocato una diminuzione di spessore di circa 0,05 millimetri in 18-36 mesi dal momento della sua esposizione.^[10] In ambiente marino, la corrosione non si arresta dopo la formazione della patina protettiva, ma in ogni caso progredisce in modo decisamente inferiore rispetto ai comuni acciai al carbonio. La tabella 1.1 mostra la composizione chimica del *Cor-Ten A*.

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 1.1: composizione chimica in percentuale del *Cor-Ten A*, analisi di colata.^[11]

2. *Cor-Ten B*. Comunemente denominato "al vanadio", questo acciaio mantiene elevate caratteristiche meccaniche anche quando viene prodotto con elevati spessori. La resistenza alla corrosione atmosferica è di circa quattro volte superiore a quella di un comune acciaio al carbonio. Anche il *Cor-Ten B* può essere impiegato allo stato non patinato, senza tuttavia raggiungere effetti estetici simili a quelli del tipo A. Il *Cor-Ten B*, data la gamma estesa di spessori in cui è disponibile (fino ed oltre i 100 mm), trova una vasta applicazione in tutte quelle costruzioni, anche complesse, in cui sono richieste elevata resistenza meccanica e buona resistenza alla corrosione atmosferica. In tabella 1.2 è possibile osservare la composizione chimica di *Cor-Ten B*.

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Ni	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	≤ 0,40	0,02 ÷ 0,10

Tabella 1.2: composizione chimica percentuale dell'acciaio *Cor-Ten B*, analisi di colata.^[11]

3. Il *Cor-Ten C*. Introdotto sul mercato più recentemente, presenta una resistenza meccanica notevolmente superiore agli altri due tipi (A e B), pur conservando caratteristiche di resistenza alla corrosione atmosferica è di circa quattro volte superiori a quelle degli acciai al carbonio. Il tipo C offre quindi interessanti possibilità di impiego, specialmente in quelle applicazioni per le quali le moderne tecniche di progettazione richiedono materiali aventi una resistenza meccanica sempre più elevata. I prodotti in *Cor-Ten C*, vengono fabbricati con spessori fino a 25,5 millimetri. In tabella 1.3 è stata riportata la sua composizione chimica.

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	V	Ni
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	≤ 0,65

Tabella 1.3: composizione chimica percentuale dell'acciaio *Cor-Ten C*, analisi di colata.^[11]

1.4 Esempi di impiego del *Cor-Ten*

1.4.1 Strutture e opere d'arte

Nel corso degli anni Sessanta e Settanta l'architettura conobbe un momento di esaltazione del materiale vivo, mostrato al naturale, senza rivestimenti. Da quanto si evince in un passo del testo *Vers une architecture* (1923), Le Corbusier manifesta la sua commozione di fronte all'architettura fatta di "materiali grezzi", poiché essi, congiuntamente all'uso di geometrie elementari, tendono al *purismo*, caratteristica

peculiare dello spirito moderno. In quegli anni inizia ad affermarsi l'idea che l'architettura stessa debba essere leggibile: la struttura deve infatti rappresentare in maniera chiara il sistema d'assemblaggio di ogni pezzo e confermare ogni caratteristica e ruolo dei singoli elementi, portanti o secondari. In questo contesto culturale iniziano a comparire le prime opere architettoniche in acciaio *Cor-Ten*, negli anni Sessanta in America e solo a partire dagli anni Ottanta anche in Italia. Il *Cor-Ten* è un materiale che viene utilizzato grezzo e successivamente si patina gradualmente autonomamente, passando dalle tonalità dell'arancione a quelle del marrone scuro, con gradazioni cromatiche che gli conferiscono una grande potenza espressiva. Il *Cor-Ten*, quindi, grazie ai suoi cambiamenti cromatici, rappresenta il materiale "vivo" per eccellenza. Le ricerche sul *Cor-Ten* iniziarono a partire dagli anni Sessanta grazie al rapido incremento dei costi di manutenzione e dei nuovi tipi di rivestimenti: così la capacità di autopassivarsi di questo innovativo materiale guadagnò l'attenzione di alcuni tra i più importanti produttori di acciaio. Perfino nelle campagne pubblicitarie l'acciaio patinabile veniva decantato come la decisiva soluzione ai problemi legati alla corrosione. Il *Cor-Ten* fu così commercializzato e sfruttato per realizzare varie costruzioni: uffici, ponti, lampioni, guard-rail e strutture architettoniche.

Da un punto di vista temporale il primo utilizzo del *Cor-Ten* per applicazioni architettoniche fu nel 1964 ad opera dell'architetto Eero Saarinen con la John Deere World Headquarters in Illinois. È un complesso di quattro edifici, al principale dei quali è stato dato il nome di *Rusty Palace* proprio per esaltare l'aspetto di palazzo "arrugginito" conferitogli dall'acciaio patinabile (visibile in figura 1.4). Come Deere usava l'acciaio per fabbricare macchine agricole, così Saarinen utilizzò lo stesso per realizzare una struttura che rispecchiasse il carattere dell'industria che portava il nome di Deere.



Figura 1.4: John Deere World Headquarters (Illinois, 1964).

Negli stessi anni venne inoltre costruito in *Cor-Ten*, il Chicago Civic Center (attualmente Richard J. Daley Center), un grattacielo che si trova al centro della città di Chicago (figura 1.5). Questo edificio, costituito da 31 piani e costruito per contenere numerose aule di tribunale, una libreria di testi di giurisprudenza e spazi per uffici è anche uno dei primi importanti palazzi pubblici realizzati con uno stile architettonico moderno. Inoltre, davanti all'edificio risalta l'imponente statua di Picasso, "La capra", creata in *Cor-Ten* e acciaio inossidabile (figura 1.6 e 1.7).



Figura 1.5: il Chicago Civic Center (Chicago, 1965).



Figura 1.6 e 1.7: statua di Picasso, a sinistra fronte, a destra retro.

Sempre negli anni Sessanta fu realizzato a New York il Ford Foundation Building, progettato dall'architetto Roche Dinkeloo (figura 1.8). Sulla facciata principale dell'edificio è visibile lo scheletro portante realizzato interamente in acciaio *Cor-Ten*.



Figura 1.8: il Ford Foundation Building (New York, 1967).

1.4.2 Edifici rivestiti in *Cor-Ten*

Il crescente utilizzo del *Cor-Ten* nei rivestimenti degli edifici contemporanei ha stabilito una “rivoluzione” nell’abituale tecnica costruttiva delle facciate permettendo di modificare i parametri estetici degli edifici, e al contempo di migliorarne le prestazioni, conferendo maggiore resistenza, isolamento e durabilità. Inoltre, l’uso dell’acciaio *Cor-Ten* per i rivestimenti esterni dona agli edifici un aspetto quasi arcaico anche se costruiti recentemente (figura 1.9).

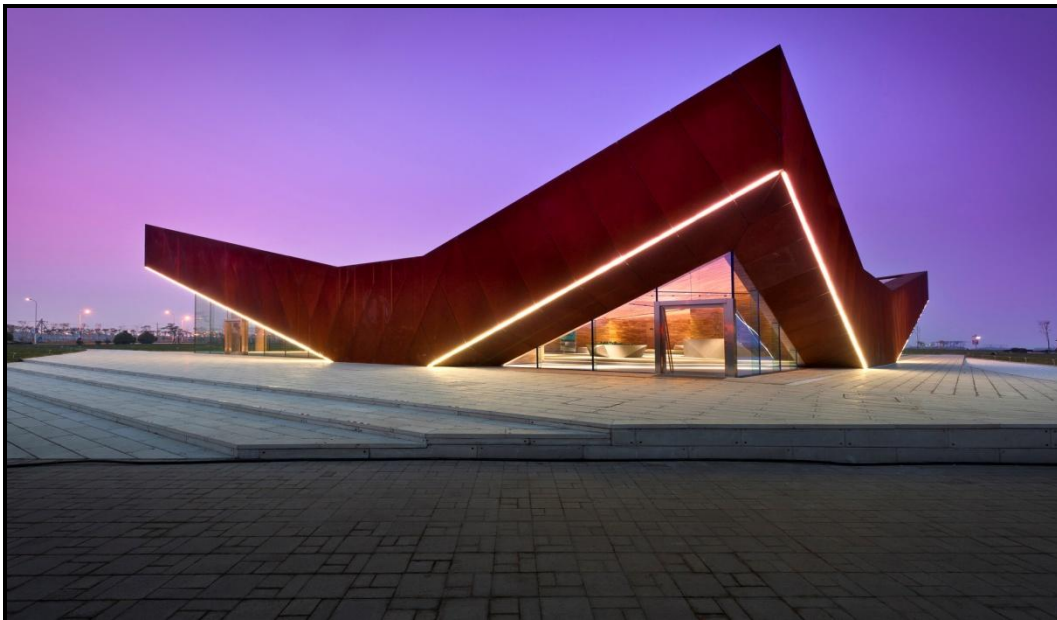


Figura 1.9: galleria Vanke Triple V costruita nel 2011 in Cina.

Tuttavia, dal momento che i pannelli per il rivestimento delle facciate in *Cor-Ten* devono essere esposti nudi ritrovandosi così a diretto contatto con l’ambiente, risulta necessaria una preparazione precauzionale delle superfici al fine di ottenere la corretta formazione

dell'ossido dalle caratteristiche qualità cromatiche. Per raggiungere questo scopo solitamente si opera una pulitura della superficie da esporre che permette di eliminare l'eventuale ossido di laminazione residuo. Inoltre, è importante evidenziare che questa operazione di rifinitura viene eseguita in situ, quando l'opera è già stata completata, sfruttando la tecnica della sabbiatura a pistola. Tra le facciate di edifici realizzati in *Cor-Ten* è sicuramente necessario annoverare il Museo Etnografico della Corsica (figura 1.10), vincitore del concorso indetto dalla Collectivité Territoriale de Corse per la riqualificazione della cittadella fortificata di Corte, su progetto di Andrea Bruno. In questo caso l'acciaio *Cor-Ten* è stato sfruttato in virtù del suo aspetto arcaico ed ha consentito di abbinare un materiale moderno come l'acciaio ad uno tradizionale come la pietra, rafforzando l'atmosfera medievale che permea il sito del progetto.



Figura 1.10: museo Etnografico della Corsica (Corte, 1997).

Menzioniamo inoltre l' Australian Centre For Contemporary Art (ACCA Building), che nella sua forma molto semplice può ricordare una gigantesca conchiglia adibita a museo d'esposizione d'arte contemporanea (figura 1.11). Gli stessi architetti che l'anno progettata, Roger Wood e Randal Marsch, l'hanno così commentato: "L'edificio è stato progettato con riferimento alla sua funzione: una scultura all'interno della quale viene esposta l'arte".



Figura 1.11: Australian Centre for Contemporary Art (Victoria, 1998).

1.4.3 Ponti

Grazie alla sua caratteristica di resistenza alla corrosione fino a quattro volte superiore a quella di un comune acciaio al carbonio, combinata ad una elevata resistenza meccanica, in particolare il *Cor-Ten* B viene impiegato per la costruzione di strutture per la viabilità, come ad esempio i ponti. Questi infatti, per la loro funzione e la loro collocazione, necessitano di un materiale che abbia proprio queste due caratteristiche; l'unica precauzione da prendere per mantenere la sicurezza, è una periodica ispezione per assicurarsi che i giunti e le superfici si trovino in un buono stato. Nella figura sottostante è mostrato uno dei ponti realizzati in *Cor-Ten* tra i più lunghi e suggestivi al mondo.



Figura 1.12: il New River George Bridge, situato vicino a Fayetteville, West Virginia, USA.

Bisogna però prestare attenzione ad utilizzare l'acciaio patinabile in zone dove il materiale può rimanere umido per lunghi periodi di tempo a causa dell'alto livello di precipitazioni atmosferiche, umidità o nebbia. In particolare risulta necessario prestare attenzione nell'uso del *Cor-Ten* se la percentuale di tempo nel quale la struttura rimane bagnata supera il 60%.

1.4.4 Altre applicazioni

L'acciaio *Cor-Ten* viene spesso usato anche in altri campi come quello edilizio, ad esempio per la costruzione dei cancelli o ringhiere e nella viabilità per la costruzione di pannelli fonoassorbenti o guard-rail. Nelle seguenti immagini, sono mostrati degli esempi di cancellate realizzate in *Cor-Ten* e il guard-rail che si trova sull'autostrada A22 del Brennero.



Figura 1.13 e 1.14: cancellata in *Cor-Ten* (a sinistra), facciata in *Cor-Ten* e cristallo (a destra).



Figura 1.15 e 1.16: guard-rail dell'Autostrada del Brenno (A22), realizzati in acciaio *Cor-Ten*.

Capitolo 2. Corrosione degli acciai

2.1 La corrosione

Per corrosione si intende un insieme di processi che porta al consumo progressivo di un certo materiale e al conseguente peggioramento delle sue caratteristiche chimico-fisiche.^[3] La corrosione può essere vista come un fenomeno di “antimetallurgia” in quanto la tendenza è quella di riportare il metallo al suo aspetto naturale, lo stato di minerale.^[12]

Vi sono due tipologie di corrosione:

- La corrosione ad umido
- La corrosione a secco

La corrosione ad umido avviene quando un materiale metallico è a contatto con un ambiente dove è presente acqua. Questo tipo di corrosione è governato da reazioni redox, nelle quali vi sono aree del metallo anodiche, dove hanno sede reazioni di ossidazione ed aree catodiche, dove invece si sviluppano reazioni di riduzione. Questo genere di processo, segue le leggi della termodinamica e della cinetica elettrochimica.

La corrosione a secco avviene in assenza di acqua, ovvero quando il metallo è immerso in atmosfere gassose ad alte temperature. In questo caso, la corrosione segue un meccanismo chimico, con processi soggetti alle regole della termodinamica ma con una cinetica che risponde ai modelli delle reazioni eterogenee.

Un'ulteriore suddivisione della corrosione, è in base al suo meccanismo:

- corrosione per attacco diretto o chimica, avviene in seguito all'esposizione di un materiale metallico a particolari sostanze chimiche (ad esempio la corrosione atmosferica);
- corrosione elettrochimica, avviene quando due metalli di diversa natura sono posti a contatto tra loro;
- corrosione mecano-chimica, causata in parte da sforzi meccanici e reazioni elettrochimiche insieme.

La corrosione si suddivide inoltre sulla base della zona interessata:

- corrosione diffusa o generalizzata;

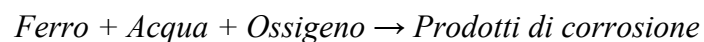
- corrosione localizzata;
- corrosione selettiva.

2.2 La corrosione atmosferica

Per la maggior parte dei metalli comunemente usati, il processo di corrosione è spontaneo perché una lega possiede un'alta energia potenziale; inoltre questi metalli hanno una forte affinità con l'ossigeno, l'acqua, gli ossidi di zolfo (SO_x) e l'anidride carbonica, elementi molto abbondanti nell'atmosfera. Il processo è esotermico e l'energia si dissipa sotto forma di calore nella lega; la corrosione ad umido può essere schematizzata come il funzionamento di un elemento galvanico in corto circuito.^[3]

La reazione anodica è rappresentata dall'ossidazione del metallo, che libera elettroni nella lega che riducono una o più specie presenti nell'ambiente (figura 2.1).

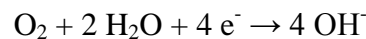
La reazione globale, può essere così schematizzata:



La semi-reazione anodica del ferro è:



Mentre la semi-reazione catodica è:



Come possiamo vedere, questo tipo di corrosione aumenta l'alcalinità della soluzione.

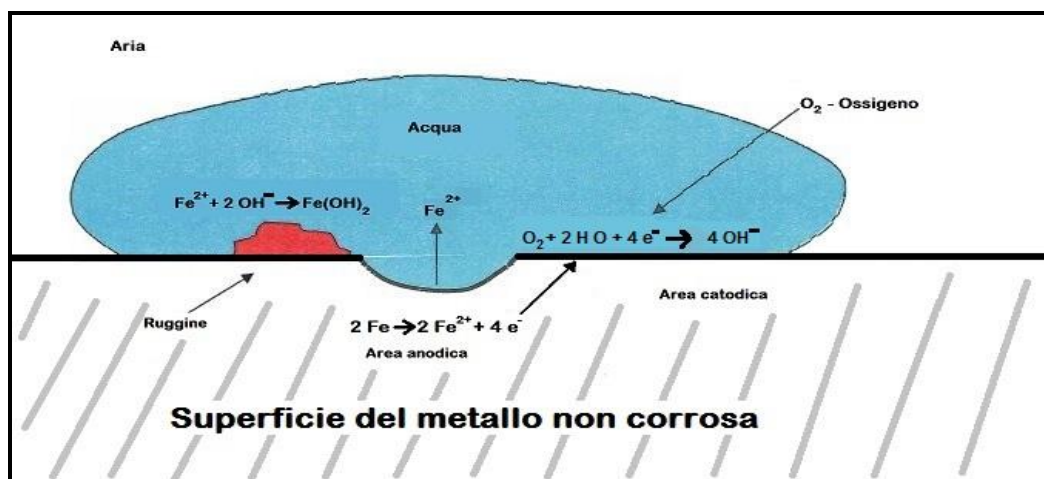
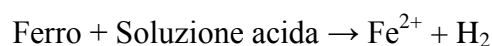
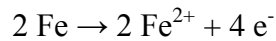


Figura 2.1: meccanismo di corrosione ad umido.^[13]

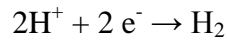
La corrosione avviene anche in presenza di una soluzione acida, sviluppando in questo caso idrogeno, secondo il seguente schema di reazione globale:



In questo caso la semi-reazione anodica resta la stessa:



Mentre cambia la semi-reazione catodica:



Nella figura 2.2 mostra schematicamente il processo.

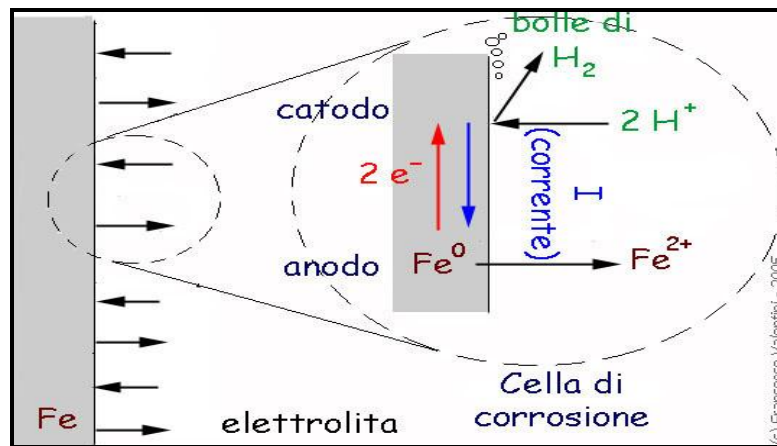


Figura 2.2: meccanismo di corrosione in presenza di una soluzione acida.^[14]

Se la dissoluzione anodica forma prodotti stabili del metallo ossidato, è possibile che avvenga la “passivazione” della lega, ovvero una formazione di un film compatto, protettivo ed elettricamente resistente sulla superficie del metallo.^[3]

2.3 Corrosione per pitting

Gli ioni cloruro, abbondanti vicino alle aree costiere, hanno un impatto molto grande sulle leghe metalliche in quanto hanno la tendenza di provocare una corrosione localizzata conosciuta come pitting o vaiolatura. Il problema del pitting, è che colpisce indiscriminatamente sia le leghe ferrose, sia le leghe che formano sulla superficie uno strato passivante, come appunto il *Cor-Ten* ed altre ancora. Lo ione cloruro infatti ha la tendenza di distruggere lo strato passivante formato; questi ioni, depositandosi sulla lega, funzionano come anodi locali, causando una corrosione galvanica, formando la buca iniziale che darà vita alla corrosione per pitting vera e propria. In queste zone localizzate viene quindi a mancare lo strato di passivazione, si trasformano perciò in “zone attive” rispetto alle zone circostanti e fungono da anodo per la corrosione successiva; le zone circostanti, invece, hanno ancora lo strato passivante per cui non sono corrose e su di esse avviene la reazione catodica di riduzione dell’ossigeno. La zona catodica è molto più grande di quella anodica, perciò la corrosione penetra con un foro sottile e profondo.

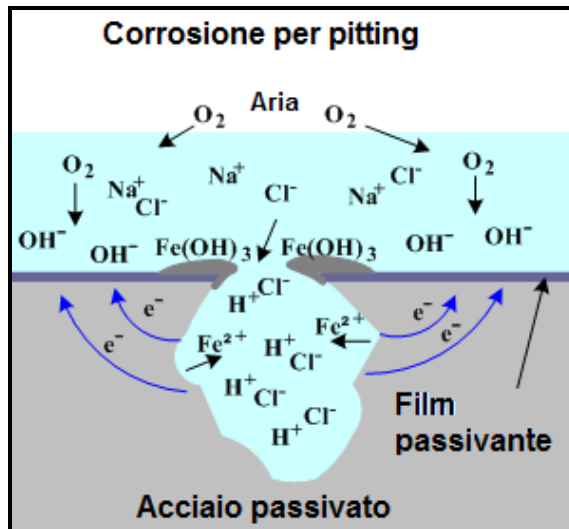
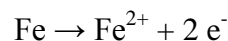
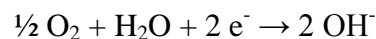


Figura 2.3: schema del meccanismo di corrosione per pitting.^[15]

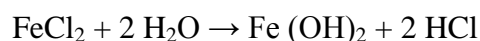
Come possiamo vedere dalla figura, appena formato il primo solco a causa degli ioni cloruro depositati, abbiamo uno sviluppo autocatalitico. La reazione anodica che procede dentro il solco è:



Questa reazione prevede la dissoluzione del ferro della lega. Gli elettroni prodotti dalla semi-reazione anodica, vengono scaricati nella semi-reazione catodica, secondo questo meccanismo:



La conseguenza di questa reazione redox è che gli elettroliti dentro il foro tendono ad avere carica positiva, attraggono gli ioni cloruro con carica negativa che penetrano ed acidificano localmente la lega secondo la reazione:



In questo modo il pH dentro il foro passa circa 6, che è quello delle precipitazioni atmosferiche, ad un pH di circa 2-3, accelerando ulteriormente il processo di corrosione.

[16][17]

2.4 Meccanismo di corrosione del *Cor-Ten*

L'acciaio *Cor-Ten* ha un comportamento notevolmente differente rispetto a quello di un acciaio al carbonio nei confronti dell'azione corrosiva. Infatti, in quest'ultimo, il film superficiale formato risulta poroso e non compatto quindi non idoneo a proteggere il metallo sottostante, come accade al contrario nel caso del *Cor-Ten*. Tuttavia la

formazione del film superficiale passivante avviene solo in presenza di particolari condizioni ambientali quali:

- esposizione atmosferica;
- alternanza di cicli di bagnamento-asciugamento;
- l'azione fotocatalitica della luce solare;
- assenza di ristagni e/o contatti permanenti con acqua.

In assenza di queste condizioni, il film protettivo non si forma e l'acciaio *Cor-Ten* si comporta come un comune acciaio al carbonio.

E' importante esporre in atmosfera il *Cor-Ten* senza vernici o cere protettive perché tali prodotti impediscono la formazione dello strato protettivo. Anche gli ioni cloruro, presenti soprattutto nelle aree costiere, hanno la tendenza ad impedire la formazione del film passivante.

Il tipo di corrosione che colpisce l'acciaio *Cor-Ten*, ovvero la corrosione che forma lo strato protettivo superficiale, è del tipo generalizzata in quanto colpisce in maniera uniforme tutta la superficie metallica; in questo tipo di corrosione, le aree anodiche e catodiche si scambiano in continuazione a causa della piccola differenza di potenziale elettrochimico di riduzione.^[3]

Sebbene acciai al carbonio e *Cor-Ten* presentino una diversa composizione chimica, la loro interazione con l'ambiente, specie in atmosfere corrosive, evidenzia svariate somiglianze. Ciò che varia maggiormente, anche da un punto di vista visivo, è il grado di corrosione e la morfologia superficiale, ma gran parte dei sottoprodotti di corrosione che vengono a formarsi e le specie reattive in atmosfera, sono del tutto simili. Da studi effettuati dal gruppo di Garcia et al. sui prodotti di corrosione, sono emersi circa venti diversi composti che vanno a costituire la ruggine che si forma in superficie, ma i composti ritrovabili in maggiore quantità sono Lepidocrocite [γ -FeO(OH)] e Goethite [α -FeO(OH)].

Lo strato di ruggine che si crea nel ferro e nei comuni acciai al carbonio costituisce uno strato poroso e poco aderente, caratterizzato da una regione interna più densa di FeOOH amorfo e Magnetite cristallina [Fe₃O₄] e una regione esterna cristallina costituita da Goethite, Lepidocrocite e Maghemite [γ -Fe₂O₃]. Inoltre, la formazione di crepe nella superficie è molto frequente soprattutto nelle zone ultraperiferiche; i pori di questa ruggine hanno diametro di alcuni nanometri fino a 15nm.

Al contrario, il film di ruggine protettivo che si crea sugli acciai HSLA è contraddistinto da una struttura composta da due strati sovrapposti, come dimostrato da diversi studi al riguardo.^{[18][19][20][21]} Lo strato più interno risulta molto compatto ed aderente al metallo massivo ed è formato principalmente da Goethite, mentre la fase esterna, formata principalmente da Lepidocrocite, si presenta molto meno compatta e poco aderente. Come mostra la figura 2.4, che riassume la formazione e la struttura della patina dell'acciaio *Cor-Ten*, nella prima fase del processo corrosivo si forma la Lepidocrocite. La fase successiva è la fase meta-stabile; sostanze amorfe, spesso metalli ossi-idrossidi, si formano tra la superficie del metallo non corrosa e la Lepidocrocite; in questa fase, pare che metalli come il cromo, il fosforo e il rame giochino un ruolo fondamentale favorendo l'uniformità della patina protettiva. Nell'ultima fase, lo strato amorfo di ossi-idrossidi, dopo un periodo di esposizione sufficientemente lungo, viene sostituito dalla Goethite, che conferisce alla patina formata la stabilità elettrochimica e termodinamica, teoria confermata anche dagli studi scientifici di T. Kamimura et al.^[21] Secondo tale teoria, il rapporto stesso tra Lepidocrocite e Goethite (G/L) è considerato un indicatore di quanto sia stabile la patina; alla luce di questo, un elevato rapporto G/L, rende più protettiva la patina e ne diminuisce la velocità di corrosione. Questa evidenza è vera per un'esposizione in ambiente rurale e industriale; per altri ambienti di esposizione (ad esempio in un ambiente marino), il rapporto G/L risulta basso perché al posto della Goethite si forma soprattutto Akaganeite [β -FeO(OH)] e Magnetite.

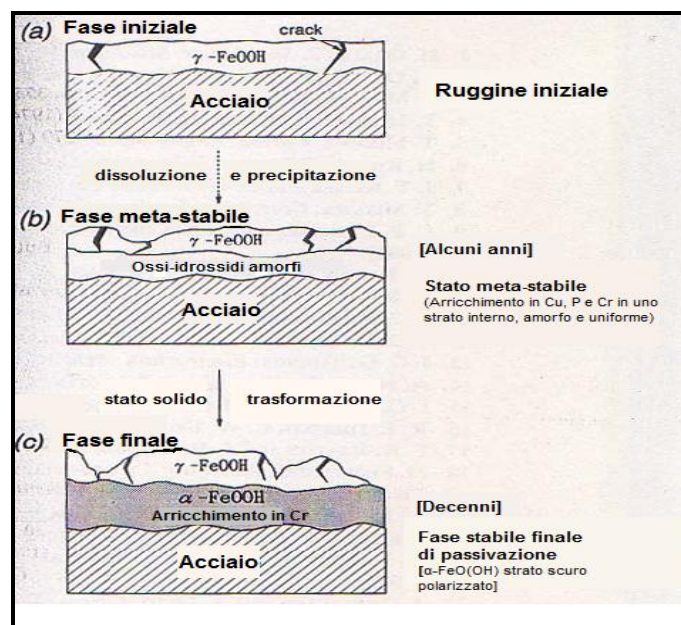


Figura 2.4: schema del meccanismo di formazione della patina protettiva nel *Cor-Ten*.^[22]

In ogni passaggio è possibile mettere in evidenza importanti cambiamenti nello strato di ruggine ma ciò che varia è soprattutto:

- lo stato di ossidazione del ferro;
- la conducibilità in γ -FeOOH ovvero nella Lepidocrocite;
- il trasporto di ossigeno attraverso i pori fino al sito della reazione catodica.

È possibile dunque dedurre che le proprietà protettive peculiari degli acciai *Cor-Ten* possano essere conferite dallo strato interno, la cui formazione è favorita da cicli dry-wet-dry. Se la patina superficiale venisse rimossa, l'acciaio si ossiderebbe nuovamente per ricostruire lo strato protettivo, autorigenerandosi ed assicurando in questo modo una protezione continua e duratura nel tempo.

Nel processo di corrosione, la presenza di rame è fondamentale in un acciaio *Cor-Ten* in quanto influenza soprattutto il passaggio di essiccazione del film liquido, ritardando la dissoluzione anodica del ferro e riducendo la conducibilità dello strato di ruggine, limitando così il passaggio di elettroni verso il sito in cui avviene la reazione catodica.^[23]

Il rame però influisce anche in altri modi sul *Cor-Ten*: per esempio se nel film acquoso sopra il metallo sono presenti ioni Cu^{2+} , questi possono ossidare il ferro da Fe^{+2} a Fe^{+3} , favorendo la formazione di composti ferritici ancora più protettivi. Il rame inoltre offre la possibilità di formare piccole quantità di idrosolfati insolubili quali ad esempio $\text{Cu}^4(\text{SO}^4)(\text{OH})^6$ o $\text{Cu}^3(\text{SO}^4)(\text{OH})^4$; questi idrosolfati possono poi precipitare nei pori dello strato di passivazione potenziandone così l'effetto barriera.^[24] È stato osservato inoltre che anche il nichel, come il rame, può formare basse quantità di ossi-idrossidi protettivi in grado di favorire l'effetto barriera.^[5]

Anche il cromo, il fosforo e il rame stesso possono agire promuovendo l'uniformità della patina protettiva in quanto sono stati ritrovati nello strato interno vicino al substrato. In particolare il cromo sembra svolgere un ruolo fondamentale. In uno studio condotto dal gruppo di Misawa,^[18] è stato dimostrato che durante l'ultimo stadio di formazione dei prodotti di corrosione, il cromo può sostituire il ferro nello strato più interno di Goethite, formando uno strato di α -(Fe_{1-x}Cr_x)OOH estremamente compatto, con spessore di qualche nanometro, responsabile dell'elevata durevolezza del *Cor-Ten* nel tempo.

2.5 Struttura della patina protettiva

La corrosione del *Cor-Ten* porta alla formazione di due tipi differenti di ruggine:

- NAR = Non adherent Rust
- Ar = Adherent Rust

La NAR è quel tipo di ruggine che viene lisciviata dall'acciaio in modo naturale e che perciò finisce nell'ambiente.

La AR è quel tipo di ruggine che rimane aderente all'acciaio. La AR può essere a sua volta suddivisa in ulteriori due parti:

- Hit Rust è la ruggine che si stacca con leggeri colpi di martelletto;
- Scraped Rust è la ruggine che si stacca dall'acciaio con il raschiamento di una spatola.^[25]

Non vi sono dati concordanti sulle fasi che compongono le polveri. Studi svolti in precedenza sui campioni di *Cor-Ten* da Bernardi et al presso i Laboratori di Chimica Industriale di Bologna, mostrano sia per la NAR che per la AR le stesse fase riassunte in tabella 2.1.

Fasi presenti nella NAR e AR				
Lepidocrocite	Goethite	Akaganeite	Ematite [α -Fe ₂ O ₃]	Magnetite

Tabella 2.1: risultati delle fasi presenti nella NAR e AR da Bernardi et al.

Mentre studi effettuati sui medesimi acciai da Garcia et al., hanno riscontrato le fasi riassunte in tabella 2.2.^{[25][26]}

Fasi presenti nella NAR			
Lepidocrocite	Goethite	Akaganeite	Ematite
Fasi presenti nella AR			
Lepidocrocite	Goethite	Akaganeite	Spinel phase (Magnetite/Maghemite)

Tabella 2.2: risultati delle fasi presenti nella NAR e AR da Garcia et al.

Entrambi gli studi sono concordi con il fatto che la NAR è solo una parte minoritaria della ruggine totale (circa il 13%), mentre la restante parte è formata dalla AR.

Capitolo 3. Atmosfera e corrosione

La corrosione atmosferica è uno dei problemi più diffusi; la reazione elettrochimica tra ossigeno e metallo a basse temperature, avviene solamente in presenza di acqua, che funge da elettrolita. Questa può interagire e legarsi, specie nella sua forma dissociata, con la superficie metallica; le analisi delle superfici metalliche hanno evidenziato che all'aumentare delle imperfezioni della superficie stessa, l'acqua tende a legarsi nella forma dissociata; i gruppi ossidrilici così legati, fungono da recettori per l'assorbimento di ulteriore vapore acqueo, aumentando di fatto il velo di umidità. L'acqua assorbita, questa volta tendenzialmente nella forma associata, aumenta gli strati molecolari di umidità, sempre meno ordinati al crescere della distanza dal reticolo metallico. In questa situazione, gli inquinanti ed i contaminanti dispersi in atmosfera, possono a loro volta interagire con il velo d'acqua formato e accelerare la corrosione.^[27]

Come abbiamo visto precedentemente, il *Cor-Ten* esposto in atmosfera subisce un processo di corrosione ad umido a seguito della formazione di un sottile strato di condensa sulla superficie; lo spessore di questa condensa, invece può variare a seconda della rugosità della superficie della lega e dalla contaminazione ambientale.

Le proprietà chimico-fisiche dello strato di condensa influenzano anche la corrosione della lega; tali fattori dipendono soprattutto dalla:

- Temperatura
- Umidità relativa
- Permanenza sulla superficie metallica del film liquido
- Composizione dell'atmosfera

3.1 Temperatura, umidità relativa e Time of Wetness (TOW)

Come abbiamo visto nel capitolo precedente, il tipo di corrosione che trattiamo in questo lavoro di tesi, è la corrosione ad umido. Di conseguenza, la corrosione ha inizio solo quando la superficie metallica è bagnata; esiste perciò un "tempo di bagnato" conosciuto come "Time of Wetness" (TOW) e le variabili che entrano in gioco per la sua valutazione sono temperatura e umidità relativa.

La temperatura influenza in diversi modi il processo corrosivo; da una parte può portare all'aumento della cinetica delle reazioni elettrochimiche, ma dall'altro lato contribuisce anche all'evaporazione dello strato di umidità sulla superficie della lega metallica.

Inoltre, con l'aumentare della temperatura, si diminuisce anche la solubilità dell'ossigeno e di altri gas nell'acqua, con la possibilità di produrre cambiamenti delle proprietà protettive dello strato di corrosione. Quando siamo al di sotto dei 0°C, l'acqua solidifica, perdendo tutte le proprietà di elettrolita e arrestando di fatto la corrosione; in particolari condizioni però, come in atmosfere contaminate o all'interno di pori della superficie metallica, la corrosione può continuare anche a temperature al di sotto degli 0°C.

Oltre all'influenza della temperatura, come detto precedentemente, la velocità di corrosione aumenta all'aumentare dell'umidità relativa. In particolare questo aumento è molto marcato per valori superiori di una certa soglia, detta umidità critica (figura 3.1).

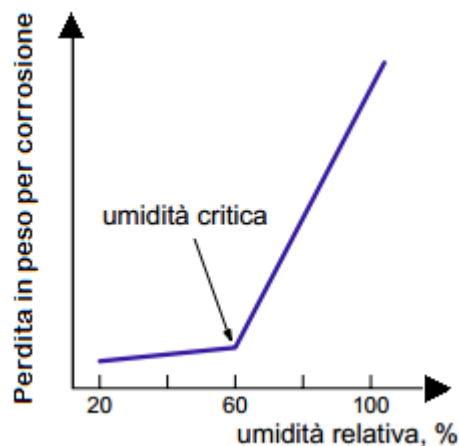


Figura 3.1: andamento della perdita di peso per corrosione in funzione dell'umidità relativa.^[28]

Il valore di umidità critica varia a seconda della lega metallica, della natura e composizione dei prodotti di corrosione ed è influenzata dai contaminanti presenti sulla superficie.^[28]

Il TOW si può definire come il tempo durante il quale la superficie rimane esposta a determinate condizioni atmosferiche che permettano la formazione di un sottile strato di condensa. Per una stima su base statistica, applicabile su un periodo sufficientemente lungo (tipicamente nell'arco di un anno), si può determinare il TOW come la frazione del tempo di esposizione in cui l'umidità relativa risulta essere al di sopra di un valore soglia. Tale valore è dalla norma ISO 9223 all' 80% con la temperatura è al di sopra degli 0°C, condizione necessaria perché avvenga la corrosione ad umido. Questo

parametro è molto importante perché in prima approssimazione esiste una relazione di proporzionalità diretta tra il TOW e l'entità della corrosione.^[28]

La seguente tabella definisce le classi climatiche di TOW in base alla norma ISO 9223.^[29] Questa norma classifica la corrosività dei vari ambienti di esposizione tramite misure basate sul tempo, umidità e inquinanti.

TIME OF WETNESS		CLASSE	ESEMPIO
ore / anno	%		
$\tau \leq 10$	$\tau \leq 0,1$	τ_1	Microclimi interni con clima controllato.
$10 < \tau \leq 250$	$0,1 < \tau \leq 3$	τ_2	Microclima interno senza controllo climatico con esclusione di situazione non condizionante in climi umidi.
$250 < \tau \leq 2500$	$3 < \tau \leq 30$	τ_3	Atmosfere esterne di climi freddi e secchi e parte dei climi temperati: zone schermate correttamente ventilate in climi temperati.
$2500 < \tau \leq 5500$	$30 < \tau \leq 60$	τ_4	Atmosfere esterne in tutti i climi (tranne per le zone fredde e secche): zone schermate ventilate in condizioni umide e zone non ventilate in climi temperati.
$5500 < \tau$	$60 < \tau$	τ_5	Parte dei climi umidi, zone schermate non ventilate in condizioni umide.
NOTA1 L'unità di misura del TOW è h/year. NOTA2 Atmosfere marine riparate, dove si depositano cloruri, possono presentare un aumento considerevole di umidità a causa della presenza di sali igroscopici.			

Tabella 3.1: classi climatiche di TOW secondo la norma ISO 9223.

Generalmente abbiamo valori di TOW molto elevati durante i mesi invernali, quando l'umidità relativa è elevata, e bassi durante i mesi estivi.

3.2 Contaminanti atmosferici e corrosione

Per valutare l'impatto che hanno i contaminanti e gli inquinanti nei processi di corrosione, è necessario conoscere la composizione media dell'atmosfera.

costituente	formula chimica	peso molecolare	volume % in aria secca	massa totale (grammi)
aria secca	-	28,96	100	5,119x 10²¹
azoto	N ₂	28,01	78,08	3,866x 10 ²¹
ossigeno	O ₂	32	20,948	1,185x 10 ²¹
argo	Ar	39,95	0,934	6,59x 10 ¹⁹
anidride carbonica	CO ₂	44	0,0315	2,45x 10 ¹⁸
neon	Ne	20,18	0,00118	6,48x 10 ¹⁶
elio	He	4	0,00054	3,71x 10 ¹⁵
metano	CH ₄	16,04	0,00015	4,3x 10 ¹⁵
idrogeno	H ₂	3,01	<0,0001	1,8x 10 ¹⁴
ossido nitroso	N ₂ O	44,01	<0,0001	2,3x 10 ¹⁵
monossido di carbonio	CO	28,01	<0,0001	5,9x 10 ¹⁴
ammoniaca	NH ₃	17,03	<0,0001	3x 10 ¹³
biossido di azoto	NO ₂	46	<0,0001	8,1x 10 ¹²
anidride solforosa	SO ₂	64,06	<0,0001	2,3x 10 ¹²
acido solfidrico	H ₂ S	34,08	<0,0001	12x 10 ¹²
ozono	O ₃	47,99	variabile	3,3x 10 ¹⁵
vapor acqueo	H₂O	18,01	variabile	0,017x 10²¹
atmosfera totale	-			5,136 x 10²¹

Tabella 3.2: composizione media dell'atmosfera.^[30]

L'atmosfera secca è costituita per il 78 % da N₂ e il 21 % di O₂ e lo 0,9% di Ar. Per il resto è costituita da una miscela complessa di gas in tracce che possono variare la loro concentrazione localmente anche di alcuni ordini di grandezza a seconda delle fonti contaminanti. Il vapor acqueo ha una composizione variabile in atmosfera; le sue percentuali possono andare dallo 0% (nelle regioni circumpolari e aride) al 6% (nelle zone caldo-umide) in volume ma si stima che la media globale sia dello 0,33%.

Le principali fonti contaminanti di origine naturale sono dovute a emissioni vulcaniche, emissioni di vegetali ed animali, emissioni da spray marino ed emissioni da erosioni e sospensioni delle polveri. I principali contaminanti di origine antropica sono invece i prodotti di combustione dei fossili e le emissioni industriali.

Oltre alle immissioni dirette di contaminanti in atmosfera possiamo anche trovare degli inquinanti secondari che si formano in atmosfera a causa delle reazioni chimiche e fotochimiche tra le sostanze presenti in essa. Inquinanti come il particolato fine invece, contengono inquinanti sia primari sia secondari nella stessa misura.^[31]

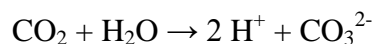
Di seguito viene presentata una lista dei principali inquinanti e contaminanti secondo la norma ISO 9223.

INQUINANTE	CONCENTRAZIONE/DEPOSIZIONE (VALORE MEDIO ANNUO)	SORGENTE
SO ₂	Zona rurale: 2 – 15 (µg/m ³) Zona urbana: 5 – 100 (µg/m ³) Zona industriale: 50 – 400 (µg/m ³)	Le principali fonti di SO ₂ sono il carbone, l'olio combustibile e le emissioni degli impianti industriali.
NO ₂	Zona rurale: 2 – 25 (µg/m ³) Zona urbana: 20 – 150 (µg/m ³)	Il traffico è la sorgente principale per le emissioni di NO ₂ .
HNO ₃	Zona rurale: 0,1 – 0,7 (µg/m ³) Zona urbana/industriale: 0,5 – 4 (µg/m ³)	HNO ₃ è correlata a NO ₂ . Alte concentrazioni di composti organici, di NO ₂ e di radiazioni UV ne aumentano la concentrazione.
O ₃	Normalmente: 20 – 90 (µg/m ³)	O ₃ si forma nell'atmosfera da interazioni tra luce, ossigeno e altri elementi. Le concentrazioni sono più elevate in atmosfere rurali inquinate e in aree urbane ad alto traffico.
H ₂ S	Normalmente: 1 – 5 (µg/m ³) Zone industriali e fattorie: 20 – 250 (µg/m ³)	Ci sono alcune fonti naturali, per esempio paludi e attività vulcaniche. Le industrie di legname, della carta e l'agricoltura ne aumentano la concentrazione.
Cl ₂	Normalmente: 0,1 (µg/m ³) Vicino qualche impianto industriale sale fino a 20 (µg/m ³)	La fonte principale di emissioni di cloro molecolare le industrie di legname e della carta.
Cl ⁻	Normalmente: 0,1 – 200 (µg/m ³) Dipende dalla zona geografica – in atmosfera marina 300 – 1500 (µg/m ³)	Le fonti principali sono i mari e i sali antighiaccio per le strade.
NH ₃	Normalmente basse concentrazioni: < 20 (µg/m ³) Vicino le sorgenti sale fino a 3000 (µg/m ³)	Fertilizzanti per la produzione agricola ed emissioni dell'industria alimentare.
Particolato – PM10	Zona rurale: 10 – 25 (µg/m ³) Zona urbana/industriale: 30 – 70 (µg/m ³)	Componenti in gran parte inerti ma in zone di denso traffico possono esserci componenti corrosivi.
Particolato – Depositi di polvere	Zona rurale: 450 – 1500 [mg/(m ² ·y)] Zona urbana/industriale: 1000 – 6000 [mg/(m ² ·y)]	Componenti in gran parte inerti ma in atmosfere urbane ed industriali possono esserci componenti corrosivi attivi come SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ e Cl ⁻ .
Fuliggine	Zona rurale: <5 [(mg/(m ² ·y)] Nelle zone urbana e industriali sale fino a 75 [mg/(m ² ·y)]	Il carbone e la legna sono la fonte principale ma gli scarichi delle automobili a diesel sono un'altra fonte importante.
NOTA Questa tabella presenta i limiti generali di concentrazione o deposizione degli inquinanti. I limiti reali sono diversi a seconda della zona del mondo in cui ci troviamo, del livello di industrializzazione e a seconda dell'applicazione delle misure per il contrasto dell'inquinamento.		

Tabella 3.3: tabella degli inquinanti secondo la norma ISO 9223.

Nella tabella non vengono menzionate le deposizioni acide umide, maggiormente note con il nome di piogge acide, nonostante meritino una considerazione particolare. Con il termine *piogge acide* si intende generalmente il processo di ricaduta dall'atmosfera al suolo di particelle, gas e precipitazioni con un pH acido; viene considerata acida una deposizione umida quando il suo pH è inferiore a 5. Se questa deposizione acida avviene sotto forma di precipitazioni (piogge, neve, nebbie, ecc) si parla di deposizione umida. In caso invece questa deposizione avvenga per effetto della sola forza di gravità, questa prende il nome di deposizione secca. Quest'ultima deposizione contribuisce per un 70% al totale delle deposizioni, mentre le deposizioni acide umide solo per un 30%.^{[12][32]}

Il problema delle piogge acide investe le leghe metalliche in quanto il pH delle acque meteoriche e delle condense, se non vi sono particolari inquinanti, è generalmente in equilibrio con l'anidride carbonica presente in atmosfera. Essa può essere sia di origine naturale che antropica, anche se i delicati equilibri atmosferici sono stati spostati proprio con l'aumento di anidride carbonica prodotta dai combustibili fossili di pari passo con la deforestazione. È una molecola relativamente inerte, ma tende ad acidificare l'acqua secondo questa reazione:



La reazione porta alla formazione di acido carbonico che non crea particolari problemi alle leghe metalliche però, la presenza di questo acido debole nelle acque di piovane, acidifica il pH tra valori compresi tra i 5 e i 6,5; è considerato come pH naturale il valore di 5,6. Al di sotto di tale soglia, si aumentano sensibilmente i processi di corrosione ad umido in quanto si accresce la solubilità dei prodotti di corrosione presenti nella lega stessa.

Di seguito sono indicati gli inquinanti presenti in atmosfera che più influiscono sulla corrosione.^{[33][34]}

3.2.1 Particolato

Anche se la norma ISO 9223 pone delle distinzioni sui vari tipi di particolato, da un punto di vista strettamente legato alla corrosione dei metalli, non vi sono particolari differenze perciò in questo lavoro di tesi l'argomento viene affrontato senza distinzioni.

Di conseguenza si può affermare che il particolato proviene soprattutto da:

- polveri inorganiche sollevate dal suolo da agenti atmosferici, ad esempio sabbie silicee;
- particelle organiche di origine vegetale, microrganismi e altre sostanze vegetali;
- residui di combustione e ceneri provenienti da impianti industriali, impianti di riscaldamento domestico e veicoli.

Il particolato è formato da particelle sia solide che liquide disperse in atmosfera, con diametri che vanno da pochi nanometri fino a 100 micron e possono avere carattere acido o alcalino; ad oggi esso è considerato come l'inquinante di maggiore impatto soprattutto nelle aree urbane.

Il problema dovuto alle particelle solide, presenti soprattutto in ambienti urbani, è che, depositandosi sulle superfici metalliche, accelerano i fenomeni di corrosione.

Possono avere un ruolo attivo come nel caso del cloruro di sodio o del solfato d'ammonio, in quanto vengono disciolti nel film acquoso formando sali solubili di facile dilavamento.

Possono anche agire in modo indiretto favorendo l'assorbimento di gas dall'atmosfera come SO_2 , che sono a loro volta responsabili di fenomeni corrosivi, specie particelle solide come le polveri di carbone.

Il particolato, quando agglomera altri metalli, può dare anche una corrosione per contatto galvanico.

3.2.2 Cloruri e spray marino

La spuma ondosa ricopre costantemente circa il 2% della superficie oceanica: l'azione del vento genera numerose bolle che si formano e collassano con un rapporto maggiore di 10^6 eventi al metro quadrato al secondo, generando gocce di diverse dimensioni. Le maggiori ricadono nell'oceano mentre le più piccole sono trasportate in atmosfera dove l'acqua evapora rapidamente lasciando un aerosol solido avente matrice chimica analoga al sale marino. Il rapporto rispetto a sodio e cloro dei principali ioni presenti nell'acqua è riportato nella seguente tabella.

	X/Na		X/Cl	
	eq/eq	g/g	eq/eq	g/g
Na	1	1	0,858	0,556
Cl	1,166	1,795	1	1
S	0,120	0,250	0,103	0,139
K	0,021	0,036	0,018	0,021
Mg	0,228	0,120	0,195	0,067
Ca	0,043	0,038	0,037	0,021

Tabella 3.4: rapporto rispetto a sodio e cloro dei principali ioni presenti nell'acqua di mare.

La composizione chimica dello spray marino può tuttavia riflettere alcune anomalie rispetto al bulk oceanico. Ciò è dovuto al fatto che lo spray si forma sulla superficie marina dove la presenza di tensioattivi facilita l'accumulo sia di sostanze organiche che di ioni metallici.

L'arricchimento dello spray marino di un determinato elemento X è espresso tramite il "Chemical Concentration Factor" (CCF) definito come:

$$CCF = (C_x / C_{Na})_{aerosol} / (C_x / C_{Na})_{mare}$$

Sono stati osservati CCF maggiori di 100 per elementi di origine antropogenica quali piombo, mercurio, cadmio e alcune specie organiche.^[35]

In base a quanto scritto, la sorgente principale degli ioni cloruro sono i mari e gli oceani perciò è possibile ritrovare questo aerosol ricco di cloruro di sodio soprattutto nelle aree costiere e in condizioni atmosferiche favorevoli. Il tenore di spray marino, e conseguentemente la concentrazione di ioni cloruro, diminuisce notevolmente non appena ci si allontana dalle coste (figura 3.2).

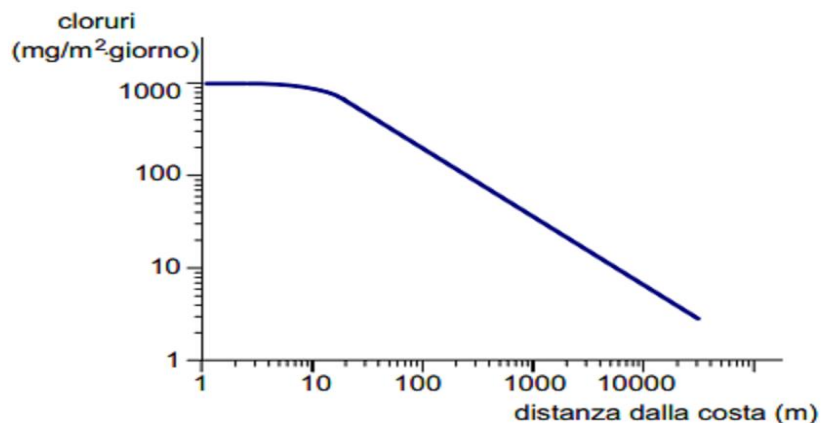


Figura 3.2: diminuzione della concentrazione di ioni cloruro in rapporto alla distanza dal mare.^[28]

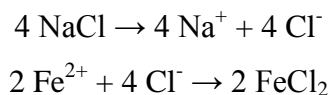
Oltre alla distanza dalla costa i fattori che entrano in gioco al fine di determinare un'azione corrosiva da parte dello spray marino sui metalli sono:

- la velocità e la direzione del vento;
- l'orientamento delle superfici rispetto al vento;
- l'altezza di tali superfici rispetto al suolo.

È possibile che vi sia un'alta percentuale di ioni cloruro anche nelle regioni lontane dalle coste, specie nei paesi freddi quando si utilizza cloruro di sodio come metodo antigelo per le strade.

Essendo un sale igroscopico, il cloruro di sodio accelera i processi di corrosione atmosferica degli acciai in quanto aumenta sia la dimensione dello strato di condensa che il TOW. Inoltre, essendo un sale molto solubile, viene aumentata anche la concentrazione di ioni cloruro che distruggono o indeboliscono la patina protettiva degli acciai, promuovendo di fatto una corrosione localizzata (pitting).

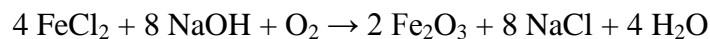
Infatti gli ioni ferrosi che si diffondono dalla zona anodica, reagiscono più facilmente con gli ioni cloruro derivanti dalla dissociazione del cloruro di sodio, formando cloruro ferroso secondo questa reazione:



Allo stesso modo, gli ioni sodio reagiscono con gli ioni ossidrili nella zona catodica, formando idrossido di sodio, secondo questa reazione:



Infine la reazione tra cloruro ferroso, idrossido di sodio e ossigeno, forma l'ossido ferrico secondo la seguente reazione:



Il processo di corrosione tramite cloruro di sodio porta ad una duplice conseguenza: l'idrossido di sodio e il cloruro ferrico, sono molto solubili, diffondono perciò in tutta la superficie bagnata. Essi perciò depositano la ruggine formata sulla lega, ma essa risulta labile e spugnosa, non riuscendo in questo modo a passivare il metallo. L'altra conseguenza, è che appena viene formata nuova ruggine, viene formato nuovamente il cloruro di sodio, in modo da continuare il processo di corrosione.^[36]

La norma ISO 9223 classifica i diversi ambienti a seconda della velocità di deposizione dello ione cloruro (tabella 3.5).

VELOCITA' DI DEPOSIZIONE DI Cl ⁻ mg / (m ² · giorno)	CLASSE
$S_d \leq 3$	S ₀
$3 < S_d \leq 60$	S ₁
$60 < S_d \leq 300$	S ₂
$300 < S_d \leq 1500$	S ₃
NOTA1 Il metodo per la determinazione dello ione Cl ⁻ è specificato nella norma ISO 9225. NOTA2 Ai fini di questa rappresentazione, la velocità di deposizione dello ione cloruro è espressa come media su base annuale, i risultati a breve raggio temporale danno infatti risultati molto variabili in quanto dipendono dalle condizioni atmosferiche. NOTA3 Condizioni estreme, ad esempio superfici esposte direttamente sul mare, non fanno parte di questa classificazione.	

Tabella 3.5: inquinanti salini dell'aria, rappresentati dalla deposizione dello ione cloruro.

3.2.3 Ossidi di zolfo

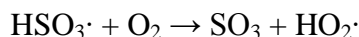
Sono generalmente indicati sotto la sigla SO_x e sono costituiti da SO₂ e SO₃.

Tra gli inquinanti presenti in atmosfera, sono da ritenersi tra i più pericolosi per la corrosione dei metalli. Gli SO_x hanno la capacità di ridurre il valore di umidità relativa critica, favorendo la condensazione dell'acqua e accelerano tutti i processi di corrosione degli acciai. Queste molecole hanno un'origine antropica, derivanti soprattutto dai gas dei combustibili fossili nei quali lo zolfo è presente come impurezza. Per questo motivo sono presenti soprattutto nelle aree urbane ed industriali. All'emissione la percentuale di anidride solforica (SO₃) è molto bassa, con valori che vanno dall'1 al 5%, rispetto all'anidride solforosa (SO₂). SO₂ ossida lentamente in SO₃ e di conseguenza il suo tempo in atmosfera è relativamente breve, e va da poche ore fino ad un massimo di 7 giorni. Avendo un tempo di vita relativamente breve, esso può venire trasportato dagli agenti atmosferici poco lontano dai luoghi dove è prodotto, potendo così essere neutralizzato da molecole basiche come l'ammoniaca, formando prodotti di complessazione.

La sua reazione più comune in fase gassosa è la seguente:



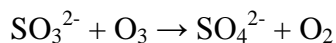
Questo prodotto radicalico reagisce facilmente con O₂ presente nell'aria, ossidando lo zolfo a +6, secondo la seguente reazione:



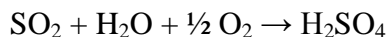
La presenza di acqua, trasforma SO₃ in acido solforico:



L'anidride solforosa, essendo molto solubile, reagisce facilmente anche in fase eterogenea con acqua formando lo ione solfito che viene subito ossidato in soluzione acquosa, con un ossidante come l'ozono:



L'SO₂ può venire ossidato anche sul particolato umido o nelle gocce di vapore acqueo:



Gli ossidi di zolfo, assieme agli ossidi di azoto, sono i principali responsabili delle piogge acide e delle deposizioni secche. Sono sufficienti tenori di anidride solforosa di circa 100 µg/m³, per accelerare drasticamente la velocità di corrosione degli acciai al carbonio e deteriorare in modo significativo i rivestimenti protettivi come pitture e zincature. Non è difficile però trovare queste concentrazioni nelle zone urbane e industriali, nonostante negli ultimi decenni la presenza di zolfo nei combustibili fossili sia molto diminuita per via dei processi di desolforazione delle raffinerie, migliorando di conseguenza anche la qualità dell'aria.^{[27][33]}

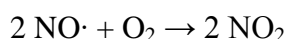
La pericolosità che rivestono gli inquinanti a base di zolfo, è sottolineata anche dalla classificazione speciale data a queste sostanze dalla norma ISO 9223 rappresentata da SO₂.

VELOCITA' DI DEPOSIZIONE DI SO ₂ mg / (m ² · giorno)	CONCENTRAZIONE DI SO ₂ µg / m ³	CLASSE
P _d ≤ 4	P _c ≤ 5	P ₀ = Atmosfera rurale
4 < P _d ≤ 24	5 < P _c ≤ 30	P ₁ = Atmosfera urbana
24 < P _d ≤ 80	30 < P _c ≤ 90	P ₂ = Atmosfera industriale
80 < P _d ≤ 200	90 < P _c ≤ 250	P ₃ = Atmosfera industriale altamente inquinata
NOTA1 I metodi di determinazione dell'SO ₂ sono spiegati nella norma ISO 9225. NOTA2 Il fattore di conversione, è basato sulla misurazione della velocità di deposizione su una superficie alcalina e corrisponde circa a P _d = 0,8 P _c .		

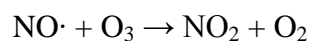
Tabella 3.6: raggruppamenti da sostanze inquinanti contenenti zolfo e valutate in base a SO₂ secondo la norma ISO 9223.

3.2.4 Ossidi di azoto

Sono generalmente indicati con la sigla NO_x e sono rappresentati principalmente NO· e NO₂. Sono prodotti di origine antropica e derivano dalla reazione tra l'azoto e l'ossigeno dell'aria a temperature maggiori di 1200°C. Il prodotto principale è NO ma reagisce in parte con l'ossigeno dell'atmosfera secondo questa reazione:^[37]



Un'altra importante reazione di ossidazione di NO·, avviene in presenza di ozono, presente in quantità abbastanza elevate nelle giornate più calde e con maggior irraggiamento, secondo questa reazione:



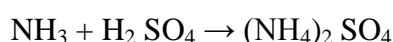
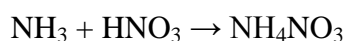
Attraverso varie reazioni fotochimiche, gli ossidi di azoto formano l'acido nitrico che possiamo ritrovare sia nelle deposizioni secche che in quelle umide. Assieme all'acido solforico, è il principale responsabile delle deposizioni acide umide.

3.2.5 Altri agenti corrosivi minori

Ammoniaca

L'ammoniaca può avere un'origine antropica e un'origine naturale. L'origine antropica deriva soprattutto dallo sfruttamento intensivo dei terreni tramite uso di fertilizzanti, dalla lavorazione del carbone e dal trattamento dei liquami. L'origine naturale è collegata soprattutto dalle deiezioni degli animali.

L'ammoniaca è l'unica base presente a livelli significativi in atmosfera, ha una buona solubilità in acqua e assieme al calcio e al magnesio, neutralizza i composti acidi presenti in atmosfera, formando però dei sali corrosivi secondo le seguenti reazioni:

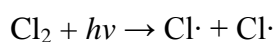


Inoltre, aumentando la concentrazione in soluzione di ioni idrossido, l'ammoniaca può anche accelerare processi di corrosione alcalini.

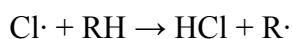
Cloro

Il cloro molecolare è solamente di origine antropica e deriva essenzialmente da alcuni processi industriali.

Il cloro in atmosfera reagisce tramite i raggi ultravioletti della radiazione solare, tramite un processo di fotolisi:



In questo modo, il cloro radicalico, reagisce facilmente con composti organici portando alla formazione di acido cloridrico, secondo il seguente schema di reazione:



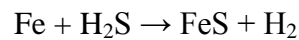
In questo modo il problema della corrosione è causato dalla presenza di acido cloridrico, con tutta una serie di aspetti già chiariti nei capitoli precedenti.

Acido solfidrico

L'acido solfidrico può avere sia un'origine naturale che antropica. La fonte naturale deriva essenzialmente dalla decomposizione di batteri contenenti zolfo e dall'attività vulcanica, mentre la fonte antropica deriva da alcuni processi industriali.

L'acido solforico non risulta essere particolarmente pericoloso per quel che riguarda la corrosione generalizzata, anche se i metalli più sensibili alla sua presenza sono il rame e il ferro presenti con percentuali abbondanti nella lega di *Cor-Ten*.

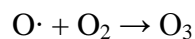
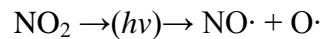
Il prodotto principale di corrosione che provoca questo acido è il solfuro di ferro, secondo il seguente meccanismo di reazione:



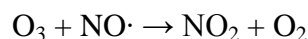
Il solfuro di ferro è insolubile e forma uno strato debolmente aderente alla superficie della lega.^{[38][39]}

Ozono

L'ozono viene considerato un inquinante secondario e perciò non ha un'origine antropica o naturale in senso stretto. Esso si forma in una zona ben precisa dell'atmosfera terrestre, chiamata "ozonosfera", che si trova tra la troposfera e la stratosfera. Purtroppo nelle giornate con forte irraggiamento, questo inquinante si forma anche in troposfera secondo il seguente schema di reazione.



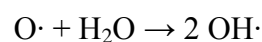
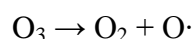
L'ozono però tende a reagire velocemente con il monossido di azoto formato in precedenza secondo questo schema di reazione.



Si stabilisce un equilibrio tra queste tre reazioni molto rapide.

In condizioni di forte irraggiamento, poca ventilazione e alte concentrazioni di VOC e NO_x questo ciclo fotostazionario viene alterato, dando origine allo smog fotochimico costituito per la maggiore parte da O_3 .

L'ozono produce in atmosfera radicali $\text{OH}\cdot$ secondo le seguenti reazioni:



Il radicale ossidrile, ma in generale tutti i radicali, sono molto reattivi ed hanno un ruolo attivo nei processi di corrosione; inoltre possono promuovere la formazione di diversi

composti, tra i quali NO_x e SO₂ che, come precedentemente visto, sono molto corrosivi.^[27]

3.3 CLASSIFICAZIONE DEGLI AMBIENTI

La norma di riferimento ISO 9223 permette di suddividere gli ambienti di esposizione dei metalli in diverse classi. I parametri presi in considerazione sono riassunti nella seguente tabella 3.7.

SIMBOLO	DESCRIZIONE	INTERVALLO	UNITA' DI MISURA
T	Temperatura	Da -17,1 a 28,7	°C
RH	Umidità relativa	Da 34 a 93	%
P _d	Deposizione di SO ₂	Da 0,7 a 150,4	mg / (m ² · giorno)
S _d	Deposizione di Cl ⁻	Da 0,4 a 760,5	mg / (m ² · giorno)

NOTA Tutti i parametri sono espressi come media annuale

Tabella 3.7: parametri presi in considerazione per definire la classe ambientale.

Sulla base di questi parametri è possibile suddividere gli ambienti in diverse classi di corrosività come riportato in tabella 3.8.

CATEGORIA	CORROSIVITA'	VELOCITA' DI CORROSIONE DELL'ACCIAIO AL CARBONIO DEL PRIMO ANNO DI ESPOSIZIONE (r _{corr})	
C1	Molto bassa	r _{corr} ≤ 10 r _{corr} ≤ 1,3	g / (m ² · anno) μg / anno
C2	Bassa	10 < r _{corr} ≤ 200 1,3 < r _{corr} ≤ 25	g / (m ² · anno) μg / anno
C3	Media	200 < r _{corr} ≤ 400 25 < r _{corr} ≤ 50	g / (m ² · anno) μg / anno
C4	Alta	400 < r _{corr} ≤ 650 50 < r _{corr} ≤ 80	g / (m ² · anno) μg / anno
C5	Molto alta	650 < r _{corr} ≤ 1500 80 < r _{corr} ≤ 200	g / (m ² · anno) μg / anno
CX	Estrema	1500 < r _{corr} ≤ 5500 200 < r _{corr} ≤ 700	g / (m ² · anno) μg / anno

Tabella 3.8: categoria di corrosività per le diverse atmosfere.

Per una valutazione più precisa della classe di appartenenza di una certa atmosfera, la norma pone alcune distinzioni tra superfici metalliche esposte in ambienti interni od esterni; questi ultimi sono poi ulteriormente suddivisi tra superfici riparate (Sheltered) oppure esposte direttamente alle precipitazioni (UnSheltered).

Sulla base dei valori riportati nella norma ISO 9223, considerando tutti i parametri presi in considerazione, possiamo classificare i diversi tipi di atmosfera dal punto di vista della loro corrosività. Essi vengono suddivisi in:

- Atmosfere rurali: è un ambiente praticamente privo di inquinamento naturale ed antropico e lontano dal mare. Possono essere aree agricole e piccoli centri urbani senza contaminazione di agenti corrosivi, quali anidride solforosa, cloruri, fertilizzanti e pesticidi. La concentrazione di SO_2 è inferiore ai $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e la deposizione di NaCl è inferiore a $3 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{giorno})$.
- Atmosfere urbane: è un ambiente di zone residenziali e commerciali, con elevata densità di popolazione ma senza insediamenti industriali. È caratterizzata da un inquinamento leggero o moderato, dovuto soprattutto al traffico, al riscaldamento domestico e alle industrie leggere. La concentrazione di SO_2 può andare dai 5 ai $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Atmosfere marine: sono tutte le aree costiere o anche interne ma influenzate dal mare; la loro contaminazione è derivante soprattutto da cloruri. La deposizione di NaCl è molto variabile e può essere compresa tra i 5 e i $500 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{giorno})$ ma luoghi molto vicini alla costa può superare anche i $1500 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{giorno})$.
- Atmosfera industriale: è un ambiente dove è presente inquinamento antropico, dovuto soprattutto dagli scarichi di industrie pesanti come le industrie chimiche e metallurgiche. In queste aree è presente solitamente una forte contaminazione di agenti corrosivi. La concentrazione di SO_2 può superare i $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Atmosfere marine-industriali: sono aree in prossimità della costa e caratterizzate da insediamenti industriali. In queste zone vi è una forte contaminazione di inquinanti di origine antropica e di cloruri.^[33]

L'importanza di capire in quale atmosfera ci troviamo, è necessaria per capire il grado di corrosione che può avere una lega metallica in un certo lasso di tempo. Mediamente, ogni lega metallica segue una corrosione paragonabile al seguente diagramma a seconda dell'ambiente in cui ci troviamo.

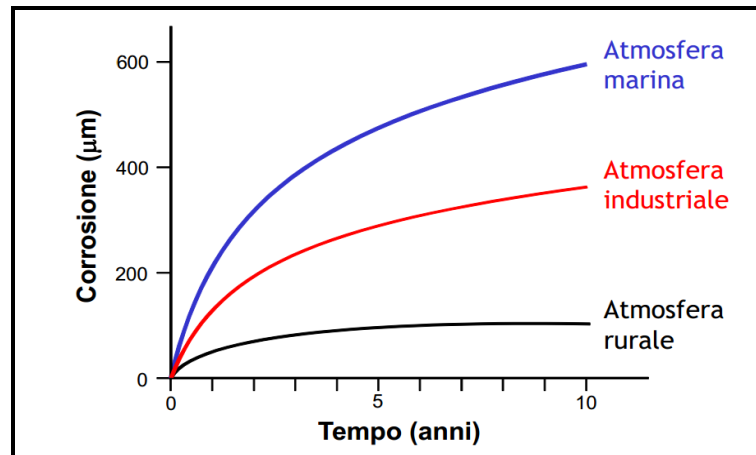


Figura 3.3: grado di corrosione tra diversi tipi di atmosfera nell'arco di 10 anni.^[40]

Come mostra la figura 3.3, la corrosione per un acciaio al carbonio aumenta a dismisura passando da un'atmosfera marina ad una rurale; inoltre, mentre in un'atmosfera rurale la corrosione dopo qualche anno si stabilizza, in un'atmosfera di tipo marino, essa continua senza mai arrestarsi.

Possiamo fare un confronto tra la corrosione di un acciaio comune al carbonio e un acciaio *Cor-Ten* in ambiente industriale.

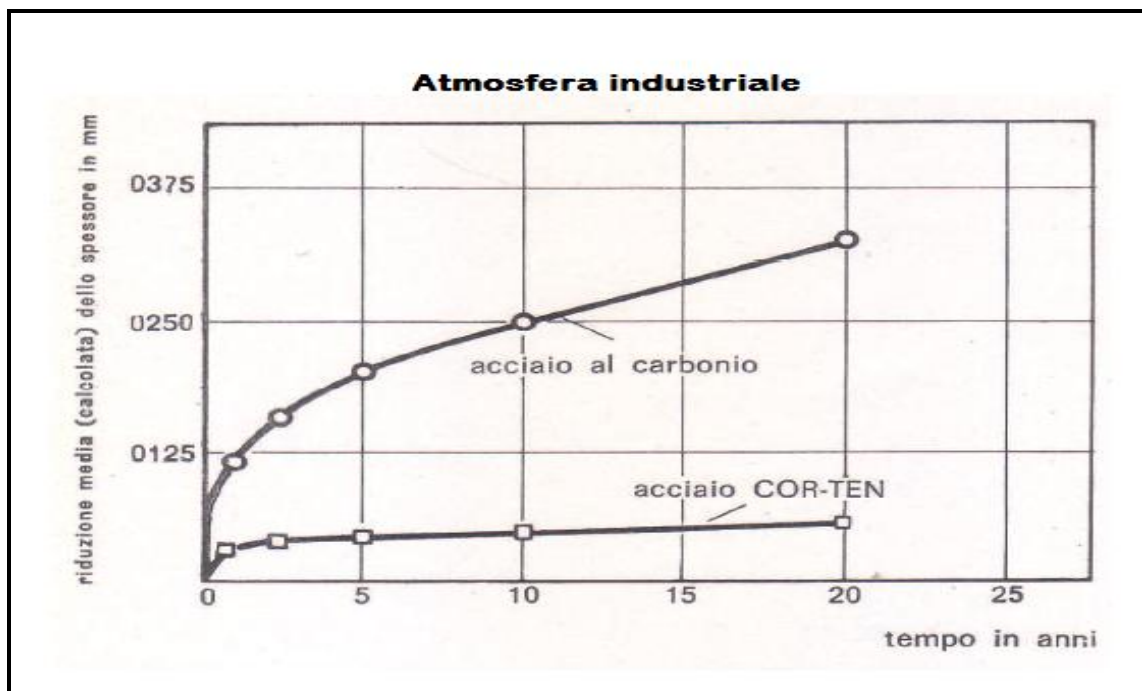


Figura 3.4: confronto tra la corrosione di un acciaio al carbonio e dell'acciaio *Cor-Ten* in un'atmosfera industriale.^[41]

Come si può notare dalle figura, in atmosfera industriale l'arresto della corrosione si arresta dopo circa 0,05 mm, mentre in un acciaio al carbonio aumenta sempre più con il passare degli anni. Il *Cor-Ten* infatti, grazie ai suoi elementi di lega e allo strato passivante, nelle atmosfere corrosive industriali risente poco dei vari inquinanti corrosivi, come può essere ad esempio l'anidride solforosa, verso la quale è addirittura alquanto resistente.^[42]

Le medesime considerazioni, le possiamo fare quando confrontiamo un acciaio al carbonio con l'acciaio *Cor-Ten* in un'atmosfera urbana non eccessivamente inquinata.

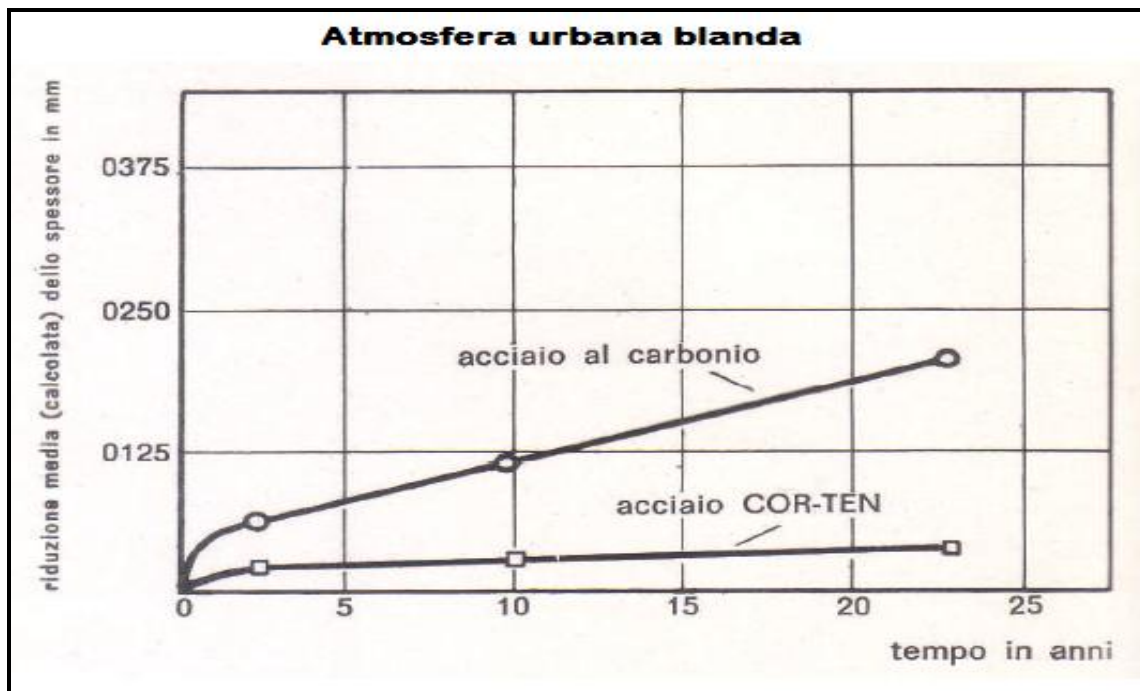


Tabella 3.5: confronto tra la corrosione di un acciaio al carbonio e dell'acciaio *Cor-Ten* in un'atmosfera urbana con basso inquinamento.^[41]

Come era logico aspettarsi, in questo caso la corrosione diminuisce in spessore ad entrambi gli acciai rispetto un'atmosfera più corrosiva come era quella industriale, ma mentre un acciaio normale non arresta mai la corrosione, per il *Cor-Ten* questa si arresta dopo pochi millimetri.

La situazione invece cambia drasticamente quando ci troviamo in un'atmosfera marina, come possiamo vedere dal grafico seguente:

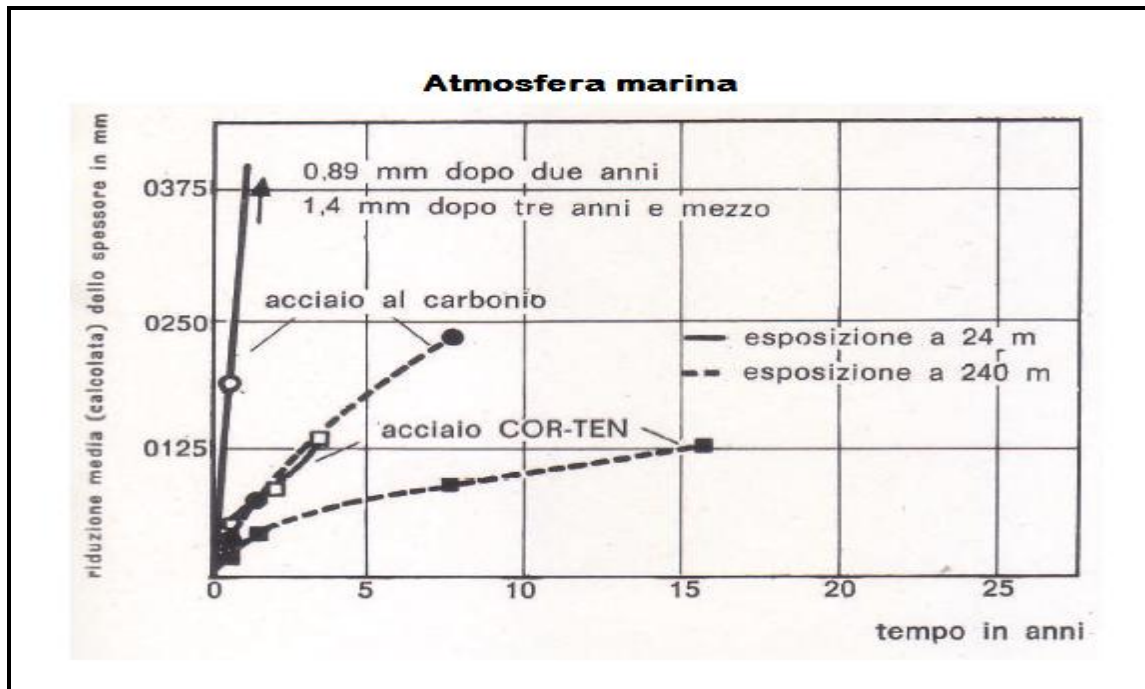


Figura 3.6: confronto tra la corrosione di un acciaio al carbonio e dell'acciaio *Cor-Ten* in un'atmosfera marina posti a distanze diverse dalla costa.^[41]

In atmosfera marina la corrosione, a differenza delle altre atmosfere, progredisce senza fermarsi sia nel *Cor-Ten* che in un acciaio al carbonio, anche se con velocità diverse. Questo è dovuto al fatto che gli ioni cloruro interagiscono sulla superficie della lega depassivando la patina protettiva con meccanismi visti nel capitolo 2. In ogni caso, come si può vedere dalla figura 3.6, è sufficiente una distanza di soli 240 metri dalla costa per diminuire in modo significativo la corrosione stessa.^[41]

Capitolo 4. I metalli nell'ambiente

4.1 L'uomo e l'interazione con l'ambiente

La biosfera, ovvero la porzione di spazio dove si è sviluppata la vita e dove tutt'oggi vive l'uomo, è ricca di elementi che sono necessari per la sopravvivenza, senza dei quali sicuramente la vita non si sarebbe potuta sviluppare.

L'uomo ha sempre interagito con l'ambiente, spesso modificandolo; infatti il termine antroposfera indica proprio l'insieme delle trasformazioni territoriali che l'uomo ha da sempre creato affinché potesse vivere più agevolmente sul territorio.

Purtroppo ogni modifica che egli crea, mina il delicato equilibrio naturale, con il rischio di contaminare irreversibilmente; infatti i tempi di adattamento biologico ad un cambiamento richiedono migliaia se non milioni di anni, mentre l'uomo può modificare un territorio in pochissimo tempo e questo rischia di rendere vaste aree biologiche sterili alla vita.

L'inquinamento che modifica più velocemente e più irreversibilmente il territorio è dovuto all'immissione di sostanze chimiche o radionuclidi, ma ogni struttura che viene costruita dall'uomo è potenzialmente inquinante.^[43]

4.2 I metalli costituenti il *Cor-Ten*

4.2.1 Cromo

Il cromo è molto usato in ambito industriale perché è disponibile in grandi quantità a prezzi bassi ed ha caratteristiche chimico-fisiche molto interessanti; per questa ragione, il cromo viene considerato un possibile grave inquinante. Il principale utilizzo è nell'industria metallurgica; altri utilizzi sono nell'industria chimica per pigmenti o conservazione del legno, soprattutto nelle forme ossidate di Cr^{3+} e Cr^{6+} .

Il cromo può esistere in diversi stati di valenza, ovvero Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{4+} , Cr^{3+} , Cr^{2+} e il suo stato di ossidazione è fortemente dipendente dal pH; diagramma di Pourbaix sottostante mostra le possibili condizioni di stabilità che possono trovare le varie forme ossidate del cromo.

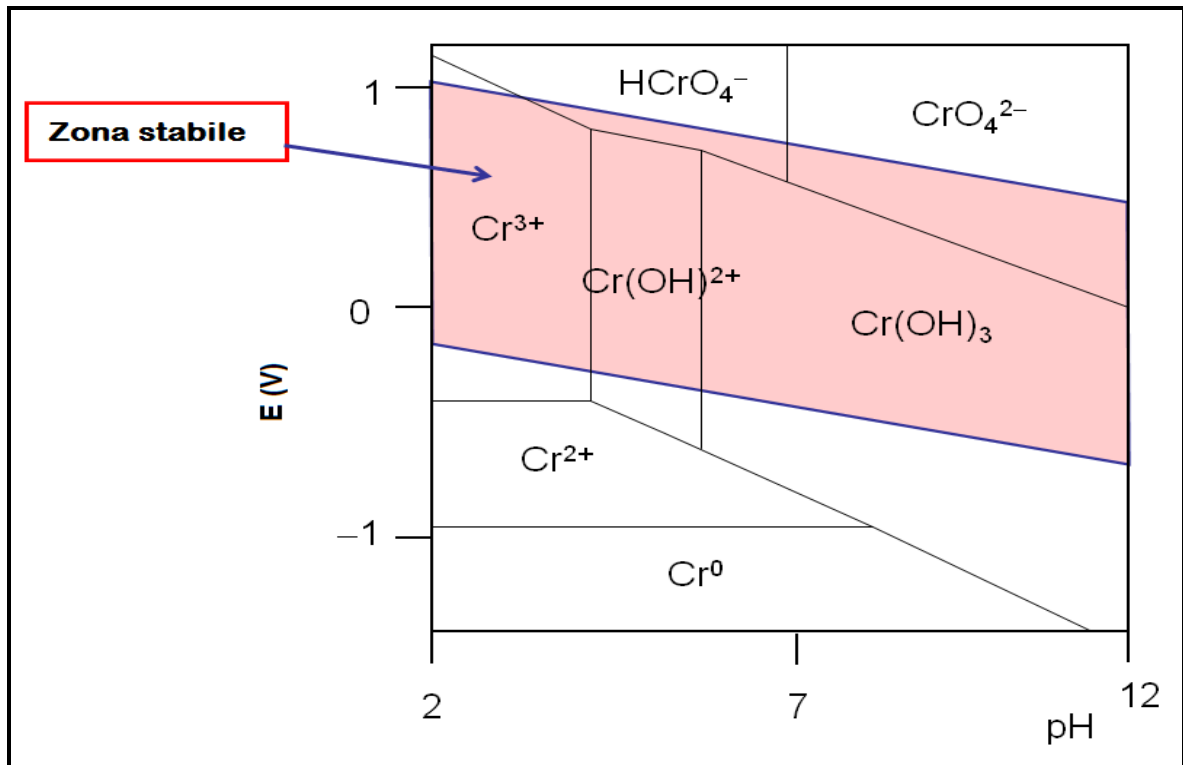


Figura 4.1: diagramma di Pourbaix per il cromo.^[44]

Come possiamo vedere dal diagramma, gli unici stati di ossidazione presenti in un sistema acquoso all'equilibrio sono il Cr^{3+} e Cr^{6+} , anche se la zona di stabilità è decisamente maggiore per lo stato di ossidazione a +3. La nostra attenzione quindi sarà quella di valutare i possibili impatti ambientali di queste due forme.

Il cromo 3+ è leggermente mobile solo a pH acidi inferiori a circa 5,5 oltre i quali è completamente precipitato e non rappresenta un particolare problema.

Il Cr^{3+} è invece generalmente poco mobile perché si lega facilmente ai composti organici del suolo e degli ambienti acquatici;^[45] a basse concentrazioni, questo stato del cromo, risulta essere un buon nutriente sia per le piante che per gli animali, in quanto interviene nel metabolismo degli zuccheri;^[46] come detto in precedenza però, una eccessiva quantità può causare piccoli problemi di salute, come ad esempio irritazioni cutanee.

Il Cr^{6+} è un composto molto tossico, forse il più pericoloso tra i possibili inquinanti della lega di *Cor-Ten*; la sola inalazione può provocare ulcere e perforazioni varie delle mucose, ad esempio quelle del setto nasale, fino ad irritare tutto l'apparato respiratorio tanto da provocare anche degli edemi polmonari. La sua ingestione indebolisce l'intero sistema immunitario, provoca ulcere e può rovinare numerosi organi interni, primo tra tutti lo stomaco. Ma il problema principale del Cr^{6+} è la teratogenicità, in quanto può

portare ad alterazioni e mutazioni dei cromosomi, al danneggiamento del DNA e quindi, allo sviluppo di tumori.^[46] Il problema che costituisce il cromo esavalente, oltre ad essere estremamente pericoloso, è dato dal fatto che è solubile praticamente a tutti i pH, e di conseguenza ha una grandissima mobilità in suoli e sottosuoli; fortunatamente ha un potenziale elevato, quindi la sua presenza è una piccola frazione rispetto alla totalità del cromo disperso. Un esempio di cromo esavalente è mostrato in figura 4.2: è il bicromato di ammonio, un sale usato soprattutto per spettacoli pirotecnici e nel campo fotografico e che decompone per riscaldamento a temperatura di 180°C circa.

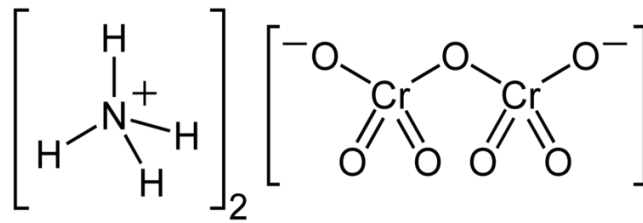


Figura 4.2: struttura chimica del bicromato di ammonio.^[47]

Considerando l'aspetto della fitotossicità, le piante assimilano il cromo da vettori di ioni essenziali, in quanto non hanno uno specifico sistema di trasporto; eccessive quantità di cromo possono provocare alterazioni alla crescita della pianta, ma il Cr^{6+} , anche in piccole quantità provoca danni ben più seri che colpiscono i processi fisiologici come la fotosintesi e varie attività biologiche enzimatiche (Arun K. Shanker et al.,2005). Nonostante eccessive quantità possono provocare gravi danni, il cromo non è considerato un elemento indispensabile per la vita delle piante, in quanto non è coinvolto in nessun processo metabolico.^[43]

4.2.2 Manganese

Il manganese è uno degli elementi più presenti nella crosta terrestre ed è direttamente o indirettamente coinvolti in molti processi metabolici della vita di piante ed animali. Gli utilizzi principali sono nell'industria metallurgica e in quella elettronica (ad esempio per la produzione di batterie a secco); altri utilizzi possono essere per la produzione di pigmenti, ceramica e vetro.

Il manganese può esistere in una grande varietà di stati di ossidazione; si trova infatti il Mn^{7+} , Mn^{6+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , ma i più comuni sono quelli che hanno stato di ossidazione 7+, 4+ e 2+. Il manganese non è un metallo particolarmente dannoso,

tutt'altro; come accennato sopra, esso è proprio un oligonutriente fondamentale per uomini e piante; infatti, nella forma Mn^{2+} è un attivante degli enzimi responsabili della sintesi delle glicoproteine ed è presente anche in molti metallo-enzimi.^[48]

Come per il cromo, anche il manganese è fortemente pH dipendente come mostra il suo diagramma di Pourbaix.

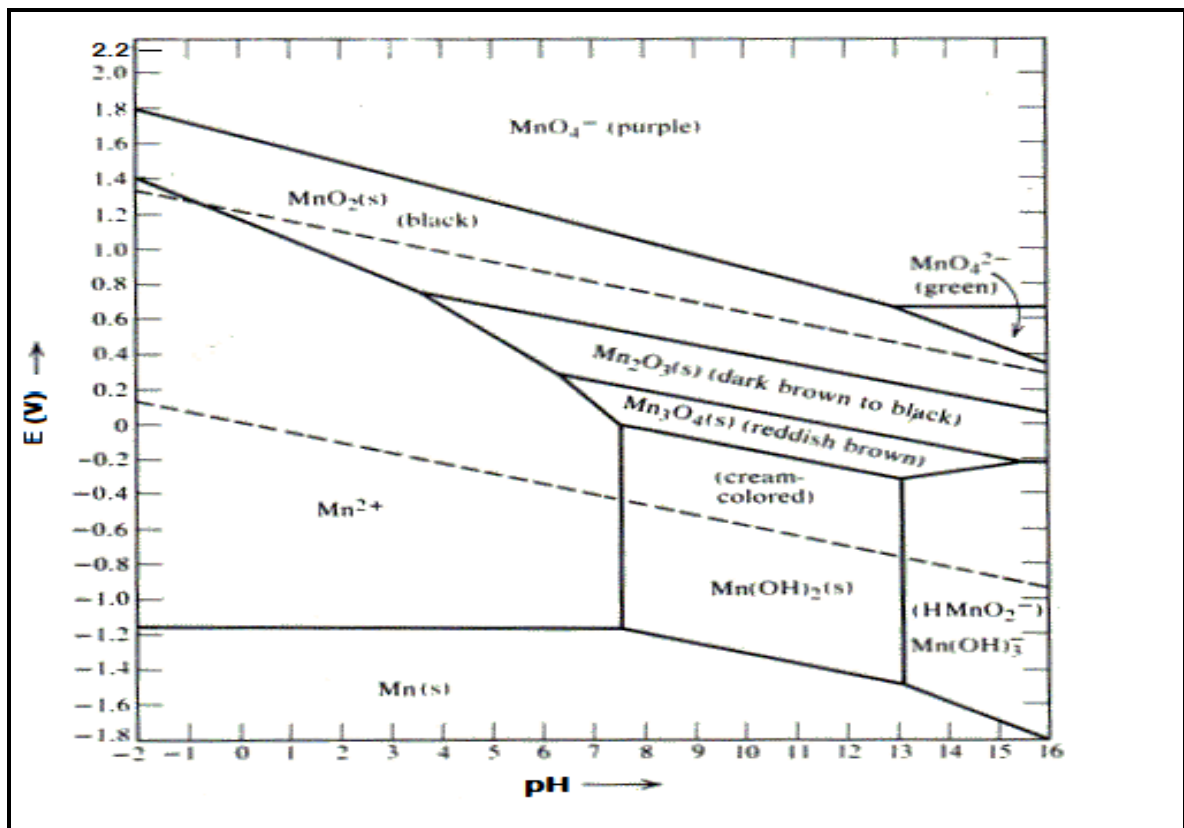


Figura 4.3: diagramma di Pourbaix per il manganese.^[49]

Come possiamo vedere dal diagramma di Pourbaix, solo con matrici acide, il manganese è in forma ionica e quindi relativamente mobile; con matrici neutre o alcaline, il manganese va in equilibrio con i propri ossidi e non costituisce problemi.^[43]

Il problema di tossicità riguarda solamente alte concentrazioni collegate a lunghe esposizioni; in questi casi il manganese potrebbe provocare gravi effetti del sistema nervoso centrale, portando a danni neurologici e disfunzioni neuro-comportamentali, vari problemi all'apparato respiratorio e ad altri organi.^[46] Per gli organismi vegetali, elevate concentrazioni di manganese possono provocare danni vari a processi metabolici, portando in un primo passaggio all'imbrunimento delle foglie e, se le concentrazioni continuano ad aumentare, si hanno problemi sempre maggiori fino alla morte della foglia stessa.^[50]

4.2.3 Nichel

Il nichel è utilizzato nell'industria metallurgica e in misura minore per la produzione di batterie.

Il nichel ha i seguenti stati di ossidazione: Ni^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{1+} anche se l'ossidazione più comune è certamente il Ni^{2+} . Nonostante sia un metallo molto usato, esso risulta essere abbastanza pericoloso. Infatti solo il contatto può provocare dermatiti nelle persone, mentre la sua inalazione provoca irritazioni a tutto l'apparato respiratorio.

Nella figura seguente viene mostrato il diagramma di Pourbaix per il nichel in acqua alla temperatura di 25°C.

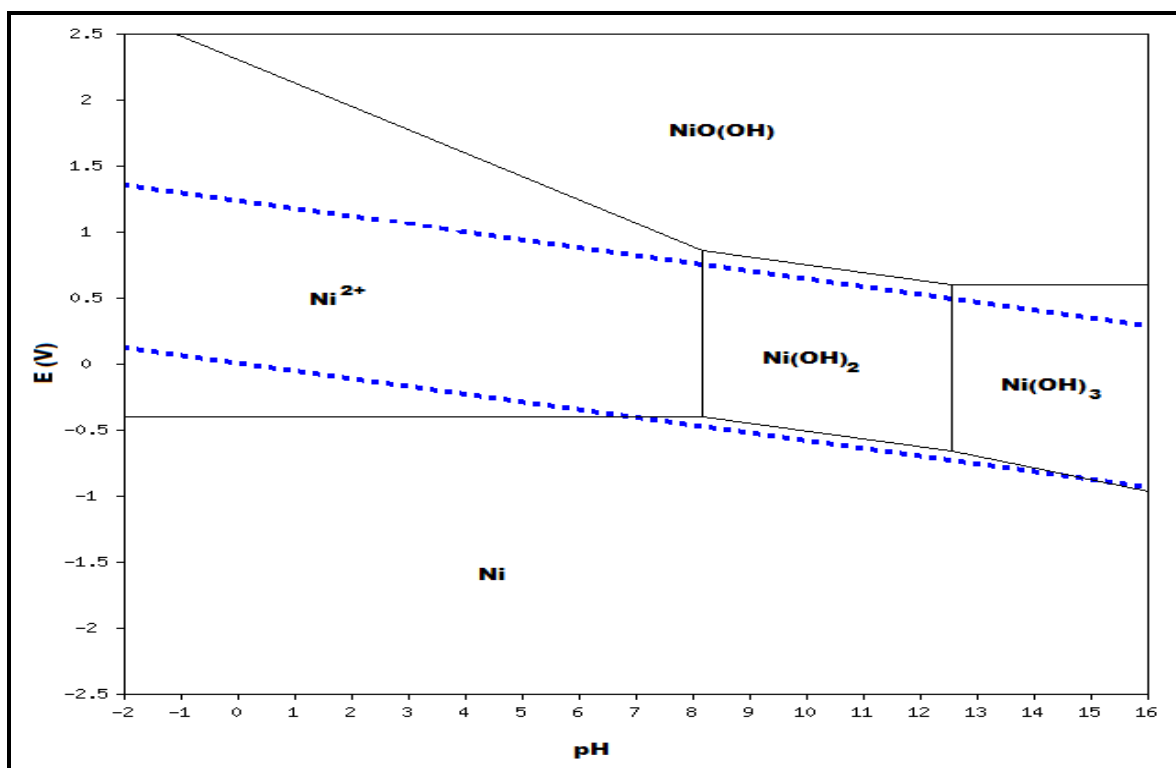


Figura 4.4: diagramma di Pourbaix per il nichel.^[42]

Il nichel, a differenza di altri metalli, tende a lisciviare molto sotto la spinta degli agenti atmosferici e la forma più stabile e relativamente mobile, risulta essere il Ni^{2+} ; nei suoli però, perde gran parte della sua pericolosità perché tende a legare con i composti organici presenti.^[51]

I composti al nichel però risultano ancora più tossici perché sono assorbiti molto velocemente e provocano danni irreparabili al sistema nervoso centrale nonché ad altri apparati. Da oltre 20 anni la IARC (International Agency for Cancer Research), ha

inserito i composti al nichel nel gruppo 1, ovvero tra i prodotti con accertata carcinogenicità per persone ed animali a ulteriore prova della loro pericolosità.^[46]

Tra i composti più pericolosi, possiamo citare il tetra-carbonile di nichel; esso è un gas estremamente tossico perché tende a dissociarsi liberando il monossido di carbonio.

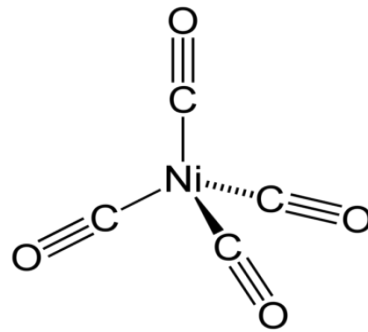


Figura 4.5: struttura chimica del tetra-carbonile di nichel.^[52]

Per gli organismi vegetali il nichel è un nutriente essenziale a basse concentrazioni, ma ad alte esso risulta essere molto dannoso per la vita della pianta, rallentandone soprattutto la crescita.^[53]

4.2.4 Rame

Il rame è forse uno dei metalli più importanti ed utilizzati dall'uomo insieme al ferro; oltre per la produzione metallurgica, è utilizzato in svariate applicazioni, come ad esempio l'industria elettronica (i cavi elettrici sono praticamente fatti tutti in rame), nella rubinetteria, usato come fungicida e molto ancora.

Il rame ha solamente stati di ossidazione di +2 e +1, ma si trova soprattutto nel suo stato metallico.^[46]

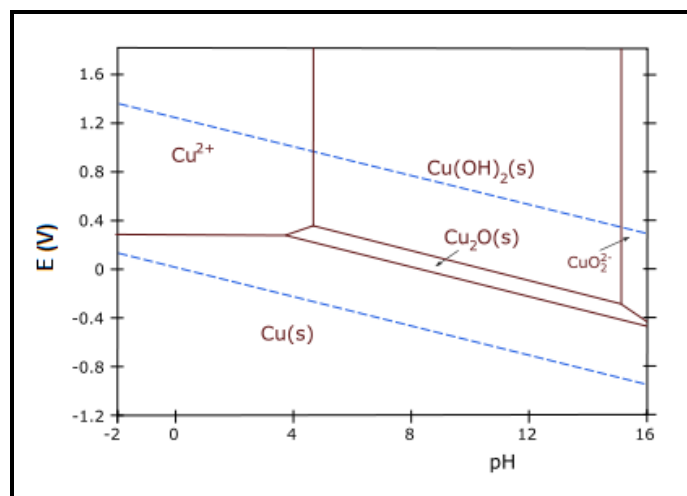


Figura 4.6: diagramma di Pourbaix rame.^[54]

Il diagramma di Pourbaix mostra che il rame ha stati di equilibrio che sono pH dipendenti e che gran parte della zona stabile sia occupata da rame allo stato puro oppure ossidi di rame relativamente immobili. Solo zone con pH alquanto acidi, entrano in equilibrio con la forma ionica del rame. Inoltre il potenziale pericolo dato dal rame nel suolo è ulteriormente attenuato dal fatto che, come il nichel, anche il rame forma composti organici che di fatto lo rendono pressoché innocuo.^[43]

Il rame è un elemento essenziale per la vita di tutti gli organismi e lo si può ritrovare in tutte le zone del corpo, compreso nel cervello e in numerose proteine.

Non è un elemento particolarmente tossico e cancerogeno, tanto è vero che non è nemmeno inserito nella lista IARC (International Agency for Cancer Research),^[55] ma certe patologie sono date in presenza di alte concentrazioni di rame nei tessuti, come la malattia di Wilson che provoca danni al bulbo oculare e si pensa che abbia qualche influenza pure sulla malattia di Parkinson. Altri danni minori possono essere problemi gastro-intestinali e ad irritazioni all'apparato respiratorio.^[46]

Nel terreno le concentrazioni di rame sono in genere molto basse, e in ogni caso risulta essere un elemento essenziale anche per la vita vegetale; solamente elevate concentrazioni di questo metallo possono provocare problemi a livello di fitotossicità, arrivando in casi estremi alla morte della pianta.^[56]

4.2.5 Fosforo

Nonostante il *Cor-Ten* di tipo A sia comunemente definito “al fosforo”, esso è presente in lega solamente in percentuali molto basse, perciò non viene preso in considerazione in questo elaborato.

In ogni caso si può accennare brevemente che il fosforo è molto velenoso, la dose letale è di pochi milligrammi; gli esteri fosforici sono dannosi per il sistema nervoso centrale.

Una delle tre forme allotropiche del fosforo, il fosforo bianco, brucia spontaneamente a contatto con l'ossigeno sprigionando molto calore, ustionando e perforando ogni tessuto muscolare colpito; per questa sua caratteristica, il suo utilizzo principale è per la fabbricazione di bombe.

A livello fitotossico, alte concentrazioni di fertilizzanti a base fosforica nei terreni provoca inquinamento del suolo ed eutrofizzazione delle acque.

4.2.6 Ferro

Il ferro è il metallo più usato dall'uomo e praticamente è presente in ogni ciclo produttivo; da solo copre il 95% della produzione di metalli mondiale.

Si trova in diversi stati di ossidazione, ma i principali sono Fe^{2+} e Fe^{3+} . E' il principale elemento della lega del *Cor-Ten* e in termini assoluti è quello più presente nei prodotti di lisciviazione.

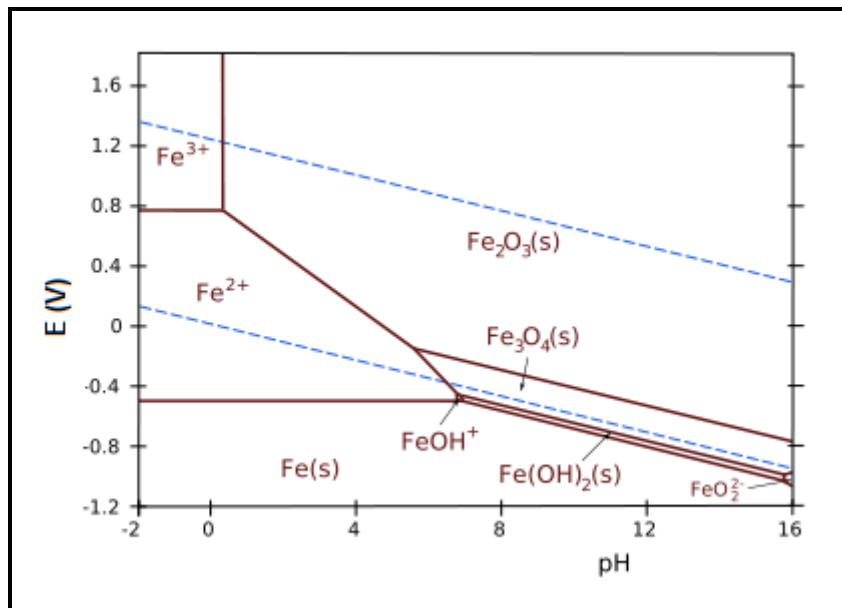


Diagramma 4.7: diagramma di Pourbaix per il ferro.^[57]

Anche il ferro ha una diretta dipendenza dal pH; la gran parte del potenziale è dominata dai suoi ossidi (del resto il ferro all'aria si ossida) e solo per pH acidi esso lo possiamo trovare in equilibrio con le sue forme ioniche. Queste però tendono a formare complessi chelati con le sostanze organiche presenti nei terreni, che servono poi come nutrienti per le piante.

Il ferro non è un elemento pericoloso per la salute umana; a livello biochimico interasce con tantissimi sistemi enzimatici, uno tra tutti con l'emoglobina. Solamente alte concentrazioni all'interno del corpo possono dare complicazioni, ma senza gravi danni. A livello di fitotossicità vi sono problemi solo se c'è carenza di ferro nei terreni; solamente concentrazioni molto elevate possono portare alla morte della pianta.

4.3 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.

Attualmente ci sono regole pubblicate in Gazzetta Ufficiale che stabiliscono la quantità massima di metalli che possono essere presenti nelle acque e nei suoli.^{[58][59]}

METALLO	VALORE CONCENTRAZIONI LIMITE NELLE ACQUE SOTTERRANEE POTABILI (µg/L)	VALORE CONCENTRAZIONI LIMITE ACCETTABILI NEL SUOLO E SOTTOSUOLO	
		SITI AD USO VERDE PUBBLICO, PRIVATO E RESIDENZIALE (mg/Kg espressi come ss)	SITI AD USO COMMERCIALE ED INDUSTRIALE (mg/Kg espressi come ss)
Cromo	50	150 (totale)	800 (totale)
Ferro	200	-	-
Manganese	50	-	-
Nichel	20	120	500
Rame	1000	120	600

Tabella 4.1: concentrazioni massime ammissibili dei metalli principali componenti la lega di *Cor-Ten* secondo la normativa di riferimento.

Ferro e manganese non hanno limiti per quanto riguarda le concentrazioni presenti nel suolo e sottosuolo in quanto sono già presenti in esso in abbondante quantità.

Per effettuare una valutazione delle quantità espresse secondo la normativa, si procede facendo dei carotaggi dei terreni; tramite l'analisi delle carote estratte possiamo valutare la quantità di materiale lisciviato di una struttura in *Cor-Ten* nell'arco di un certo periodo di tempo.

Capitolo 5. Procedure e preparazione dei campioni

L'esposizione naturale di acciaio *Cor-Ten* ha inizio il 9 marzo 2011. Il mio progetto di tesi ha riguardato lo studio del suo comportamento nel periodo che va da marzo 2012 a gennaio 2013.

Lo scopo del progetto è quello di prendere in considerazione l'invecchiamento naturale dell'acciaio *Cor-Ten* di tipo A, e per fare questo si sono esposti i campioni sul tetto dell'edificio dei laboratori didattici di Chimica Industriale di Rimini; i laboratori si trovano, in linea d'aria, molto vicini alla costa, a meno di un chilometro e in una zona urbana con un traffico molto intenso. La figura 5.1 mostra un'immagine satellitare del sito di esposizione, mentre la figura 5.2 raffigura una cartina del sito con i punti cardinali.

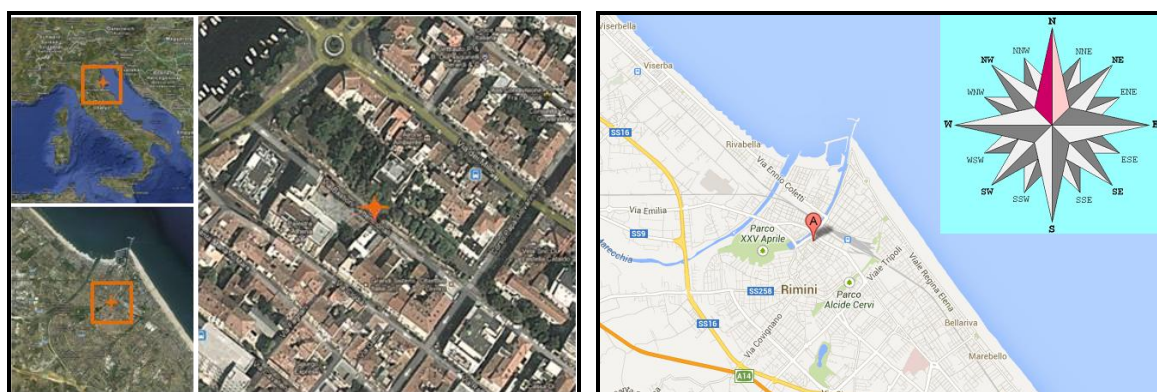


Figura 5.1 e 5.2: sito di esposizione dei campioni di *Cor-Ten*.

I provini esposti sono di acciaio *Cor-Ten* del tipo A. In tabella 5.1 vengono ricordate le percentuali nominali di metalli presenti nella lega.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu
% Min		0,20	0,07		0,25	0,50		0,25
% Max	0,12	0,50	0,15	0,35	0,75	1,25	0,65	0,55

Tabella 5.1: percentuali nominali di metalli presenti nella lega di *Cor-Ten* A.

La ditta Kalikos International s.r.l. di Vicenza ha fornito i campioni da analizzare nei 3 stati di finitura in cui tale acciaio è commercializzato e con i quali viene eseguito l'esperimento. Essi sono:

- Grezzo
- Prepatinato (Light)

- Prepatinato - cerato (Dark)

I 3 stati sono mostrati nell'immagine sottostante in una fotografia scattata prima dell'inizio dell'esposizione.

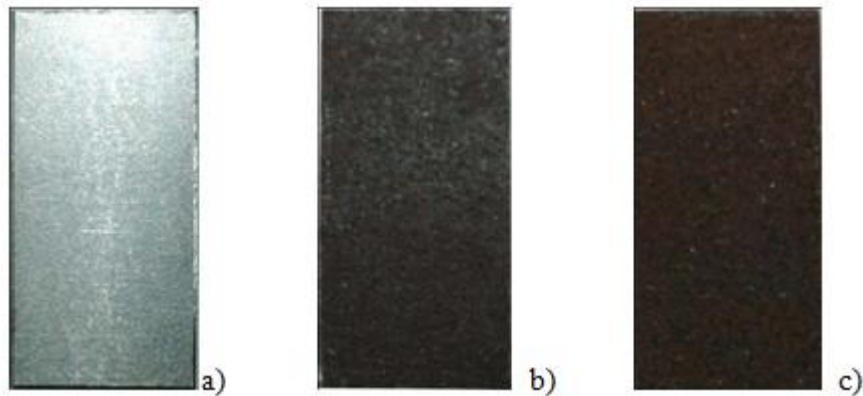


Figura 5.3: i tre stati di finitura del *Cor-Ten* studiato: a) grezzo, b) Light, c) Dark.

La differenza tra i 3 tipi di acciaio sta nel trattamento della patina. Mentre il campione grezzo non subisce nessun tipo di intervento, lasciando la superficie libera di ossidarsi, per i campioni Dark e Light, la superficie è sottoposta ad un trattamento di ossidazione accelerato per ottenere una pre-patinatura. Poiché risultano già ossidati, questi provini presentano un colore più scuro rispetto il campione grezzo. La differenza tra il campione “prepatinato Light” e il campione “prepatinato Dark” sta nel fatto che quest’ultimo ha subito anche una ceratura della sua superficie con cera d’api.

Questo tipo di acciaio, venduto con il nome commerciale di Ironex e prodotto seguendo la norma UNI EN 10149, è utilizzato soprattutto per il rivestimento sia interno che esterno di superfici architettoniche.

Le lastre fornite sono state tagliate in modo da ottenere provini con le seguenti dimensioni:

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

La superficie esposta risulta essere di 12,50 cm².

Sulla base di queste dimensioni, si sono tagliati anche i porta-campioni in teflon.

Tutti i provini grezzi, prima dell'inizio dell'esposizione, sono stati puliti in modo da eliminare tutte le eventuali tracce di lavorazione presenti. Sono stati quindi immessi in 10 minuti in tricloroetilene a 50°C e successivamente posti in un bagno ad ultrasuoni

per aumentare ulteriormente lo sgrassaggio; infine, le superfici sono state lavate con acetone.

Tutti i provini sono stati protetti con una vernice acrilica trasparente nella superficie non esposta e, dopo l'asciugatura, sono stati pesati mediante una bilancia analitica con precisione $\pm 0,0001\text{g}$. Prima dell'esposizione sono state svolte analisi in microscopia ottica e caratterizzazione in SEM-EDR e Raman.

Dopo la codifica mostrata in tabella 5.2, i campioni sono stati esposti in data 9/3/2011 denominata t_0 .

SHELTERED										
SERIE	L (light)			D (dark)			G (grezzo)			Bianco
NOME CAMPIONE	L1	L2	L3	D1	D2	D3	G1	G2	G3	Tshe
UNSHELTERED										
SERIE	L (light)			D (dark)			G (grezzo)			Bianco
NOME CAMPIONE	L4	L5	L6	D4	D5	D6	G4	G5	G6	Tune

Tabella 5.2: sigla dei campioni di *Cor-Ten* Sheltered e UnSheltered.

Come possiamo vedere dalla tabella, essi sono stati divisi in 2 categorie ovvero quelli protetti dalle precipitazioni, chiamati Sheltered, e quelli non protetti, chiamati UnSheltered.

Per ogni finitura sono presenti tre provini identici, per fare sì che i risultati vengano mediati e che quindi siano più attendibili.

Per poter interpretare al meglio i risultati e valutare ciò che interagisce con il materiale, è necessario utilizzare dei “bianchi” i quali sono trattati ed esposti come i provini; il bianco esposto è denominato “Tune” mentre il bianco riparato è denominato “Tshe”. Dal 30/07/2012 è stata effettuata una modifica all'esperimento: al posto di un unico Tune ne sono stati aggiunti altri 2 identici in modo da avere una valutazione mediata anche sul bianco. I nuovi campioni così posizionati hanno preso il nome di:

- Tune1
- Tune2
- Tune3

In questo modo anche il valore del bianco è mediato tra 3 campioni uguali.

La scelta del sito di esposizione, molto vicino al mare, è dettata dal fatto che si vogliono testare i campioni in un ambiente particolarmente aggressivo infatti, oltre ad un inquinamento di origine antropica derivante da una città molto trafficata, è presente

un'alta concentrazione di cloruri, tipici degli ambienti costieri. Queste due condizioni fanno in modo che l'acciaio subisca un processo di corrosione molto intenso.

I campioni sono esposti vicino al mare e sono rivolti verso sud con un angolo di 45° rispetto il piano del terreno secondo quanto indicato dalla norma ISO 8565. Tutti i campioni vengono collocati in un porta-campioni in teflon sopra una struttura in legno fissata a terra, costruita proprio per queste prove (norma ISO 8565:1992E). Di seguito sono mostrati i 2 espositori che si trovano sul tetto dei laboratori didattici di Rimini.

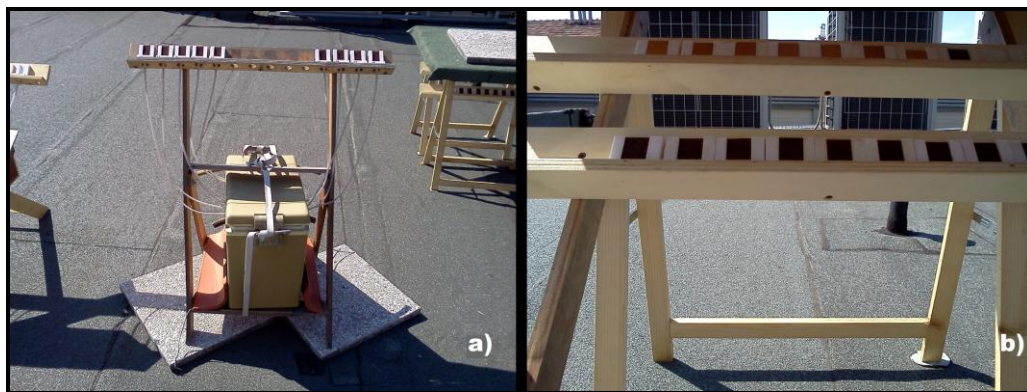


Figura 5.4a e 5.4b: espositore degli UnSheltered (a) ed espositore degli Sheltered (b).

Il campionamento è effettuato con cadenza mensile; i provini raccolti vengono trasferiti in laboratorio e pesati tre volte per ogni provino tramite una bilancia analitica Radwag con precisione $\pm 10\mu\text{g}$. Tale operazione è necessaria perché, durante l'esposizione il campione di *Cor-Ten* potrebbe:

- perdere massa, in quanto gli agenti atmosferici lisciviano l'acciaio staccando del materiale dal campione stesso;
- acquistare massa, in quanto questo tipo di acciaio tende a formare uno strato di ossidazione sulla superficie aumentando di conseguenza il suo peso.

Terminata l'operazione di pesatura, tutti i campioni vengono esposti nuovamente nell'apposito porta-campione.

Durante il campionamento viene anche effettuata la raccolta del lisciviato dei campioni UnSheltered; il volume minimo di campionamento è di circa 20 ml. Come mostra la figura 5.4a, il porta-campione è collegato ad un tubo di silicone che è collegato direttamente a un contenitore in PET HD; ad ogni campionamento si sostituisce il

contenitore, il quale viene trasportato in laboratorio per essere analizzato. Durante i mesi estivi le precipitazioni solitamente diminuiscono e quindi spesso non viene raggiunto il volume minimo di campionamento; in questi casi si rimanda la raccolta al mese successivo.

L'analisi del Tshe richiede una procedura particolare; esso è costituito da una lastra in teflon adagiata sul porta-campioni e rimane nell'espositore dei riparati quindi, come possiamo vedere dalla figura 5.4b, non è collegato al contenitore in PET HD. Durante il campionamento, si preleva il Tshe come viene fatto per tutti i campioni ma, prima di essere pesato, viene lavato con circa 30ml di acqua bi-distillata; tale soluzione di lavaggio è raccolta, in modo simile ai campioni non riparati, in un contenitore in PET HD per essere successivamente analizzata.

Tutti i contenitori vengono prelevati e portati in laboratorio, lasciati stabilizzare a temperatura ambiente e quindi pesati. Il volume di lisciviato raccolto sarà calcolato dalla differenza tra il contenitore pieno e vuoto.

5.1 Analisi degli ioni

5.1.1 Preparazione dei campioni

Terminata la procedura di pesatura dei contenitori in PET HD, si prelevano circa 3mL di liquido da ogni bulk e si filtrano mediante filtri per siringa in Nylon con porosità di 0,22 μ m; le aliquote vengono conservati in frigorifero alla temperatura di 4°C per essere analizzati in cromatografia ionica.

In tabella 5.3 viene riportato l'elenco degli ioni analizzati in cromatografia ionica.

	IONI DA ANALIZZARE	CAMPIONI
CATIONI	NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Serie L, serie D, serie G, Tune1, Tune2, Tune3, Tshe
ANIONI	Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Serie L, serie D, serie G, Tune1, Tune2, Tune3, Tshe

Tabella 5.3: cationi ed anioni a analizzati nei diversi campioni ionica.

Per ciascun contenitore viene poi misurato il pH; è necessario effettuare questa operazione dopo preparazione aver estratto un'aliquota per l'analisi in cromatografia

ionica in quanto il pHmetro è fonte di cloruri che andrebbero ad alterare i risultati della cromatografia ionica, rivelandoci concentrazioni maggiori.

5.1.2 Lo strumento

Lo strumento è un Compact IC 751 della Metrohm con un detector a conducibilità. In figura 5.5 è mostrato a sinistra l'esterno dello strumento mentre a destra è mostrato l'interno nel quale si vede la colonna di separazione degli anioni.



Figura 5.5: cromatografo Ionico Metrohm Compact IC 751.

Cromatografia anionica

Si utilizza una colonna Metrosep A 4,250 x 4 mm in cui la fase stazionaria è impaccata con poliestere-chetone (PEEK) derivatizzato con gruppi ammonio. L'eluente utilizzato è costituito da 1,8mM di carbonato di sodio (Na_2CO_3), 1,7mM di bicarbonato di sodio (NaHCO_3), 4mL di acetone puro e portato a volume con acqua bi-distillata. I soppressori sono costituiti da una soluzione di acqua bi-distillata e H_2SO_4 e un'altra soluzione di acqua e acetone; la funzione del soppressore è quella di minimizzare il segnale di base, ovvero la conducibilità, dell'eluente.

Prima di iniziare un'analisi viene controllata la calibrazione della colonna con degli standard noti; se i valori ottenuti rientrano hanno una varianza oltre il 10% dai valori noti, si procede con una nuova calibrazione.

Gli analiti determinati dalla cromatografia anionica sono Cl^- , NO_2^- , NO_3^- ed SO_4^{2-} .

Per fare una corretta quantificazione è necessario costruire una retta di calibrazione dentro il cui range di concentrazioni rientrino quelle degli analiti nei campioni. Viene di seguito mostrato un esempio di calibrazione.

Anioni	Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Retta di calib	R ²
Cl ⁻	30	15	6	3	1.2	y= 13,567x-6,8673	0.999
NO ₂ ⁻	2	1	0.4	0.2	0.08	y=6,4474x	0.999
NO ₃ ⁻	15	7.5	3	1.5	0.6	y=5,9525x	0.999
SO ₄ ²⁻	30	15	6	3	1.2	y=8,2477x	0.999

Tabella 5.4: esempio di una calibrazione effettuata in cromatografia anionica.

Quando si calibra, è necessario partire dalle soluzioni più diluite ed arrivare a quelle più concentrate perché la colonna risente di un “effetto memoria” quando si iniettano concentrazioni elevate, con il rischio di ottenere dei risultati errati.

Altra buona regola per avere dei risultati corretti, è ottenere uno scarto quadratico il più vicino possibile ad 1.

Di seguito è mostrato un esempio di cromatogramma di una cromatografia anionica.

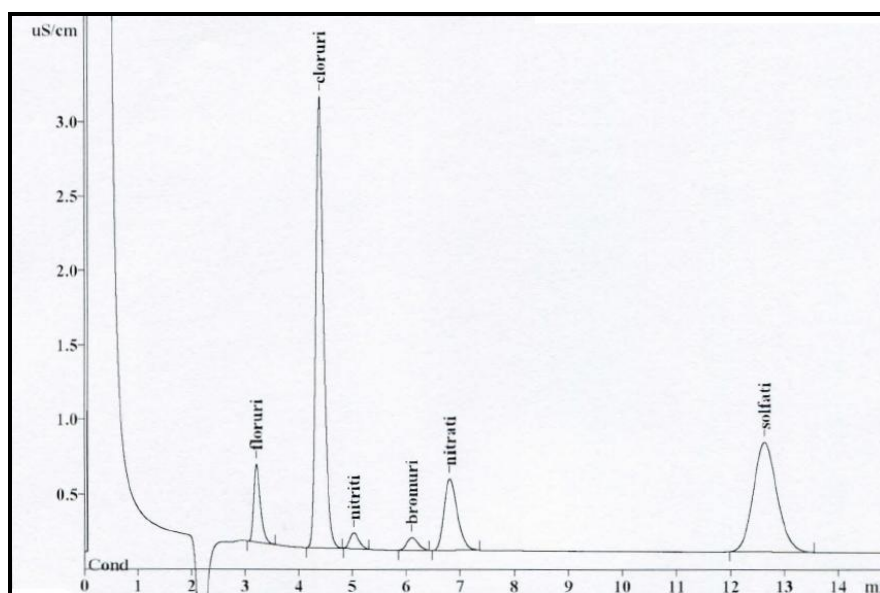


Figura 5.6: cromatogramma reale di un'analisi effettuata in cromatografia anionica.

Si possono notare ben sei picchi distinti e sopra ognuno di essi è indicato di quale analita si tratta; sull'asse delle ordinate lo strumento ci mostra il segnale della conducibilità espresso in $\mu\text{S}/\text{cm}$ mentre in ascissa viene mostrato il tempo.

Il risultato utile al nostro scopo è l'area del picco; esso viene confrontato con la retta di calibrazione per quel determinato analita e se ne determina la concentrazione espressa in ppm.

Cromatografia cationica

Si utilizza una colonna Metrosep C2/150, 150 x 4 mm in cui la fase stazionaria, come nel caso precedente è impaccata con il PEEK, ma in questo caso è derivatizzata con gruppi solfonio. Rispetto alla cromatografia anionica cambia anche l'eluente, costituito in questo caso da 4mM di acido tartarico, 1mM di acido dipicolinico il tutto portato a volume in una soluzione di acqua bi-distillata. Questo tipo di colonna, invece, non ha bisogno di alcun soppressore di conducibilità.

Gli analiti determinati dalla cromatografia cationica sono Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^+ e Mg^{2+} .

Il tempo di ritenzione è di qualche minuto più breve rispetto la cromatografia anionica; ciò è motivato dal fatto che la colonna cationica è un po' più corta rispetto la colonna anionica e che il flusso è leggermente più elevato (per le nostre analisi era di 1,50ml/min).

Analogamente a quanto detto in precedenza sulla calibrazione della colonna, viene mostrato in tabella 5.5 un esempio di calibrazione.

Cationi	Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Retta di calib	R ²
Na^+	20	14.29	10	4	2	$y=8,776x$	0.999
NH_4^+	2	1.43	1	0.4	0.2	$y=9,0158x$	0.999
K^+	1	0.71	0.5	0.2	0.1	$y=3,9789x$	0.989
Ca^{2+}	20	14.29	10	4	2	$y=7,0822x$	0.998
Mg^{2+}	1	0.71	0.5	0.2	0.1	$y=13,578x$	0.995

Tabella 5.5: esempio di una calibrazione effettuata per la cromatografia cationica.

In figura è mostrato un esempio di cromatogramma in cromatografia cationica. Come si può notare dall'immagine il picco del sodio e quello dello ione ammonio sono in parte sovrapposti. Per tale motivo si sono eseguite e controllate le integrazioni manualmente, tramite software.

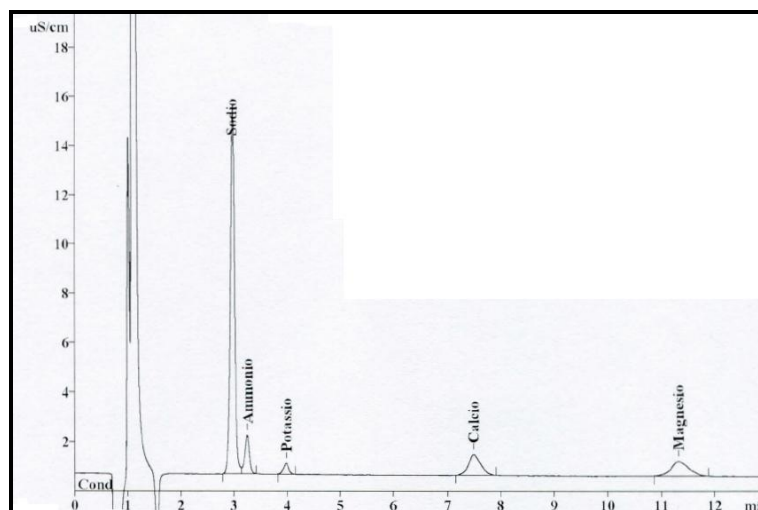


Figura 5.7: cromatogramma reale di un'analisi effettuata in cromatografia cationica.

5.1.3 Limiti di quantificazione in cromatografia ionica (LdQ)

I limiti di quantificazione (tabella 5.7) sono stati calcolati come valore minimo determinabile di uno ione con una deviazione standard (n=3) inferiore al 10%. Per determinare i valori di LdQ sono stati iniettati standard a concentrazioni via via decrescenti.

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		
Ca ²⁺	0,05	NO ₃ ⁻	0,05
Mg ²⁺	0,005	SO ₄ ²⁻	0,05

Figura 5.6: limiti di quantificazione degli ioni analizzati.

5.2 Analisi dei metalli

5.2.1 Preparazione dei campioni

Il resto del lisciviato del contenitore in PET HD, viene filtrato con i filtri precedentemente utilizzati per lo stesso campione, acidificato con qualche goccia di HNO₃ suprapur fino a pH<2 e conservato a 4°C fino all'analisi in assorbimento atomico (tabella 5.7).^[60] Al completo svuotamento dei contenitori, gli stessi vengono ripesati e per differenza con i contenitori pieni, si evince la quantità di lisciviato raccolto.

Vi è infine l'estrazione della quota di metalli non disciolti nella soluzione acquosa del bulk rimasti intrappolati nella membrana di Nylon con porosità di 0,22 μ m. Il metodo utilizzato consiste nel preparare una soluzione di acqua regia (HNO₃ e HCl in rapporto 1:3) ed aggiungerne 3 aliquote da 5mL cadauna, a distanza di 5 minuti l'una dall'altra, direttamente nella membrana. Tale soluzione è successivamente portata a volume in un matraccio da 50mL con acqua bi-distillata. Il contenuto di ogni matraccio, viene trasferito in provette da 50mL che sono conservate in frigo alla temperatura di 4°C fino all'analisi in assorbimento atomico (tabella 5.7). Questo metodo non prevede la completa estrazione di tutti i metalli ma solo di una parte; lo scopo della tesi infatti è quello di valutare l'impatto che hanno i metalli disciolti nel suolo e sottosuolo. Il raggiungimento di un pH<2 utilizzato in questa tecnica estrattiva, fornisce valori già sovrastimati rispetto le condizioni normali che gli stessi metalli possono incontrare nei suoli e sottosuoli.

	ANALITI	CAMPIONI
Metalli solubili	Fe, Cr, Mn, Cu, Ni	Serie L, serie D, serie G, Tune1, Tune2, Tune3, Tshe
Metalli insolubili	Fe, Cr, Mn, Cu, Ni	Serie L, serie D, serie G, Tune1, Tune2, Tune3, Tshe

Tabella 5.7: metalli analizzati nei diversi campioni.

5.2.2 Lo strumento

La determinazione spettroscopica delle specie atomiche può essere eseguita solo su un mezzo gassoso in cui i singoli atomi o ioni elementari siano ben separati l'uno dall'altro. In conseguenza di ciò, la prima operazione di un'analisi in spettrofotometria atomica è l'atomizzazione, in cui il materiale viene volatilizzato e decomposto in modo da produrre atomi e ioni in fase gassosa.

Con gli atomi o gli ioni in fase gassosa, non possono esistere stati di energia vibrazionale o rotazionale; di conseguenza si hanno solo transizioni elettroniche, che consistono in un numero limitato di righe spettrali molto strette.

Nella spettrometria di assorbimento atomico, una sorgente di radiazione esterna colpisce il vapore dell'analita; se questa radiazione è di un'opportuna lunghezza d'onda, questa viene assorbita dall'analita venendo eccitati. Per elementi che hanno pochi elettroni esterni eccitabili, gli spettri sono chiari e semplici; per altri elementi che invece hanno molti elettroni esterni eccitabili, gli spettri possono essere molto complicati.

Tutti i campioni da analizzare si trovavano in soluzione acquosa, perciò sono state usate due tecniche di atomizzazione: il fornello di grafite (GF-AAS) e la fiamma aria/acetilene (F-AAS); entrambe sono tecniche precise, solo che il fornello misura accuratamente nell'ordine delle parti per miliardo, mentre il range ottimale della fiamma è molto più elevato, nell'ordine delle parti per milione.^[61]

Fornello di grafite (GF-AAS)

Il fornello di grafite è un atomizzatore di tipo elettrotermico. Per le nostre analisi vengono depositati esattamente 20µl di soluzione da analizzare su una piattaforma al suo interno (figura 5.8) e successivamente il forno viene riscaldato sempre di più fino ad avere 3 stadi: l'essiccamento con il quale si elimina la soluzione acquosa, l'incenerimento con il quale viene eliminata l'eventuale soluzione organica presente convertendola in H₂O e CO₂ infine vi è l'atomizzazione vera e propria. In questo ultimo stadio, la temperatura si alza molto velocemente, superando anche i 2000°C in modo tale da vaporizzare e atomizzare il campione. Sempre in quest'ultimo stadio avviene la misurazione dell'assorbimento.^[61]

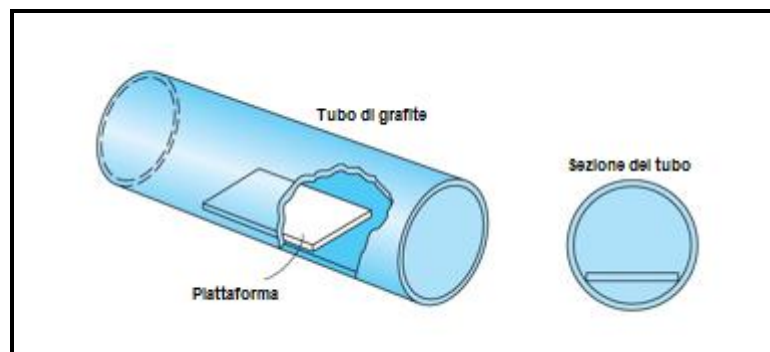


Figura 5.8: struttura di un fornello di grafite con piattaforma da davanti e in profilo.^[62]

Fiamma aria/acetilene (F-AAS)

Con l'atomizzazione in fiamma si ottiene una nebulizzazione continua sotto forma di aerosol. Il bruciatore della fiamma è a flusso laminare che consentono di avere fiamme poco pericolose e con elevato cammino ottico (figura x). Quando il campione è nebulizzato, si ha una desolvatazione nella zona di combustione primaria mentre le particelle solide sono suddivise nel cono interno, che è la zona più calda; qui vengono vaporizzate e convertite in atomi gassosi dove avviene la lettura di assorbimento. Successivamente gli ioni sono trasportati nella parte più esterna, chiamato cono esterno,

dove si ha ossidazione e successiva dispersione delle molecole. La velocità di ossidazione però è molto elevata, perciò non tutti gli atomi riescono ad eccitarsi; di conseguenza solo una piccola parte del campione riesce ad effettuare tutti i processi descritti sopra, perciò la quantità di campione per un'analisi in fiamma deve essere elevata. La fiamma non raggiunge temperature elevate come il fornello di grafite; ad esempio la fiamma utilizzata per le nostre analisi di aria/acetilene arriva non oltre i 2400°C.^[61]

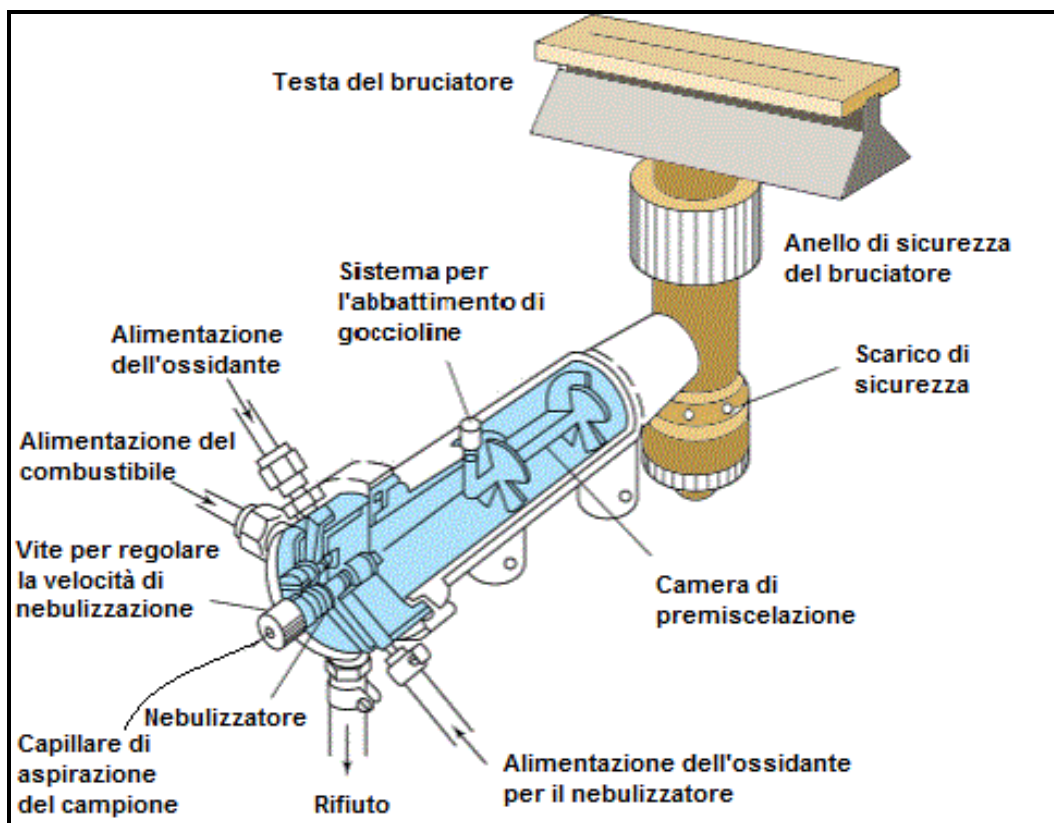


Figura 5.9: rappresentazione di un bruciatore a flusso laminare.^[63]

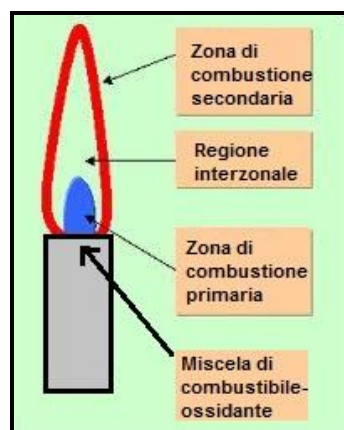


Figura 5.10: regioni di una fiamma.^[64]

Lampada a catodo cavo (HCL, Hollow Cathode Lamp)

La sorgente di radiazioni per l'assorbimento atomico è la lampada a catodo cavo. Essa è formata da un anodo in tungsteno e da un catodo cilindrico sigillati in un tubo di vetro contenente un gas inerte come l'argon, a bassissima pressione; il catodo è formato dal metallo analita. Si applica un potenziale alla lampada, in modo da eccitare l'argon; si produce in questo modo una corrente elettrica quando cationi ed elettroni dell'argon fluiscono verso gli elettrodi; se i cationi di argon di questo flusso elettrico colpiscono con sufficiente energia gli atomi del metallo analita del catodo, questi produrranno una nube atomica (sputtering). Alcuni degli atomi colpiti saranno nello stato eccitato ed emetteranno le caratteristiche lunghezze d'onda quando ritornano allo stato fondamentale. Gli atomi del metallo "sputterato" diffondono verso le superfici del catodo oppure verso le pareti della lampada, depositandosi. Esistono in commercio lampade multi-elemento, le quali hanno nel catodo più analiti rispetto quelle mono-elemento. Infine il segnale è corretto con una lampada al deuterio che emette uno spettro continuo di radiazioni nel campo nell'ultravioletto.^[61]

Di seguito viene mostrata la struttura di una lampada a catodo cavo.

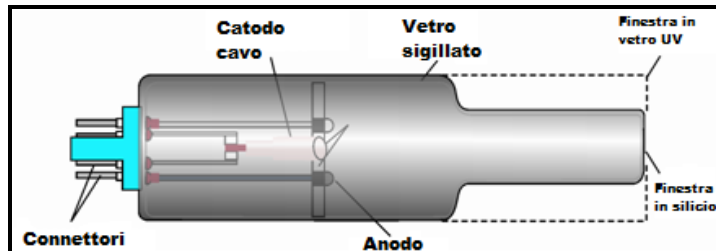


Figura 5.11: struttura di una lampada a catodo cavo.^[65]

Schema riassuntivo dell'assorbimento atomico

Lo schema logico di funzionamento dello spettrofotometro di assorbimento atomico è schematizzato in figura 5.12.



Figura 5.12: schema logico di funzionamento di uno spettrofotometro di assorbimento atomico.

5.2.3 Condizioni sperimentali

Le rampe di temperatura e il tempo di atomizzazione utilizzate per le analisi in fornello di grafite, per i diversi metalli, sono mostrate nella tabella 5.8.

METALLO	STEP	T (°C)	Rampa (s)	Tempo (s)
Ferro	1	100	1	30
	2	130	15	40
	3	1400	10	20
	4	2400	0	5
	5	2600	1	6
Rame	1	100	1	30
	2	130	15	30
	3	900	10	20
	4	2000	0	5
	5	2600	1	3
Cromo	1	100	1	30
	2	130	15	30
	3	1200	10	20
	4	2400	0	5
	5	2600	1	3
Nichel	1	100	1	30
	2	130	15	30
	3	800	10	20
	4	2500	0	5
	5	2600	1	3
Manganese	1	100	1	30
	2	130	15	30
	3	1200	10	20
	4	2200	0	5
	5	2600	1	3

Tabella 5.8: programmate di temperatura per l'analisi in fornello di grafite.

Mentre per le analisi in fiamma aria/acetilene non sono previste rampe di temperatura in quanto la essa rimane costante.



Figura 5.13: spettrofotometro AAAnalyst 400 utilizzato nelle analisi.

In figura 5.13 è mostrato lo spettrofotometro AAnalyst 400 della Perkin Elmer utilizzato per le analisi.

5.2.4 Limiti di rivelabilità e limiti di quantificazione in AAS

Per basse concentrazioni comprese in un range che varia da 0,5 a 20µg/L, si usa il fornetto di grafite con piattaforma (HGA900), mentre per le concentrazioni maggiori, nell'ordine dei ppm, è previsto l'utilizzo dell'atomizzazione in fiamma aria/acetilene.

Per ogni elemento e per entrambi i tipi di analisi, all'accensione dello strumento, viene fatta una retta di calibrazione: si parte da uno standard di 1000 ppm dell'analita da analizzare diluito con una soluzione di HNO₃ allo 0,2%.

Lo strumento ha un limite di rivelabilità (LdR) e un limite di quantificazione (LdQ) per ogni atomo analizzato. La seguente tabella sintetizza tali limiti e la lunghezza d'onda utilizzare per l'analisi dei campioni.

METALLO	LAMPADA	LUNGHEZZA D'ONDA λ (nm)	LdR (ppb)	LdQ (ppb)
Ferro	Lampada multielemento	248,3	0,8	1,4
Rame	Lampada multielemento	324,7	0,3	0,7
Nichel	Lampada multielemento	232,0	0,6	1,5
Manganese	Lampada monoelemento	279,5	0,2	0,6
Cromo	Lampada monoelemento	357,9	0,3	2,0

Tabella 5.9: parametri relativi agli atomi analizzati nella spettrofotometria di assorbimento atomico.

I limiti mostrati valgono per le analisi in fornetto di grafite; per l'analisi in fiamma aria/acetilene, è stato analizzato solo il ferro, con la stessa lunghezza d'onda mostrata in tabella 5.8. I limiti di rivelabilità e di quantificazione per questa tecnica sono rispettivamente di 0,02ppm e 1ppm. Per nessuna analisi sono usati dei modificanti di matrice.

5.3 Test di invecchiamento artificiale

Lo studio di invecchiamento naturale dei campioni segue aduno studio di invecchiamento artificiale accelerato eseguito presso i laboratori di Bologna, su campioni dello stesso tipo.

Le prove eseguite a Bologna sono:

- Il dropping test
- Il Wet&Dry

Il dropping test simula una situazione di pioggia battente; nella pratica si fa gocciolare sempre nello stesso punto una soluzione che simula la composizione delle precipitazioni di un ambiente urbano-marino e il lisciviato raccolto viene analizzato per quantificare i metalli rilasciati.

Il Wet&Dry invece riproduce le condizioni di stagnazione che si presentano sui materiali non direttamente esposti a pioggia battente, ovvero si sottopongono i campioni a ripetuti cicli di umidità e ad essiccamento.

5.4 Schema riassuntivo

Di seguito è riassunto lo schema di tutte le operazioni eseguite.

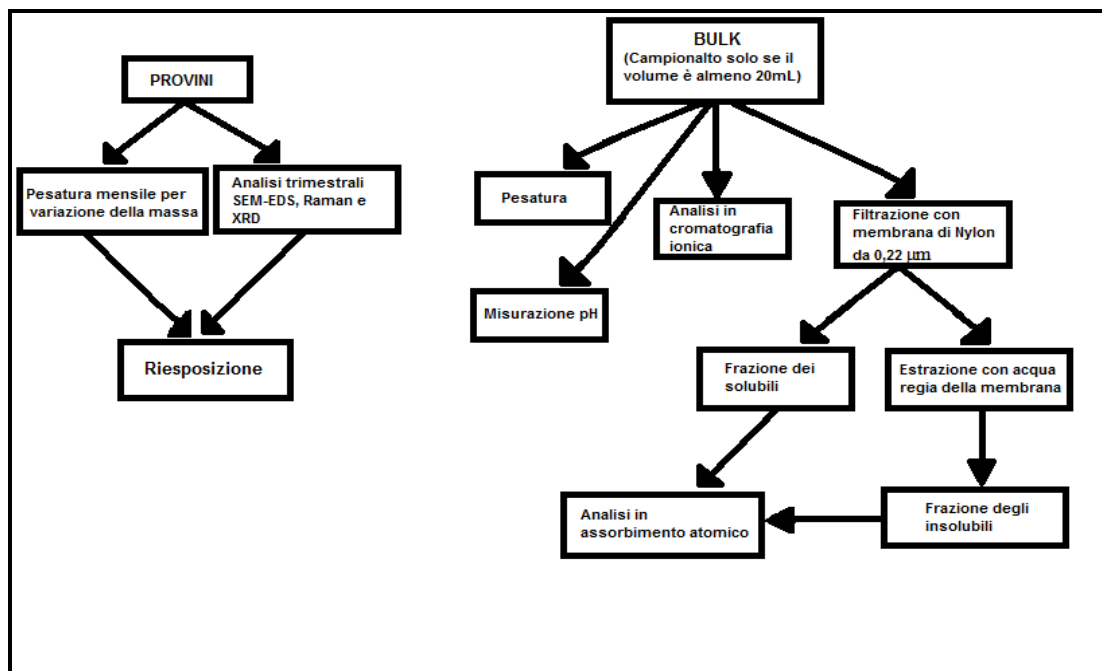


Figura 5.14: schema logico delle procedure da eseguire per ogni campionamento.

Capitolo 6. Dati idrometeorologici e risultati delle analisi

6.1 Dati idrometeorologici

I dati idrometeorologici sono stati ricavati dal database di ARPA-Emilia Romagna, tramite il sistema Dexter. Si è preso come riferimento la stazione meteorologica Rimini-Marecchia (reti di misura: Urbane, Urbane Clinur) che risulta essere la più vicina al luogo di esposizione dei campioni. Inoltre, presso la medesima stazione ARPA, si sono ottenuti dati relativi ai contaminanti atmosferici come NO_x , O_3 e PM_{10} .

Gli SO_x non risultano più essere monitorati dal 2007 in quanto per diversi anni la loro concentrazione è risultata inferiore ai limiti normativi fissati dal Decreto Ministeriale DM 60/2.4.202 ($125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di media giornaliera da non superare più di tre volte per anno civile e $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di media oraria da non superare più di 24 volte per anno civile). Studi precedenti su questo progetto di ricerca hanno effettuato alcuni monitoraggi degli SO_x per verificarne l'effettiva bassa concentrazione. Queste prove hanno confermato che i valori di SO_x si attestano a concentrazioni inferiori a $3 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, avvalorando i risultati di ARPA-Emilia Romagna. Alla luce di questi dati, si può affermare che gli ossidi di zolfo non raggiungono concentrazioni tali da poterli identificare come principale fonte corrosiva secondo le specifiche della norma ISO 9223.

6.1.1 Radiazione solare media, NO_x e O_3

I grafici 6.1, 6.2 e 6.3 riportano rispettivamente la radiazione solare media, gli ossidi di azoto e l'ozono presente in antroposfera. Tutti i dati sono raccolti presso la centralina ARPA Rimini-Marecchia ad intervalli orari e il periodo considerato va dall'inizio dell'esposizione fino al campionamento di novembre-gennaio 2013.

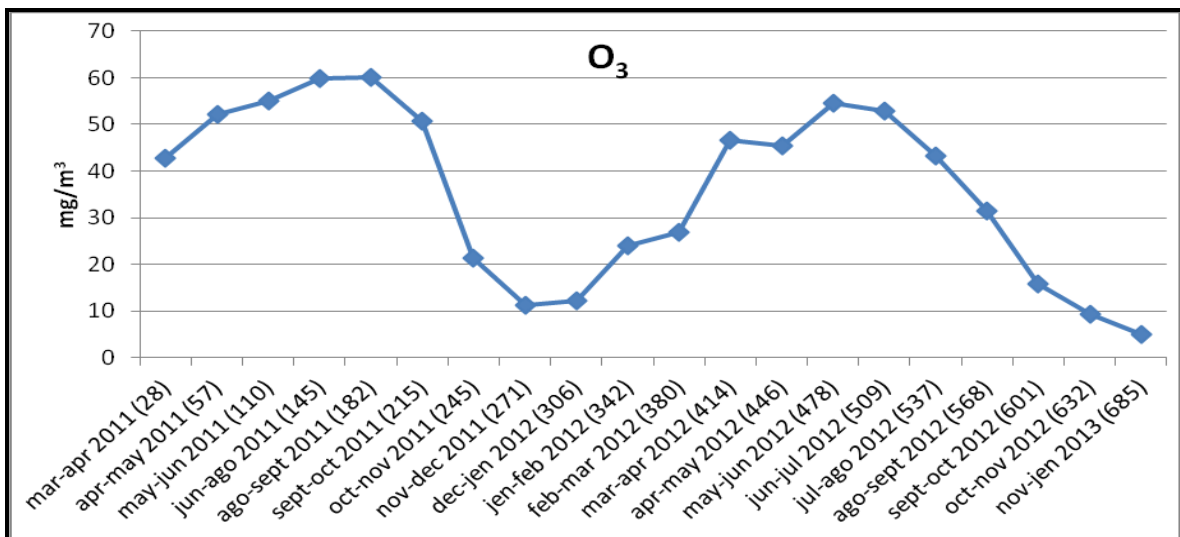
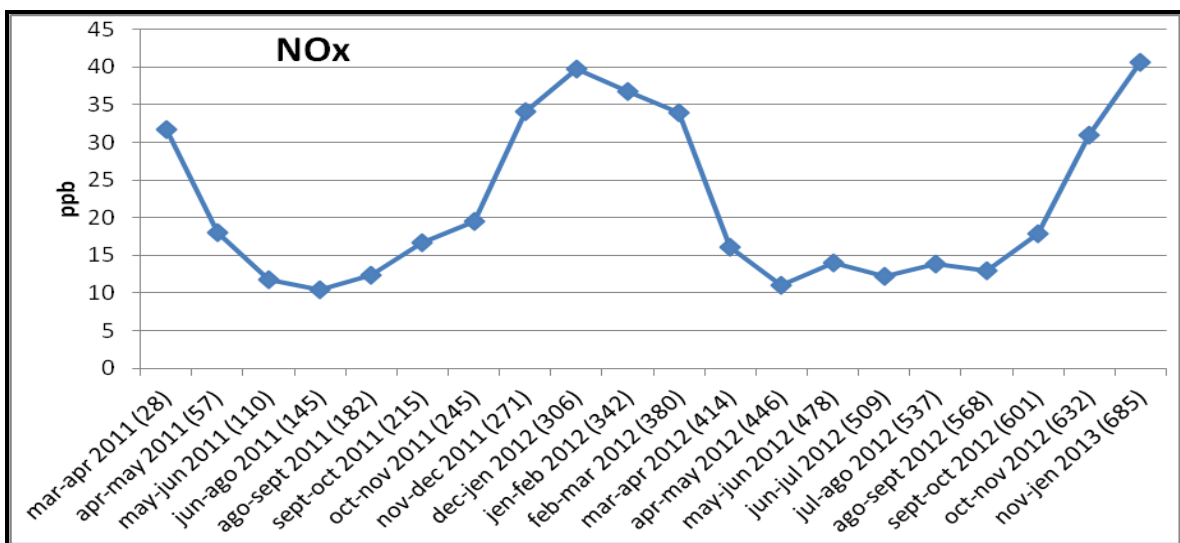
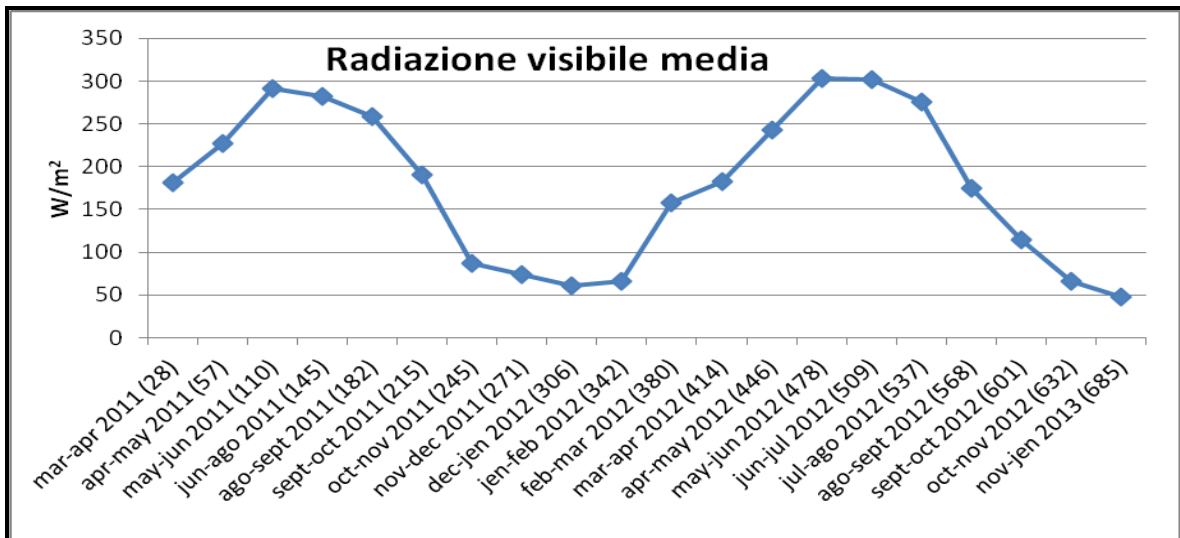


Figura 6.1, 6.2 e 6.3: andamento della radiazione solare, degli ossidi di azoto e dell'ozono presenti in antroposfera da marzo 2011 fino a gennaio 2013.

La radiazione solare è espressa, secondo il sistema internazionale, in W/m^2 , gli ossidi di azoto in ppb e l'ozono in mg/m^3 . Dai grafici si può subito vedere che sia la radiazione solare media che gli inquinanti considerati hanno un andamento stagionale con dei massimi nelle stagioni estive per la radiazione solare e l'ozono, in concomitanza con i valori minimi degli ossidi di azoto. Queste diminuzioni degli ossidi di azoto sono dovute al fatto che le radiazioni ultraviolette del sole promuovono l'ozono a discapito proprio degli ossidi di azoto, secondo uno schema di reazione spiegato nel capitolo 3. Parallelamente, quando nei periodi invernali si ha una diminuzione della radiazione ultravioletta solare, l'ozono viene promosso con maggiore difficoltà e gli ossidi di azoto risultano più concentrati.

6.1.2 PM10

I PM10 sono monitorati dalla centralina ARPA con cadenza giornaliera (figura 6.4).

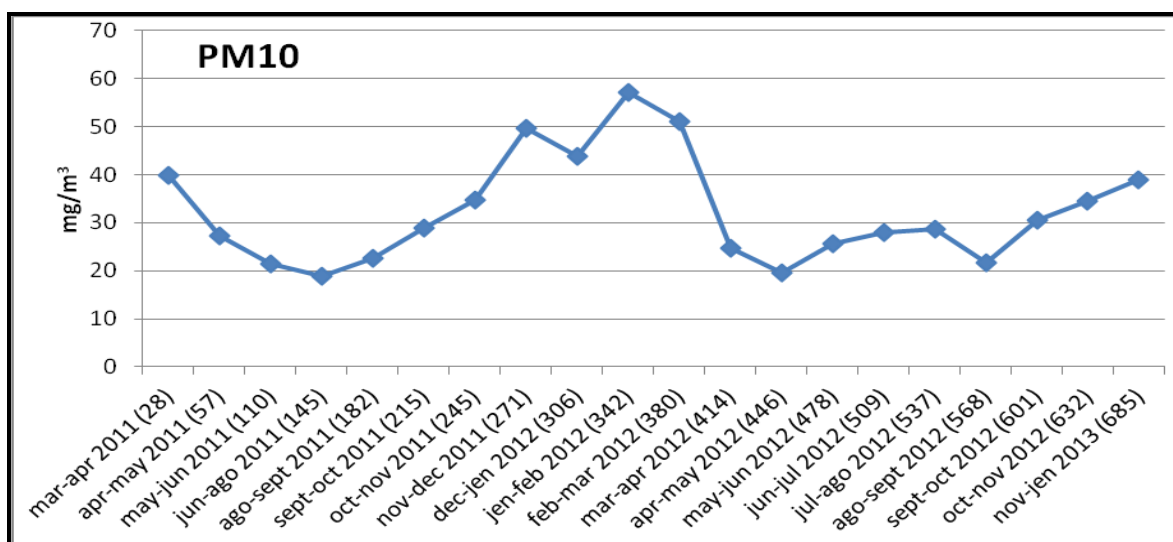


Figura 6.4: andamento dei PM10 da marzo 2011 a gennaio 2013.

L'unità di misura di monitoraggio dei PM10 è il mg/m^3 e dal diagramma mostrato si nota che essi seguono un andamento stagionale con valori più alti nei periodi invernali e più bassi in quelli estivi. Questo andamento è da imputare al diverso rimescolamento atmosferico in quanto, in zone temperate come Rimini, nei periodi caldi la temperatura espande l'atmosfera e gli inquinanti di conseguenza risultano più diluiti; di contro, nei periodi freddi, l'atmosfera si comprime e gli inquinanti si concentrano.

6.1.3 Precipitazioni e vento

Nelle figure 6.5 e 6.6 sono riportati i valori di precipitazione e la rosa dei venti relativa al periodo 9 marzo 2011 - 18 giugno 2013.

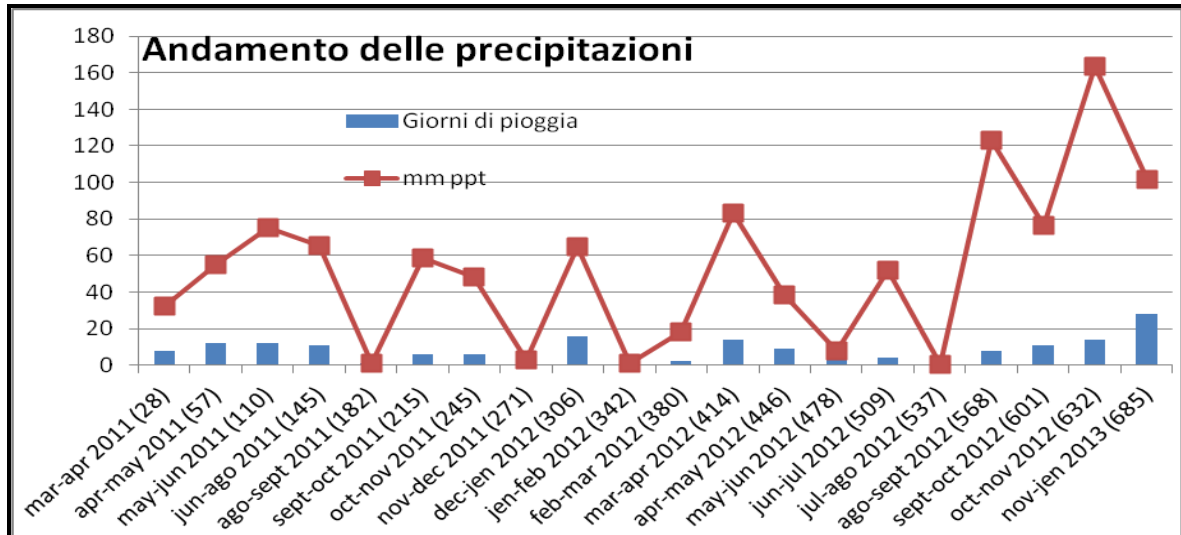


Figura 6.5: giorni di pioggia e dei millimetri caduti (marzo 2011 - gennaio 2013).

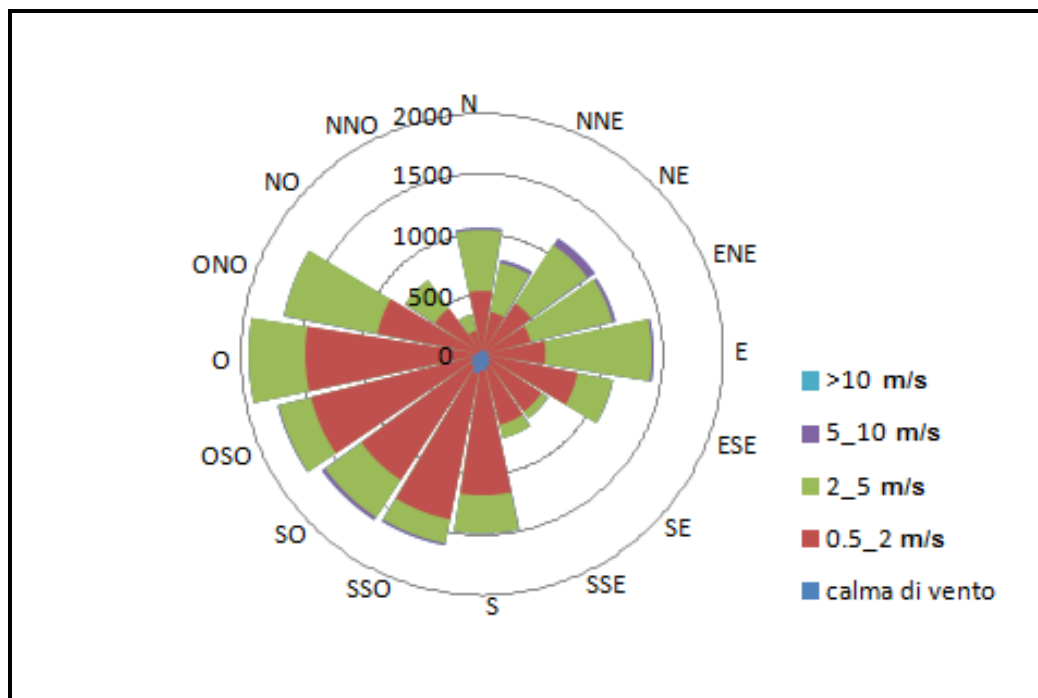


Figura 6.6: frequenza e velocità dei venti nella stazione idrometeorologica Rimini-Marecchia.

L'asse principale dei venti risulta perpendicolare alla linea di costa. Dal grafico si evidenzia che i venti provenienti da mare, anche se meno frequenti, risultano più intensi.

6.1.4 Temperatura, umidità relativa e Time of Wetness (TOW)

Il grafico 6.7 mostra la temperatura media dell'aria in °C dall'inizio dell'esposizione dei campioni fino a gennaio 2013 mentre il grafico 6.8 mostra la percentuale di umidità relativa nello stesso periodo di tempo. Dal confronto dei due grafici, si può notare che ad un abbassamento delle temperature corrisponde un aumento dell'umidità relativa e viceversa; questo accade perché la saturazione dell'aria è indirettamente proporzionale alla sua temperatura.

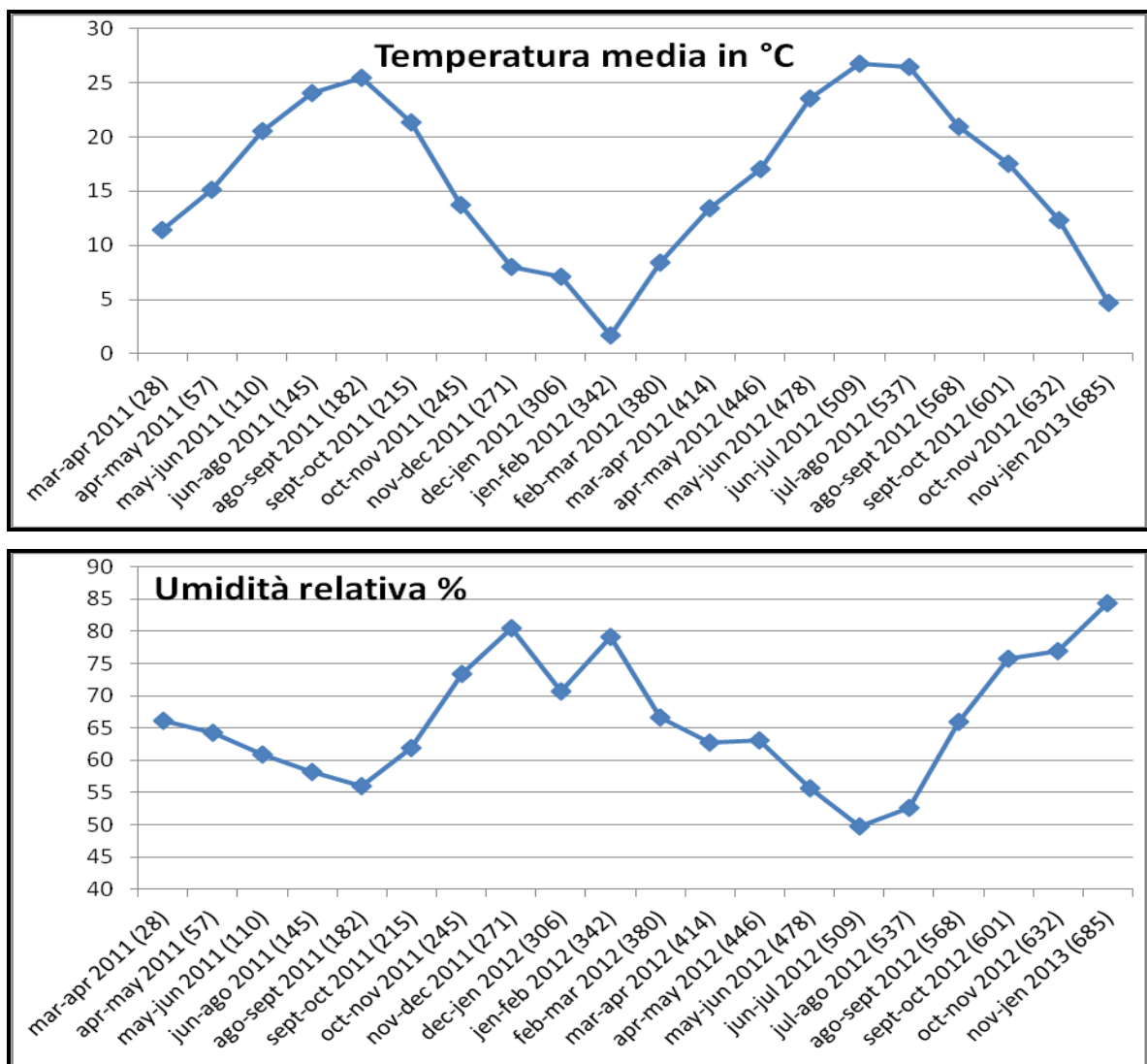


Figura 6.7 e 6.8: temperatura media dell'aria e umidità relativa % (marzo 2011 - gennaio 2013).

Dai precedenti diagrammi è possibile ottenere un altro importante parametro, il TOW, mostrato in figura 6.9.

Come descritto nel capitolo 3, il TOW è definito come il periodo di tempo durante il quale l'umidità relativa supera l'80% e la temperatura dell'aria è superiore ai 0°C

secondo quanto descritto dalla norma ISO 9223. In base a questa definizione, il TOW si può considerare come il periodo di tempo durante il quale sulla superficie esposta dei nostri campioni si forma un film continuo di elettrolita.

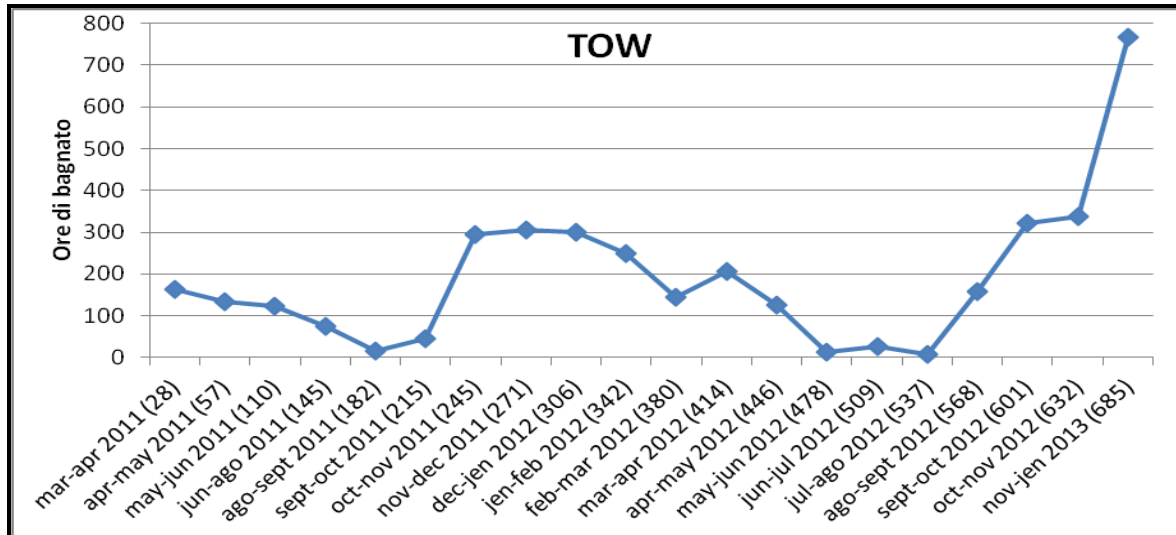


Figura 6.9: ore di TOW da marzo 2011 a gennaio 2013.

Possiamo notare un andamento simile al grafico dell'umidità relativa % e con un andamento stagionale, con valori più bassi durante i periodi estivi e maggiori nei periodi invernali. Da segnalare l'aumento molto spiccato del TOW nell'ultimo campionamento (novembre-gennaio 2013); come possiamo constatare anche dal grafico relativo alle precipitazioni (figura 6.5), quel periodo è coinciso con una grande quantità di precipitazioni e basse temperature (figura 6.7); questo ha fatto alzare i livelli di umidità relativa % e di conseguenza anche il TOW.

6.1.5 Classe ambientale

Sulla base dei dati meteorologici e la concentrazione dei cloruri nelle piogge e degli inquinanti atmosferici, il sito di esposizione naturale dei campioni di *Cor-Ten*, è classificato come:

- Categoria urbana per il contenuto in atmosfera di NO₂ in quanto, negli ultimi due anni, i µg/m³ medi sono stati 23,44;
- Categoria urbana/industriale per il contenuto in atmosfera di PM10 in quanto, negli ultimi due anni, i µg/m³ medi sono stati 30,99;
- S₁ per il contenuto in atmosfera di cloruri in quanto, come mostrato in tabella 3.4, negli ultimi due anni la deposizione di mg/(m²·giorno) è stata di 17,20;

- P_0 per il contenuto in atmosfera di SO_2 in quanto, dal 2007, secondo i dati idrometeorologici di ARPA, successivamente avvalorato dall'esperienza Radiello, risulta sotto i $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nella norma ISO 9223, per calcolare la classe di corrosione, non esiste una formula per ogni lega metallica; tra quelle proposte, la formula che più si adatta all'acciaio *Cor-Ten* è quella per l'acciaio al carbonio. Tale formula risulta essere

$$r_{\text{corr}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp(0,020 \cdot RH + f_{St}) + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,040 \cdot T)$$

dove $f_{St} = 0,150 \cdot (T - 10)$ quando $T \leq 10 \text{ }^\circ\text{C}$ altrimenti $-0,154 \cdot (T - 10)$

r_{corr} è velocità di corrosione del primo anno espressa in $\mu\text{m}/\text{y}$

T è la temperatura media dell'aria del primo anno di esposizione espressa in $^\circ\text{C}$

RH è l'umidità relativa percentuale media del primo anno di esposizione

P_d è la deposizione degli SO_2 espressi in $[\text{mg} / (\text{m}^2 \cdot \text{giorno})]$

S_d è la deposizione degli ioni Cl^- espressi in $[\text{mg} / (\text{m}^2 \cdot \text{giorno})]$

La seguente tabella mostra i parametri ricavati dalle analisi idrometeorologiche.

PARAMETRO	VALORE
Temperatura media	14,26
Umidità relativa media	67,09
Deposizione Cl^-	22,08
Deposizione SO_2	4

Tabella 6.1: valori utilizzati per calcolare r_{corr}

Come valore di SO_2 è stato preso il valore minimo della tabella 3.6.

In base ai parametri utilizzati, il valore r_{corr} corrisponde a circa $22,3 \mu\text{g}/\text{y}$; dalla tabella 3.8, possiamo vedere che questo valore corrisponde alla classe di corrosività C2, ovvero un'atmosfera poco corrosiva. Infatti la stessa norma descrive questa categoria come una "zona temperata, con bassi livelli di inquinamento atmosferico, tipico delle aree rurali o piccole città".

6.2 Analisi superficiali

Prima dell'esposizioni dei campioni, come descritto nel capitolo 5, sono state effettuate sui campioni delle analisi superficiali dei campioni tramite microscopio elettronico a

scansione (SEM-EDS), spettroscopia Raman e diffrazione di raggi X (XRD). Per ogni campione si è proceduto all'analisi di due zone distinte (Sp.1 ed Sp.2), come indicato nella figura 6.10.

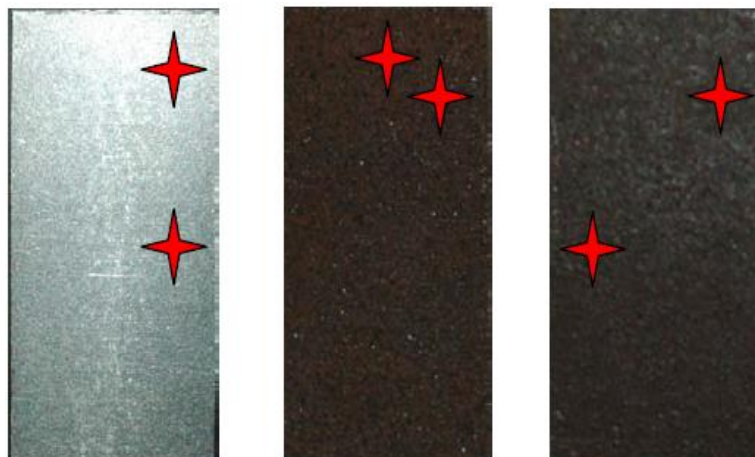


Figura 6.10: zone di analisi per analisi SEM-EDS e spettroscopia Raman.

I risultati dell'analisi SEM-EDS sono riassunti nella tabella 6.1.

SEM-EDS (peso %)														
500X		C	O	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
L	Sp.1	13,79	38,22	0,23	1,11	0,01	0,10	1,35	0,24	0,11	0,14	44,54	0,08	0,09
	Sp. 2	9,71	35,14		1,27	0,04		1,18		0,22	0,17	52,0,7	0,03	0,17
D	Sp. 1	10,86	37,38		1,07	0,02	0,04	1,58	0,07	0,12	0,20	48,53	0,04	
	Sp. 2	10,98	36,40		1,02	0,04	0,14	2,39	0,20	0,11	0,19	48,52		0,02
G	Sp. 1	7,73	2,53		0,65	0,13	0,01			0,81	0,47	87,13	0,24	0,31
	Sp. 2	3,95			0,75	0,04				0,81	0,57	93,24	0,32	0,33

Tabella 6.2: risultati delle analisi in SEM-EDS prima dell'esposizione dei campioni.^[66]

Dalla tabella possiamo notare subito che il cloro non è presente nella superficie dei campioni grezzi (G), mentre è presente nei campioni prepatinati Dark (D) e Light (L); in questi ultimi si riscontrano anche maggiori quantità di carbonio ma soprattutto di ossigeno, dovuti al fatto che hanno già sulla loro superficie una patina ossidata. Di seguito viene mostrato il risultato dell'analisi SEM-EDS a distanza di 9 mesi dall'esposizione.

SEM-EDS (peso %)														
500X		C	O	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
L4 UnShe	Sp. 1	2,28	39,9		0,48		0,27					57,0		
	Sp. 2	2,46	40,2		0,30		0,25					56,8		
	Sp. 3	2,41	39,8		0,40		0,24				0,34	56,7		
D4 UnShe	Sp. 1	2,54	39,3		0,33		0,30					57,4		
	Sp. 2	2,98	41,3		0,32		0,44	0,20	0,24			54,5		
	Sp. 3	2,21	41,0		0,41		0,30					56,0		
G4 UnShe	Sp. 1	2,70	40,9		0,28		0,27				0,26	55,5		
	Sp. 2	2,43	39,3		0,43							57,8		
	Sp. 3	2,03	40,9		0,37		0,20	0,26				56,2		
L1 She	Sp. 1	3,49	39,1	0,25	0,88		0,21	0,80		0,18		54,9		
	Sp. 2	3,48	39,5	0,27	1,04		0,31	0,93	0,19			54,2		
	Sp. 3	3,97	40,3		1,25		0,30	1,03	0,20			52,9		
D1 She	Sp. 1		40,3	0,44	1,84		0,39	1,76	0,31		0,26	54,6		
	Sp. 2	4,56	39,1	0,40	1,55		0,30	1,36	0,32			52,3		
	Sp. 3	4,89	38,8	0,26	1,32		0,32	1,23	0,21			52,9		
G1 She	Sp. 1	3,45	40,2	0,16	0,38		0,39	0,65	0,32			54,1		
	Sp. 2	3,91	40,4	0,24	0,52		0,35	0,54	0,30			53,3		
	Sp. 3	4,12	39,8	0,26	0,63		0,22	0,18	0,40		0,31	54,0		

Tabella 6.3: risultati SEM-EDS a distanza di 9 mesi dall'esposizione.^[67]

Rispetto l'analisi iniziale possiamo subito notare il calo della percentuale di ferro sulla superficie dei campioni grezzi (G) e un grande aumento della percentuale di ossigeno; ciò indica un processo di ossidazione in pieno sviluppo. Per i campioni non riparati delle finiture D e L possiamo notare una percentuale stabile di cloro, mentre nella finitura G si riscontra un aumento in quanto non presente prima dell'esposizione. Il cloro invece non risulta presente nei campioni riparati.

Nonostante le concentrazioni di ossidi di zolfo in atmosfera siano sotto il limite di rivelabilità, nel lungo periodo si può notare un sostanziale aumento generalizzato di zolfo nella superficie del *Cor-Ten*; questo induce a pensare che lo zolfo interagisca molto bene sulla superficie degli acciai.

Di seguito sono riportati i risultati della spettroscopia Raman prima dell'esposizione.

SPETTROSCOPIA RAMAN PRIMA DELL'ESPOSIZIONE	
FINITURA L	Maghemite
FINITURA D	Ematite, Lepidocrocite, Akaganeite

Tabella 6.4: fasi riscontrate in spettroscopia Raman prima dell'esposizione.^[66]

Non è stato possibile leggere la finitura G perché la spettroscopia Raman non legge il legame metallico. Questi dati vengono confrontati con i risultati ottenuti dopo 9 mesi di esposizione.

SPETTROSCOPIA RAMAN PRIMA DELL'ESPOSIZIONE	
FINITURA G She	Lepidocrocite, Akaganeite, Goethite, Magnetite
FINITURA L She	Akaganeite, Goethite, Ematite, Lepidocrocite
FINITURA D She	Akaganeite, Goethite, Lepidocrocite, Ematite
FINITURA G UnS	Lepidocrocite, Akaganeite, Goethite, Magnetite
FINITURA L UnS	Ematite, Lepidocrocite, Magnetite
FINITURA D UnS	Goethite, Lepidocrocite, Akaganeite, Magnetite, Maghemite

Tabella 6.5: fasi riscontrate in spettroscopia Raman dopo 9 mesi di esposizione.^[67]

Dal confronto possiamo subito notare che sono presenti molte più fasi dopo 9 mesi di esposizione, in quanto sono in atto processi di ossidazione.

Dopo 9 mesi, in tutte le fasi è presente Lepidocrocite; questo perché questa fase è il primo prodotto del processo di ossidazione che, successivamente, a seconda dell'ambiente di esposizione, viene trasformata in Goethite.^[68]

Nei provini esposti (UnS) si riscontra sempre Magnetite e in un caso anche la Maghemite; queste fasi si sviluppano negli strati più interni di ossido e quindi risultano più rilevabili qualora il campione di *Cor-Ten* abbia subito processi di lisciviazione dovuto alle precipitazioni.

Infine sono state quantificate le varie fasi dopo 9 mesi di esposizione tramite XRD e i risultati sono riportati in tabella 6.6.

Composto	UnSheltered (esposto)			Sheltered (riparato)			Legenda: -: Non rivelabile +/-: Tracce +: Rivelabile ++: Rivelabile in quantità significative
	L4	D4	G4	L1	D1	G1	
Magnetite/Maghemite	++	++	+	+	+	+	
Lepidocrocite	+	+/-	+	++	++	++	
Akaganeite	+	+	+	+	+	+	
Goethite	+/-	+/-	+	+	+/-	+	
Ematite	+	-	-	+/-	-	+	
Ferrite	+	+	+	+	+	+	

Tabella 6.6: risultati delle analisi XRD sulle superfici dopo 9 mesi di esposizione.^[67]

Dai risultati delle analisi, si può notare che, analogamente a quanto riscontrato nei risultati della spettroscopia Raman, nei campioni non protetti vi è una quantità significativa di Magnetite e Maghemite.

Nei campioni protetti invece, è rilevabile in quantità significative la Lepidocrocite che, come detto precedentemente è il primo prodotto di ossidazione che si forma; in questi campioni, l'azione corrosiva e lisciviante delle precipitazioni incide in maniera meno marcata rispetto i campioni non protetti, rallentando di fatto tutti i processi corrosivi.

6.3 Analisi della NAR e AR

Analogamente alle analisi delle superfici dei campioni esposti, sono state effettuate le medesime analisi sulle polveri di NAR e AR. Tali polveri sono state ottenute eseguendo un test di invecchiamento accelerato "Wet & Dry" su un campione di *Cor-Ten* grezzo.

Nella tabella 6.7 vengono mostrati i risultati analizzati in SEM-EDS.

SEM-EDS (peso %)														
500X		C	O	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
G	Sp. 1	7,73	2,53		0,65	0,13	0,01			0,81	0,47	87,13	0,24	0,31
	Sp. 2	3,95			0,75	0,04				0,81	0,57	93,24	0,32	0,33
AR	Sp. 1	3,05	28,79		0,23	0,05				0,13	0,17	66,82	0,17	
	Sp. 2	2,01	28,12		0,33	0,13					0,15	63,26	0,16	
	Sp. 3	3,86	31,66		0,37					0,14	0,18	63,26	0,17	0,36
NAR	Sp. 1	19,53	36,07		0,07	0,06					0,22	43,93		0,13
	Sp. 2		35,21		0,12	0,09					0,32	64,08		0,19

Tabella 6.7: risultati analisi AR e NAR in SEM-EDS.^[66]

I risultati vengono confrontati con i valori ottenuti nella medesima analisi per la finitura grezza. Si può subito notare che nelle polveri è molto più alto il contenuto di ossigeno rispetto la superficie del campione in quanto sono i prodotti di corrosione che si staccano preferenzialmente. Da notare inoltre che il cromo e il manganese sono poco presenti nelle polveri a dimostrazione di quanto questi metalli siano aderenti alla lega metallica.

L'analisi Raman è mostrata nella tabella 6.8.

SPETTROSCOPIA RAMAN SULLA AR E NAR	
AR	Lepidocrocite, Ematite, Goethite, Magnetite, Akaganeite
NAR	Lepidocrocite, Ematite, Goethite, Magnetite, Akaganeite

Tabella 6.8: spettroscopia Raman sulle polveri di AR e NAR.^[66]

Infine, sono state caratterizzate le polveri di AR e NAR tramite analisi XRD e i risultati sono mostrati in figura 6.11.

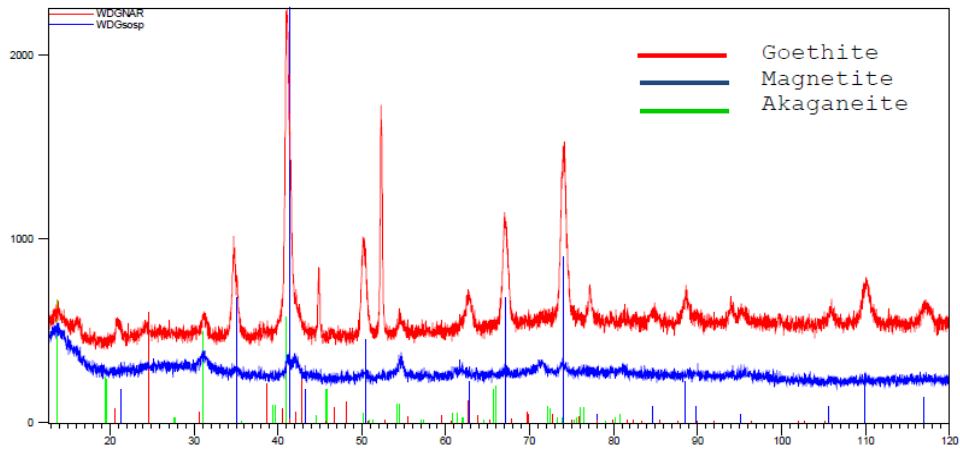


Figura 6.11: spettro agli XRD della polvere di AR (in rosso) e di NAR (blu).^[66]

I due spettri presentano picchi in corrispondenza degli stessi valori dell'angolo di diffrazione e questo ci suggerisce che contengono le stesse fasi, ovvero Goethite, Magnetite e Akaganeite. Nello spettro della NAR è presente una quantità più bassa di Magnetite rispetto a quello della AR; questo indica che la Magnetite rimane più aderente al campione.

6.4 Mass variation

Con cadenza mensile, viene valutata la massa di ogni campione per determinare la variazione che ha subito dall'inizio dell'esposizione. La variazione viene calcolata secondo la seguente formula:

$$MV = P_t - P_i$$

dove MV sta ad indicare la variazione di massa, P_t è il peso del provino nel momento del campionamento e P_i è il peso dello stesso provino nel momento dell'esposizione. In base a quanto detto, sono stati elaborati i seguenti diagrammi.

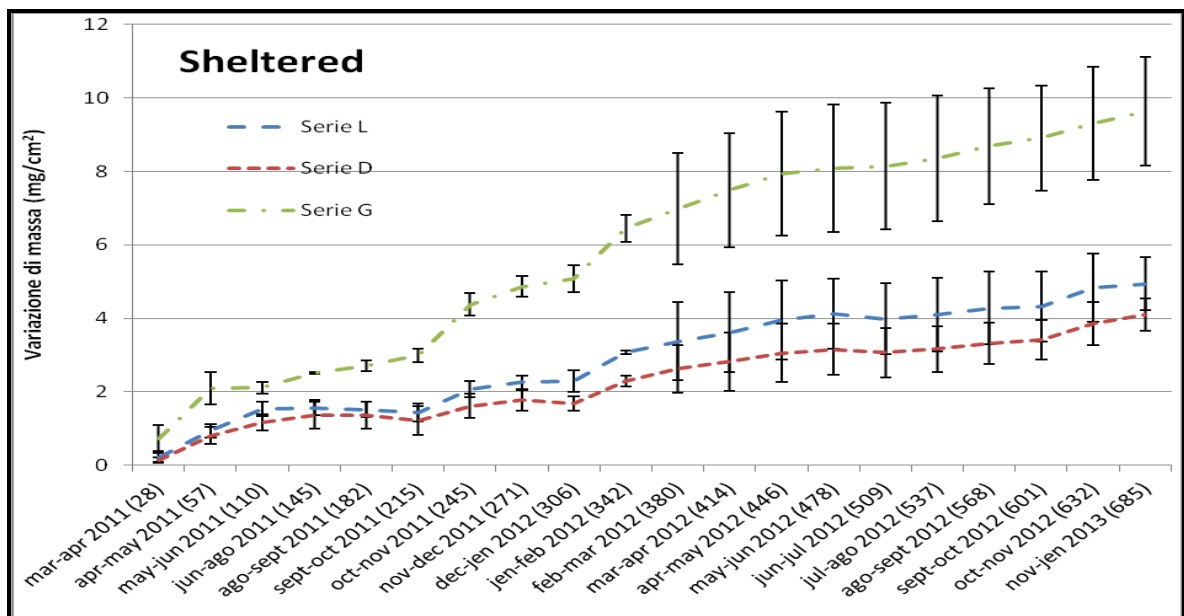
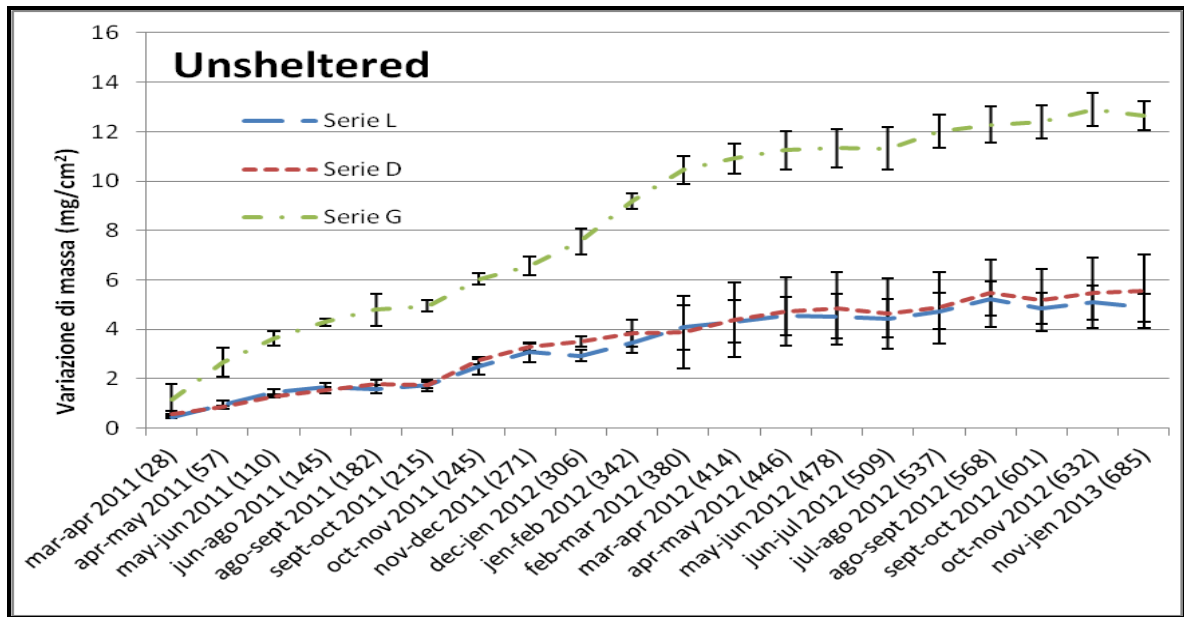


Figura 6.12 e 6.13: variazione di massa per i provini UnSheltered e Sheltered; i numeri tra parentesi indicano i giorni passati dall'esposizione dei campioni.

Dai 2 grafici relativi alle variazioni di massa, quello per i campioni esposti (UnSheltered) e quello per i campioni riparati (Sheltered), si nota subito un aumento di peso durante il periodo di esposizione per tutte le tipologie di provini esposti: L - prepatinato; D - Prepatinato cerato; G - grezzo.

Sia le serie riparate che quelle non riparate, hanno infatti subito un processo di alterazione superficiale che ne ha aumentato la massa. Tale aumento è imputabile alla formazione di una patina ossidata costituita da ossidi ferrosi e composti di alterazione chimica. Si può notare che tutte le serie dei campioni UnSheltered hanno una variazione di massa superiore ai campioni Sheltered (circa di 2mg/cm^2), questo a dimostrazione che

i processi di trasformazione chimica dovuti alla corrosione sono più efficaci dell'azione di lisciviazione. Infatti gli UnSheltered hanno maggiore interazione con l'acqua piovana, che di conseguenza ne velocizza i processi di alterazione. Da entrambi i diagrammi, si può notare anche che i campioni grezzi (G) hanno una variazione di massa superiore alle altre due finiture; ciò si spiega con il fatto che questa serie non ha subito un trattamento di ossidazione accelerato preliminare come le serie D e L e, in conseguenza di ciò, si corrode in modo più veloce delle altre due finiture che invece hanno una superficie protetta. Da notare che le finiture L e D hanno una variazione di massa sostanzialmente uguale.

Dai diagrammi, si evidenzia che la variazione di massa dei campioni Sheltered non si è stabilizzata. Tutti i campioni sembrano indicare un medesimo aumento di massa.

Diverso il comportamento degli UnSheltered i quali sembrano aver raggiunto una maggior stabilità con scarsa variazione di massa.

È stata effettuata, per ogni campionamento, una differenza tra le variazioni di massa del campione grezzo (G) e delle altre due finiture (L e D), sia per i campioni Sheltered che per gli UnSheltered. I risultati sono mostrati nelle figure 6.14 e 6.15.

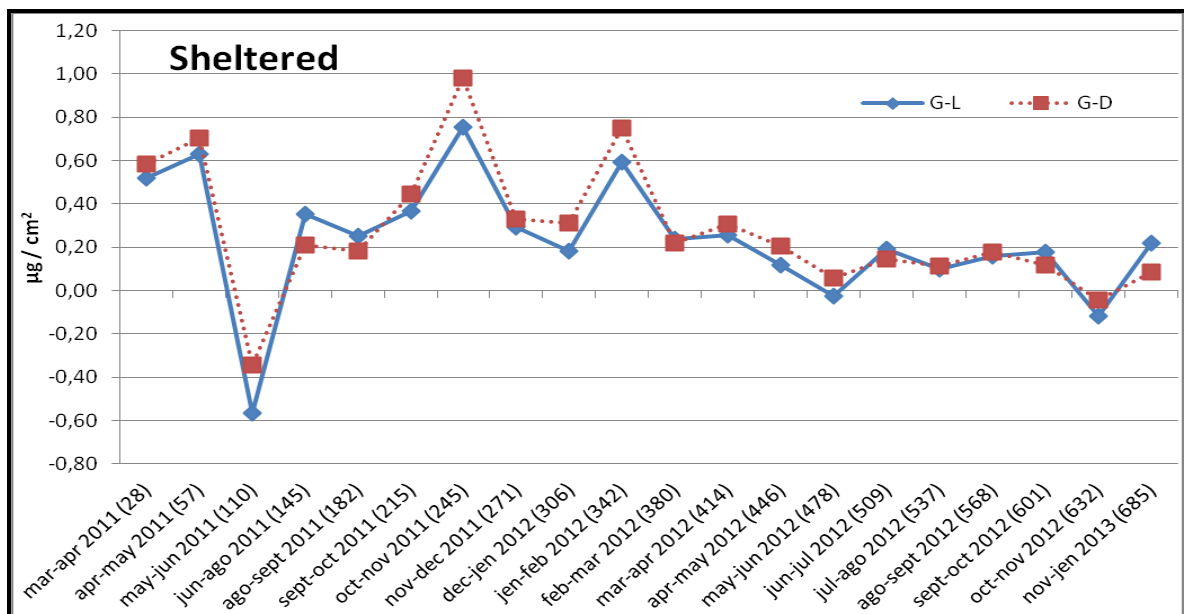
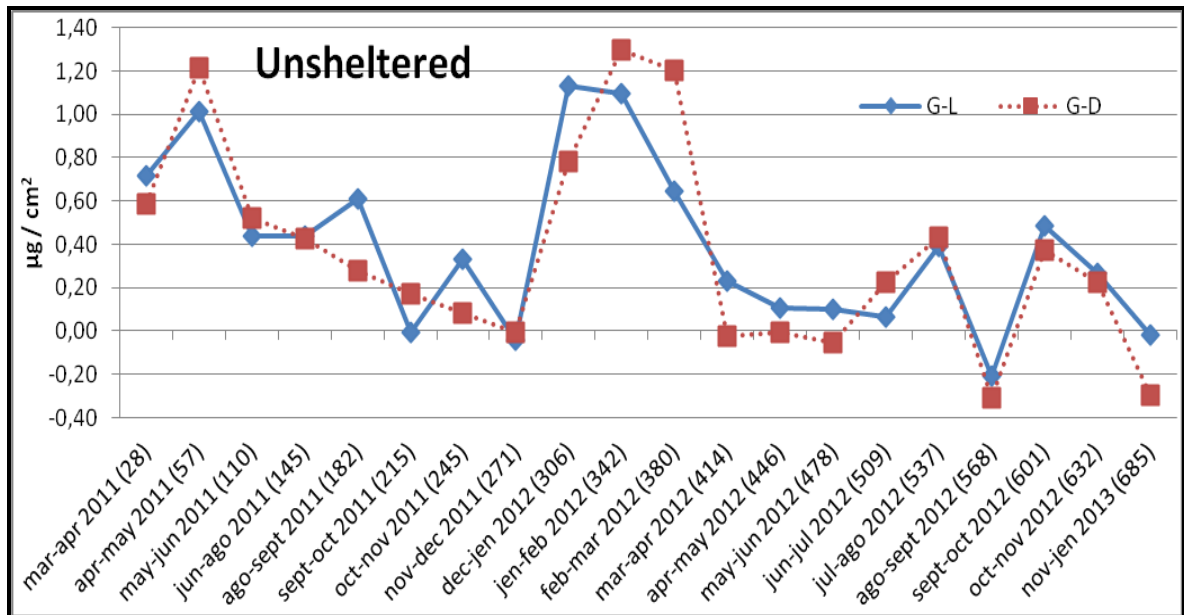


Figure 6.14 e 6.15: variazione delle finiture L e D con la finitura G; i numeri tra parentesi indicano i giorni passati dall'inizio dell'esposizione.

I due grafici mostrano che per gli Sheltered, dopo quasi due anni di esposizione, tutte le finiture hanno raggiunto sostanzialmente la stessa velocità di corrosione (in particolare da maggio-giugno 2012). Nel caso dei campioni UnSheltered non si riscontra una tendenza di uniformità nel comportamento corrosivo tra finiture L, D e G.

6.5 Analisi del lisciviato

6.5.1 Flussi e pH

I flussi di lisciviato raccolto per ogni finitura e il flusso totale mediato sono riportati nelle figure 6.16 e 6.17.

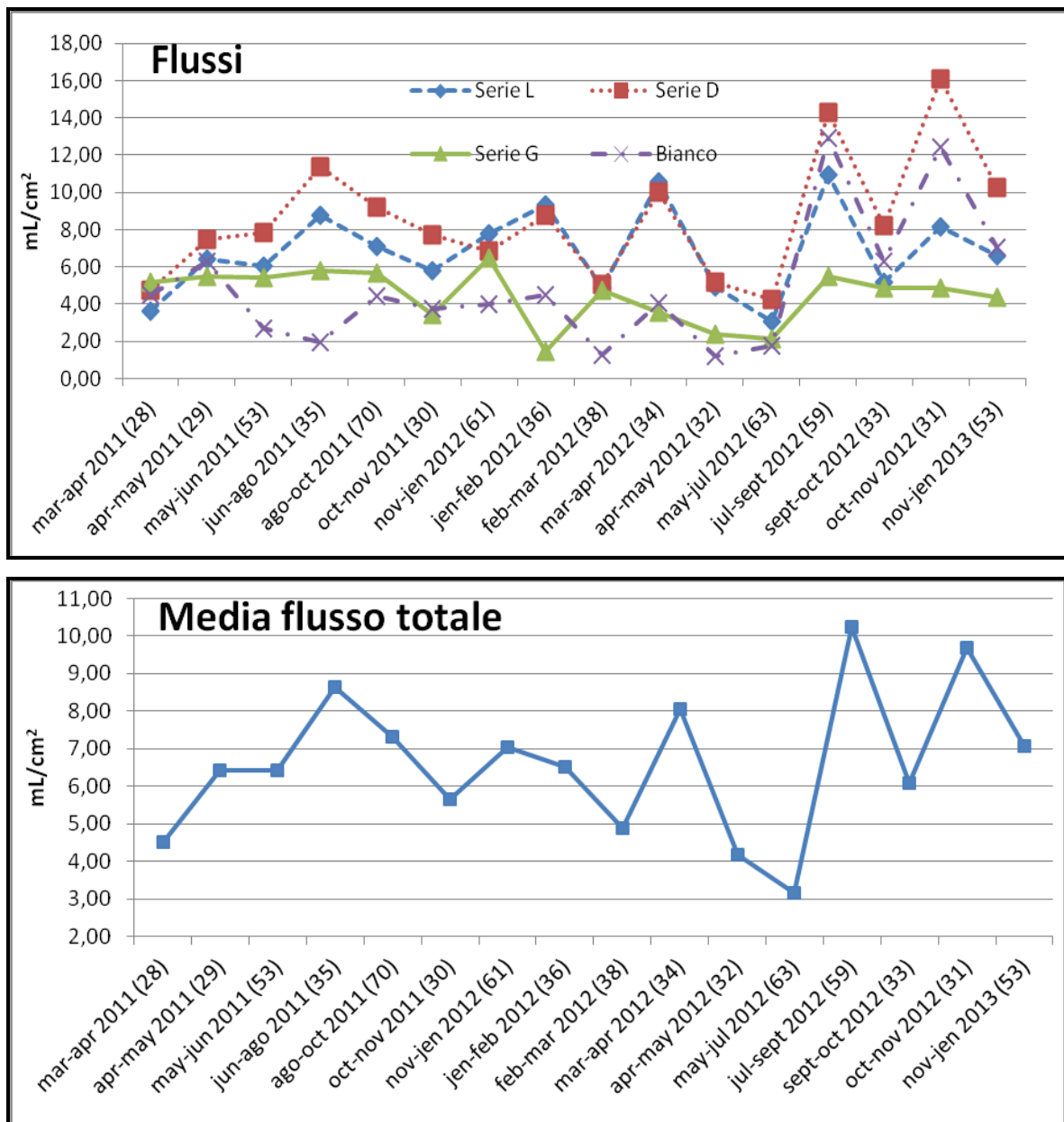


Figura 6.16 e 6.17: flusso mediato per ogni finitura e flusso totale.

Il flusso segue l'andamento delle precipitazioni, confrontabile con la figura 6.5.

La figura 6.18 mostra i pH delle soluzioni raccolte.

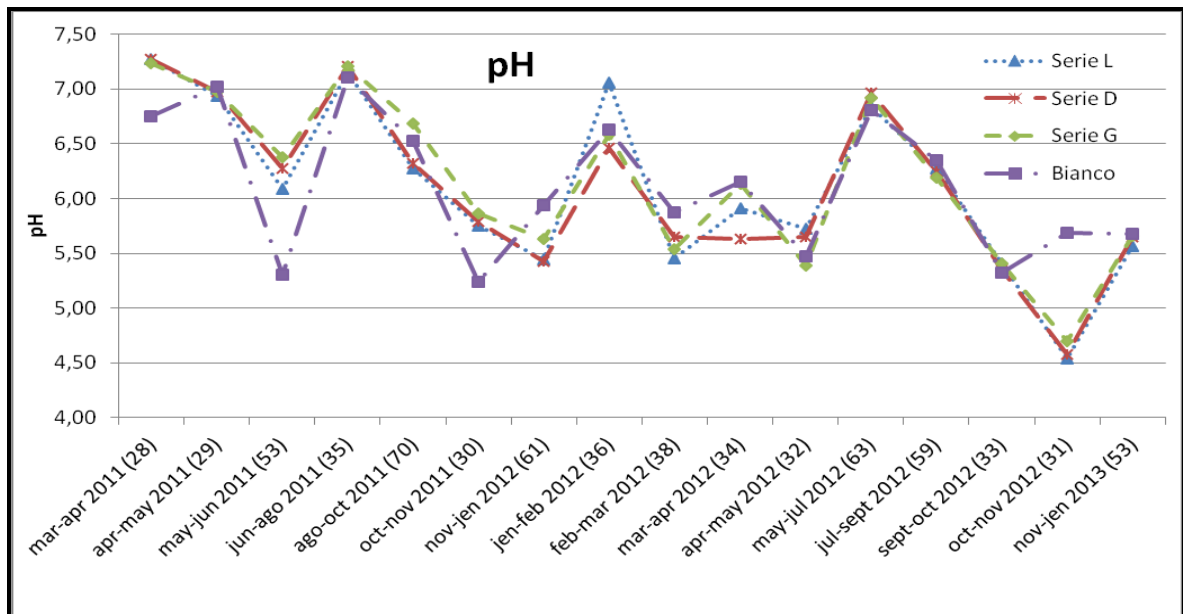


Figura 6.18: pH suddivisi per finitura per ogni campionamento.

I pH di tutte le soluzioni, bianco compreso, sono misurati ad ogni campionamento. I valori registrati sono molto simili tra loro e al bianco. I valori sono compresi tra 7 e 5.2 circa; ciò indica che i prodotti derivanti dalla lisciviazione dei campioni, non alterano in modo significativo il pH delle deposizioni bulk raccolte. Si registrano due eccezioni in maggio-giugno 2011 dove il pH del bianco è più acido e ottobre-novembre 2012 dove viceversa i lisciviati mostrano pH più acidi (4.5).

6.5.2 Cationi ed anioni

Particolare attenzione, per via dell'azione corrosiva, è stata rivolta agli ioni cloruro. In figura 6.19 e 6.20 vengono mostrati i dati dei cloruri e dello ione sodio espressi come $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

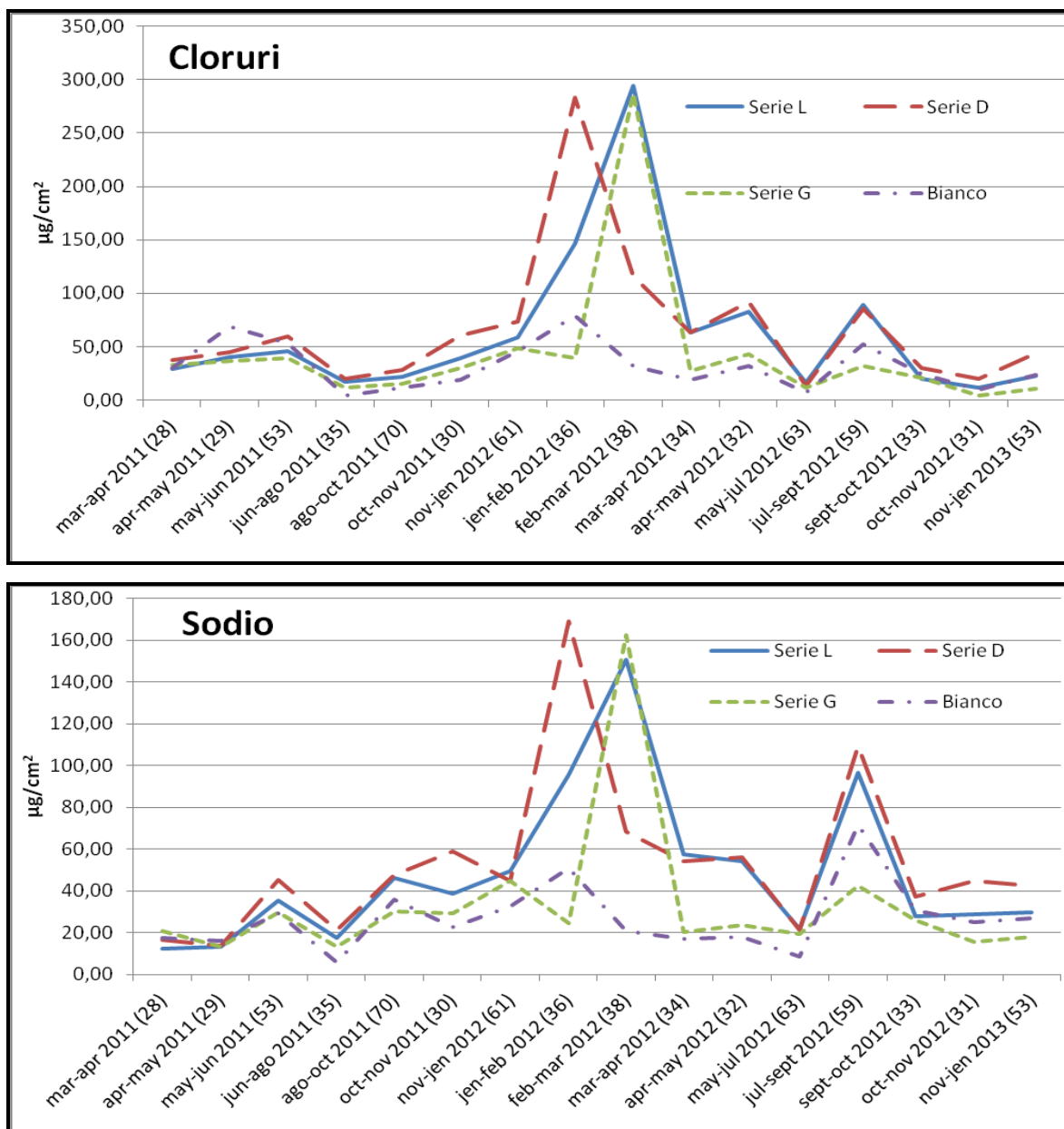


Figure 6.19 e 6.20: dati dei cloruri e dello ione sodio.

I numeri tra parentesi indicano i giorni passati tra un campionamento e quello successivo.

I cloruri risultano gli ioni più concentrati tra tutti quelli misurati; questo si può giustificare con il fatto che ci troviamo molto vicino al mare.

In corrispondenza dei campionamenti di gennaio-febbraio 2012 per la finitura D e di febbraio-marzo 2012 per le finiture L e G si possono notare valori estremamente più

elevati della media; come si può osservare dalla figura 6.19, i provini della serie D non trattengono gli ioni cloruro a differenza dei provini delle serie G e L, che mostrano valori elevati solo durante il campionamento successivo. Questi picchi potrebbero derivare dallo spray marino che è la fonte primaria di ioni cloruro; la conferma di ciò si ha osservando gli elevati valori di ioni sodio riscontrati negli stessi periodi (figura 6.20). Nel periodo gennaio-febbraio 2012 si sono registrate scarse precipitazioni (figura 6.5) di conseguenza, si suppone che le deposizioni di cloruri e ioni sodio sui provini siano avvenute per mezzo dei venti spirati da mare. La rosa dei venti riferita al periodo in questione (6.21) mostra che il vento spirato da est e quindi dal mare, carico di spray marino, è stato meno frequente di quello spirato da ovest, ma di maggiore velocità (condizione che favorisce la formazione di spray).

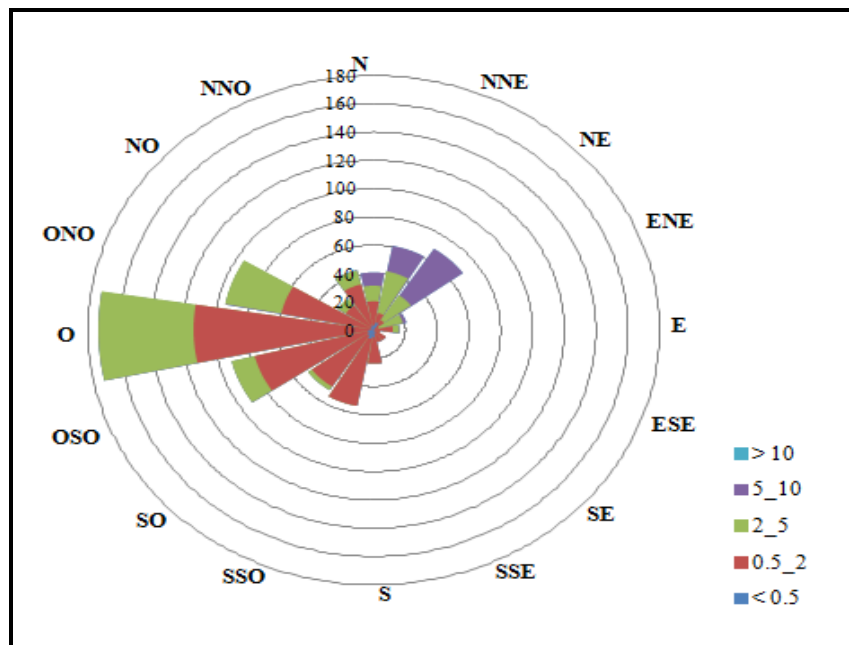


Figura 6.21: frequenza e velocità dei venti nel periodo gennaio-febbraio 2012.

Dai risultati ottenuti si può dedurre che la ceratura (serie D) riduce la capacità della patina di trattenere gli ioni e quindi il loro rilascio è immediato; di contro, sia i campioni grezzi (G) che quelli prepatinati (L) trattengono più efficacemente gli ioni, che vengono rilasciati soltanto in seguito ad eventi di precipitazione (campionamenti successivi).

Il bianco (Tune) mostra valori di cloruri e ioni sodio più bassi rispetto alle varie finiture probabilmente perché il porta-provini in teflon non ha la medesima efficacia nel

trattenere lo spray marino delle patine più rugose dei provini di acciaio. Di conseguenza nel bianco si riscontrano minori quantità di ioni cloruro rispetto agli altri lisciviati.

Viene confrontato il rapporto tra sodio e cloro di tutte le finiture con il valore dello spray marino riportato in tabella 3.4.

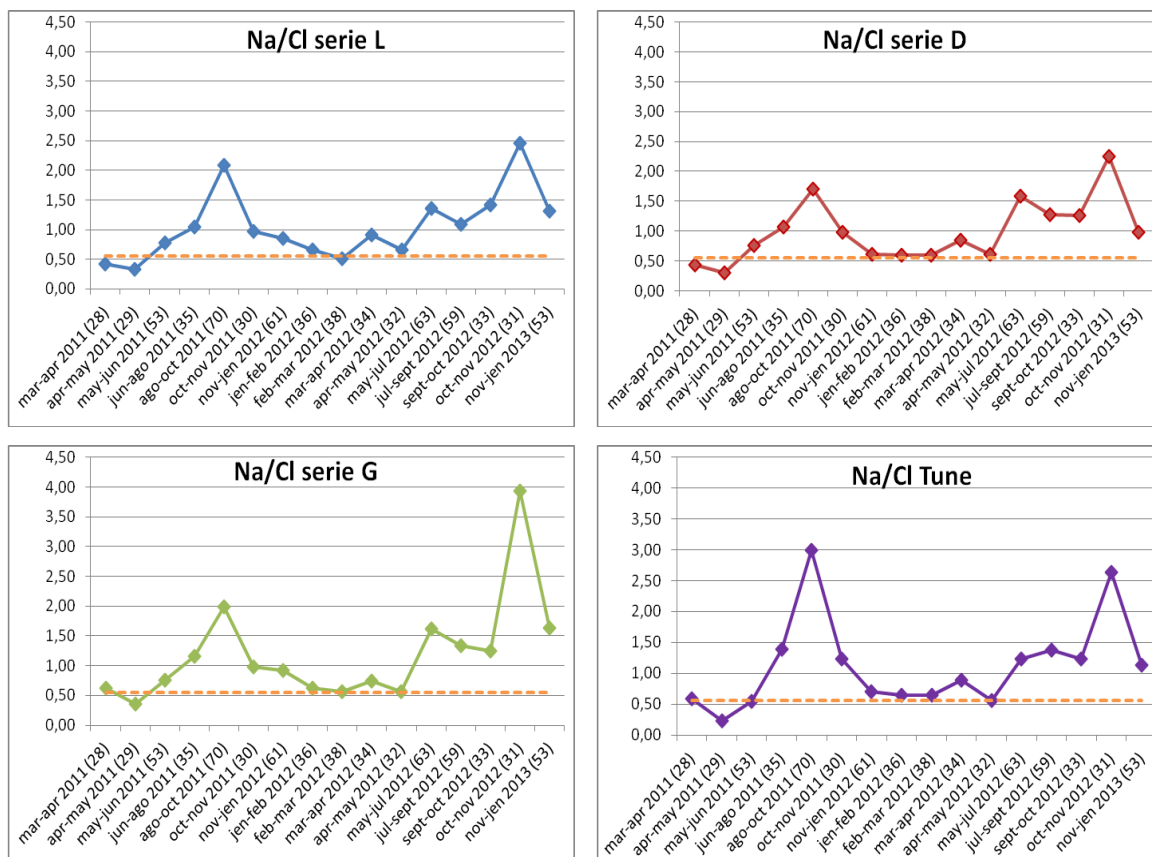


Figura 6.22: confronto tra il rapporto sodio/cloro rilevato e il valore dello spray marino (linea tratteggiata).

In tutte le finiture e nel bianco, possiamo notare che il rapporto tra ione sodio e cloruri, sia maggiore del valore dello spray marino. Questo può essere dovuto da un lato all'interazione dei cloruri con la lega metallica, dall'altro alla deposizione di PM già impoverite di ioni cloro a causa di processi di *Chloride depletion* che avvengono in atmosfera.

Vengono confrontati i valori medi di 5 ioni rapportati ai valori medi dei cloruri. Il confronto è stato effettuato utilizzando i valori del bianco dell'esperimento *Cor-Ten* (Tune) con i valori delle deposizioni bulk. L'analisi delle deposizioni bulk, effettuate dal gruppo di ricerca dei Laboratori Malatesta di Rimini, permette di analizzare il contenuto delle precipitazioni raccolte tramite un campionatore delle deposizioni wet & dry. Tale

operazione è utile in quanto uno dei punti di raccolta si trova nello stesso luogo dell'espositore dei provini. I risultati ottenuti sono confrontati con quelli riportati in tabella 3.4.

VALORI RAPPORATI AI CLORURI (g/g)					
	SODIO	ZOLFO	POTASSIO	CALCIO	MAGNESIO
Rapporti nello spray marino	0,556	0,139	0,021	0,021	0,067
Tune	1,128	0,236	0,119	0,515	0,098
Bulk	0,611	0,169	0,083	1,053	0,100

Tabella 6.9: confronto *Cor-Ten* e bulk con dati bibliografici.

I valori del Tune e dei bulk, sono stati mediati per il periodo che va da marzo-aprile 2011 fino a novembre-gennaio 2013. I valori dello zolfo sono stati ottenuti dividendo lo ione solfato per il suo peso molecolare (≈ 96 g/mol), moltiplicati per il peso molecolare dello zolfo (≈ 32 g/mol).

I dati del Tune discostano molto dai valori delle deposizioni. La spiegazione plausibile è che i due sistemi di campionamento abbiano differente efficacia nel trattenere le deposizioni atmosferiche.

Di seguito sono mostrati i dati di tutti gli altri ioni analizzati.

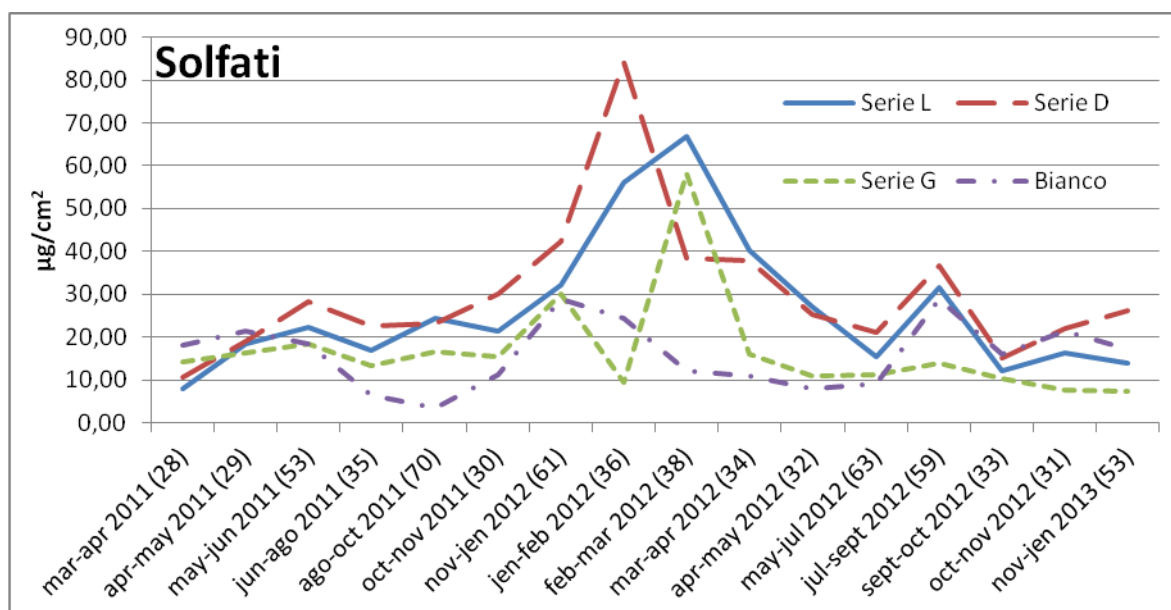


Figura 6.23: dati dei solfati. I numeri tra parentesi indicano i giorni passati tra un campionamento e quello successivo.

I solfati rappresentano gli anioni più concentrati dopo i cloruri. Possono provocare problemi di corrosione accelerata alle leghe metalliche. Si può notare che il diagramma è simile a quello dei cloruri; questo perché la provenienza di tali ioni deriva dallo spray marino. Anche in questo caso la finitura cerata, trattiene meno tempo gli ioni solfato rispetto le altre finiture.

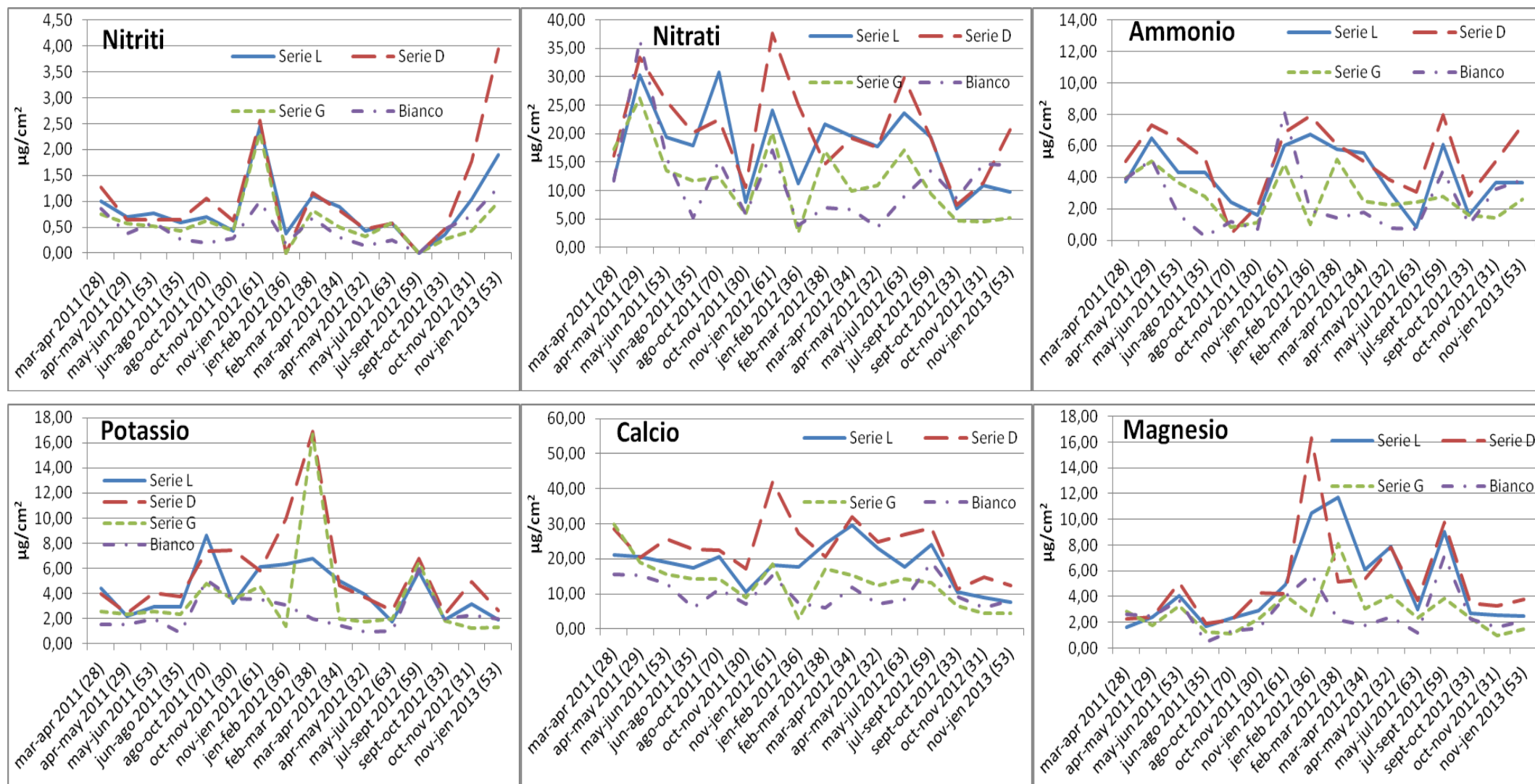


Figura 6.24: analisi in cromatografia ionica. I numeri tra parentesi indicano i giorni passati tra un campionamento e quello successivo.

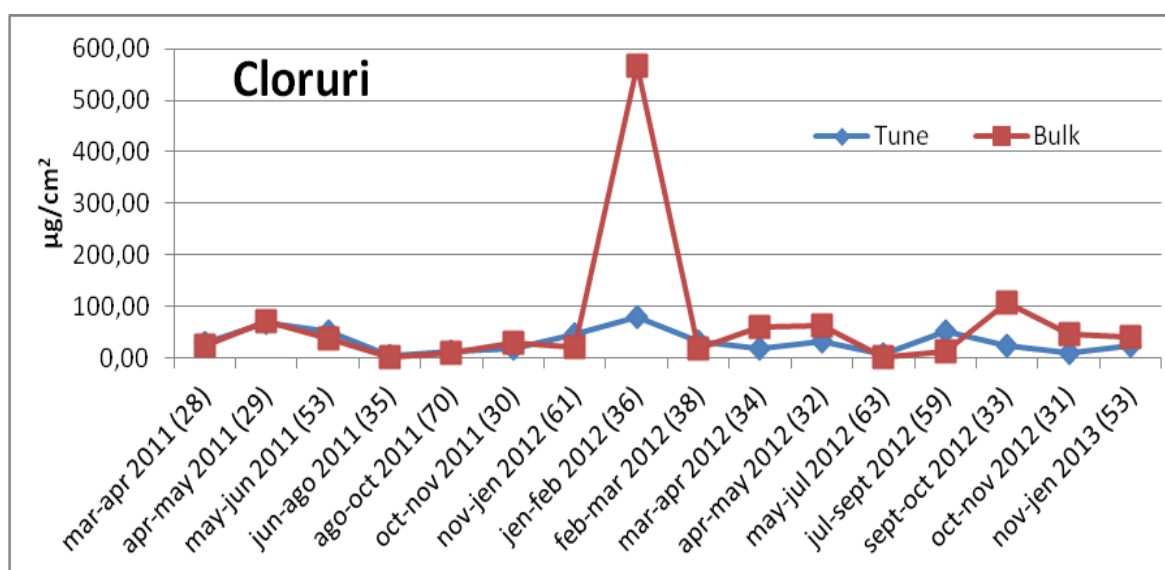
Possiamo notare che tutti gli ioni considerati hanno un andamento irregolare ma le loro concentrazioni risultano essere decisamente inferiori rispetto quelle dei cloruri. Per effettuare una valutazione statistica di quanto uno ione sia correlato ad un altro, si è eseguita una correlazione di Pearson.

	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
Cl ⁻		-0,01	0,25	0,89	0,91	0,66	0,37	0,85	0,48
NO ₂ ⁻			0,31	0,14	-0,02	0,10	0,19	-0,08	0,39
NO ₃ ⁻				0,41	0,19	0,24	0,72	0,24	0,61
SO ₄ ²⁻					0,90	0,68	0,55	0,88	0,64
Na ⁺						0,74	0,38	0,90	0,47
K ⁺							0,41	0,54	0,38
Ca ²⁺								0,48	0,62
Mg ²⁺									0,56
NH ₄ ⁺									

Tabella 6.10: correlazioni di Pearson tra gli ioni.

Come possiamo vedere dalla tabella, la correlazione maggiore si ha tra i cloruri e lo ione sodio; possiamo notare anche alte correlazioni tra cloruri, solfati e magnesio. Anche il sodio ha forti correlazioni con i solfati e il magnesio. La spiegazione di queste correlazioni così elevate può essere data dal fatto che questi ioni sono trasportati tutti insieme dallo spray marino.

È stato effettuato un confronto tra gli ioni analizzati nel bianco (Tune) e quelli nel bulk posto accanto all'espositore. I risultati sono mostrati nei grafici seguenti.



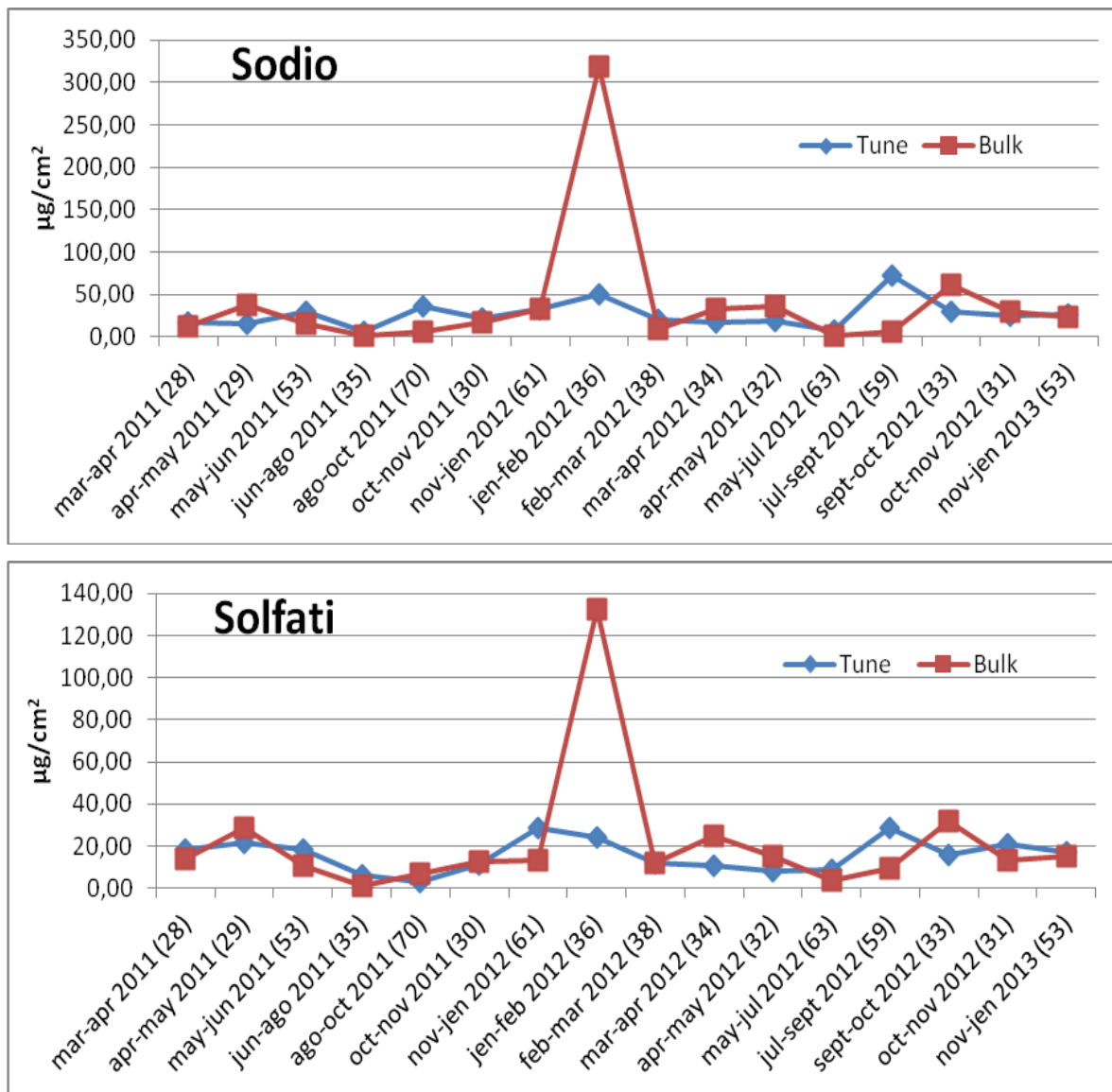


Figure 6.25, 6.26 e 6.27: confronto tra deposizioni bulk e Tunde per cloruri, ione sodio e solfati.

Come si può vedere dai picchi notevolmente più alti di gennaio-febbraio 2012 per tutti gli analiti delle deposizioni bulk rispetto il Tunde, si dimostra ulteriormente che quest'ultimo non ha la capacità di trattenere a lungo le deposizioni atmosferiche, che vengono rilasciate anche senza il verificarsi di precipitazioni.

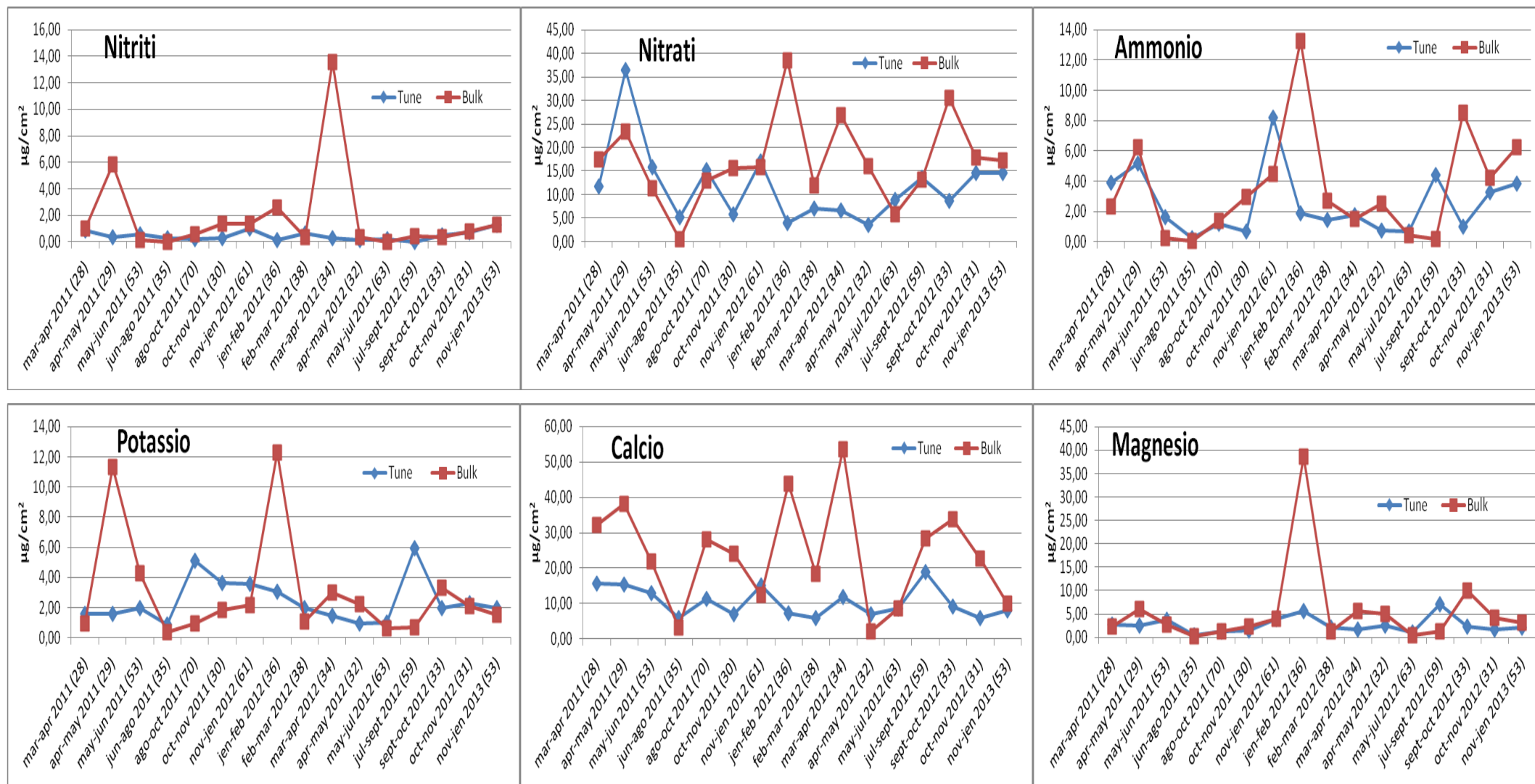


Figure 6.28: confronto tra Tune e deposizioni bulk per vari analiti.

Le deposizioni bulk hanno tendenzialmente valori più elevati di ioni rispetto al Tune; questo può in parte essere spiegato dal diverso sistema di raccolta: infatti, per le deposizioni si usa un contenitore di raccolta rivolto verso l'alto, mentre, come spiegato in precedenza, nel nostro esperimento i porta-provini sono rivolti verso Sud con un angolo di 45° rispetto al piano del terreno.

Per correlare i valori ottenuti, è stata fatta una correlazione di Pearson (tra ioni nel bianco Tune e ioni nel bulk) e i risultati sono mostrati nella seguente tabella.

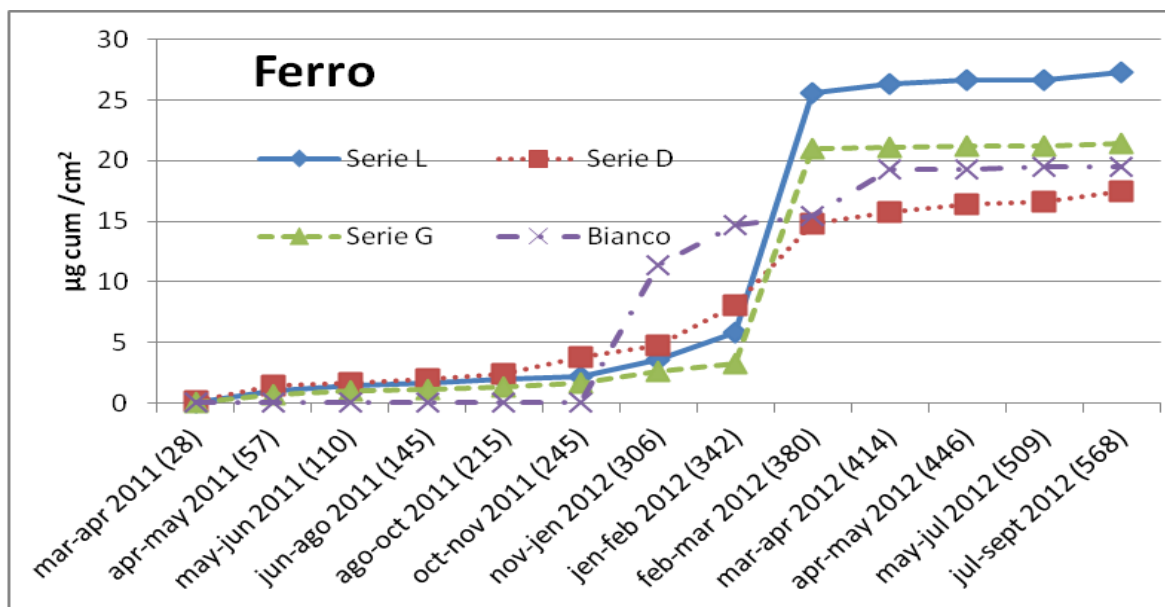
CORURI	NITRITI	NITRATI	SOLFATI	SODIO	POTASSIO	CALCIO	MAGNESIO	AMMONIO
0,60	-0,11	0,03	0,35	0,38	-0,07	0,35	0,46	0,17

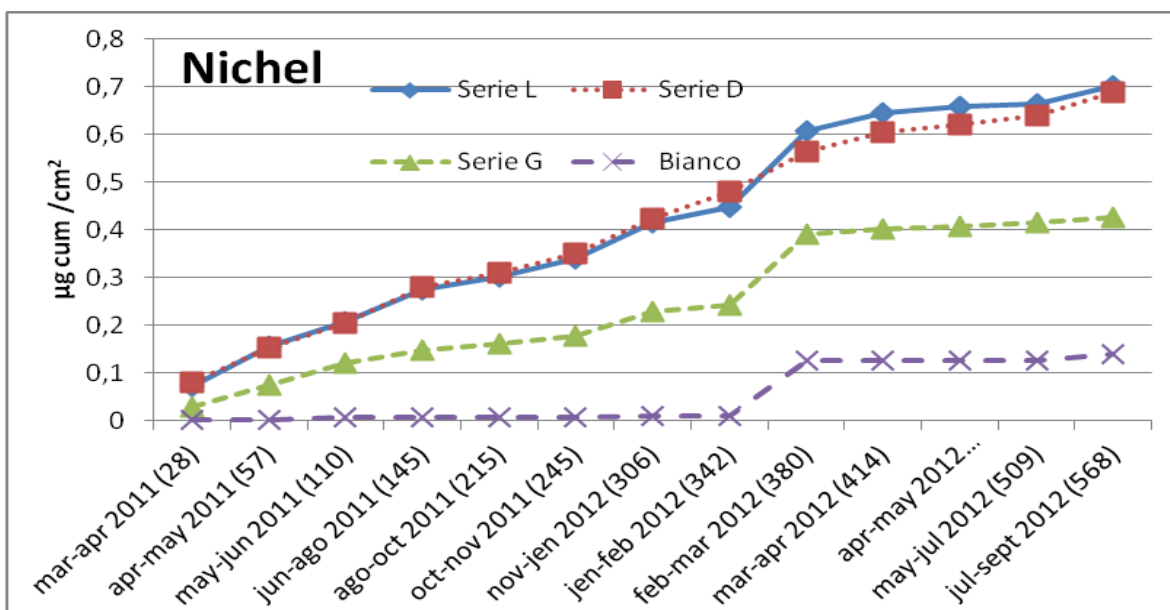
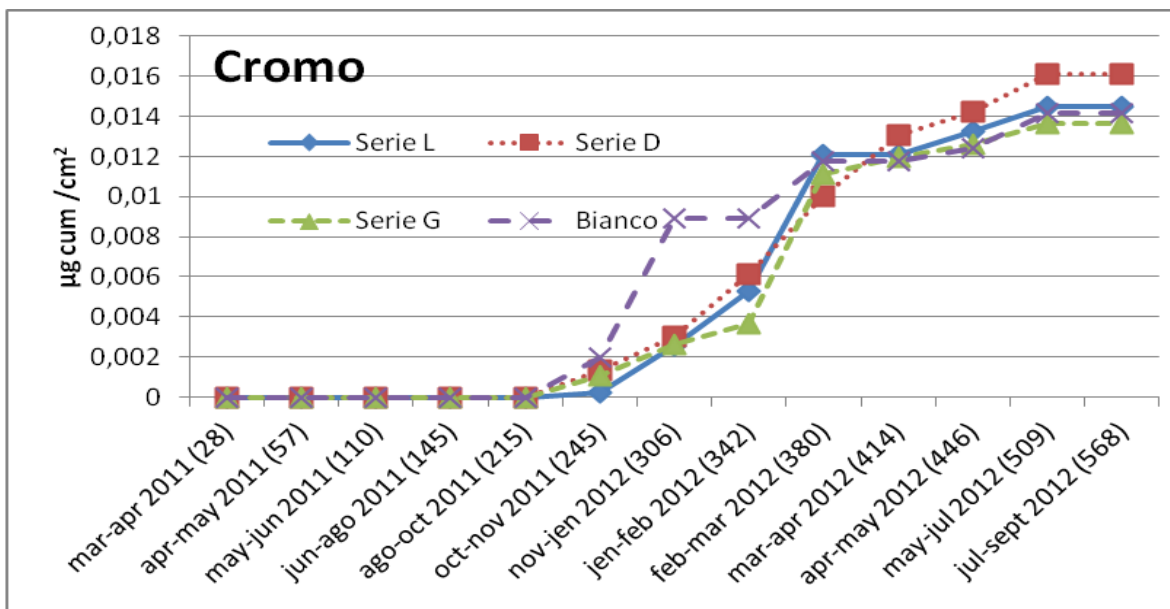
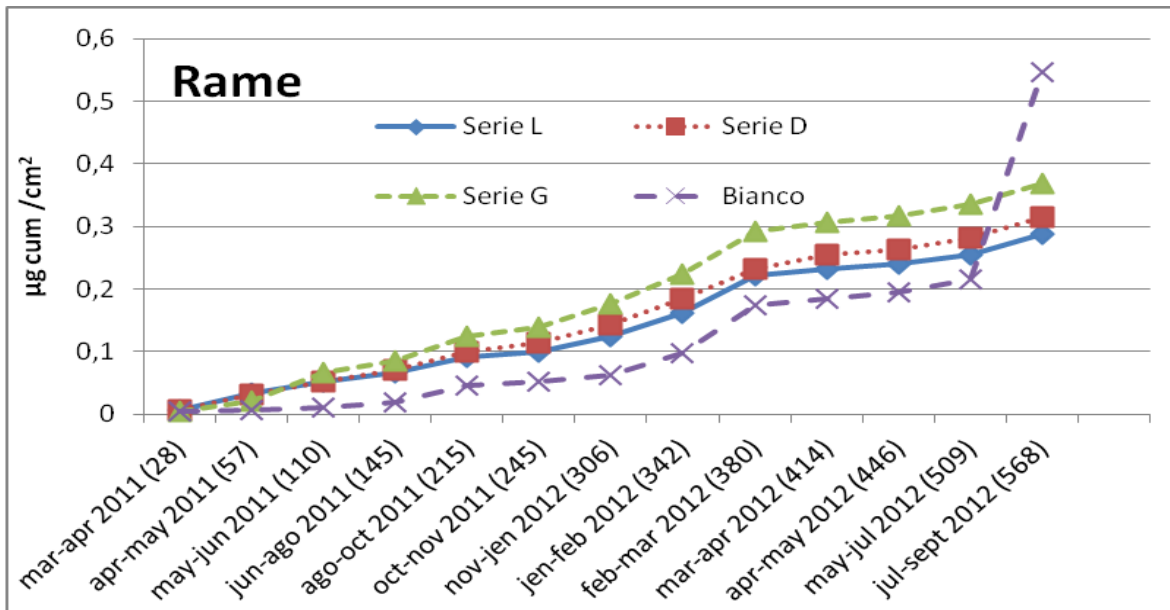
Tabella 6.11: correlazioni di Pearson tra il Tune e le deposizioni bulk.

Come possiamo vedere, non vi sono correlazioni tra le due serie di dati.

6.5.3 Metalli solubili

Si riporta in grafico l'andamento cumulativo dei metalli lisciviati nella frazione solubile dall'inizio dell'esposizione fino a gennaio 2013.





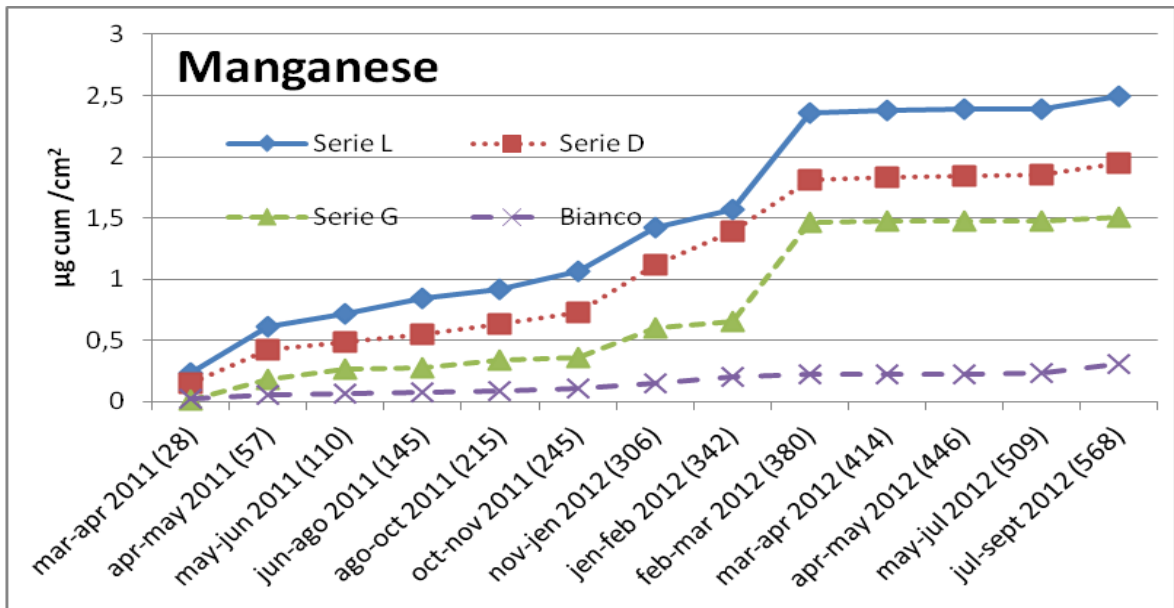
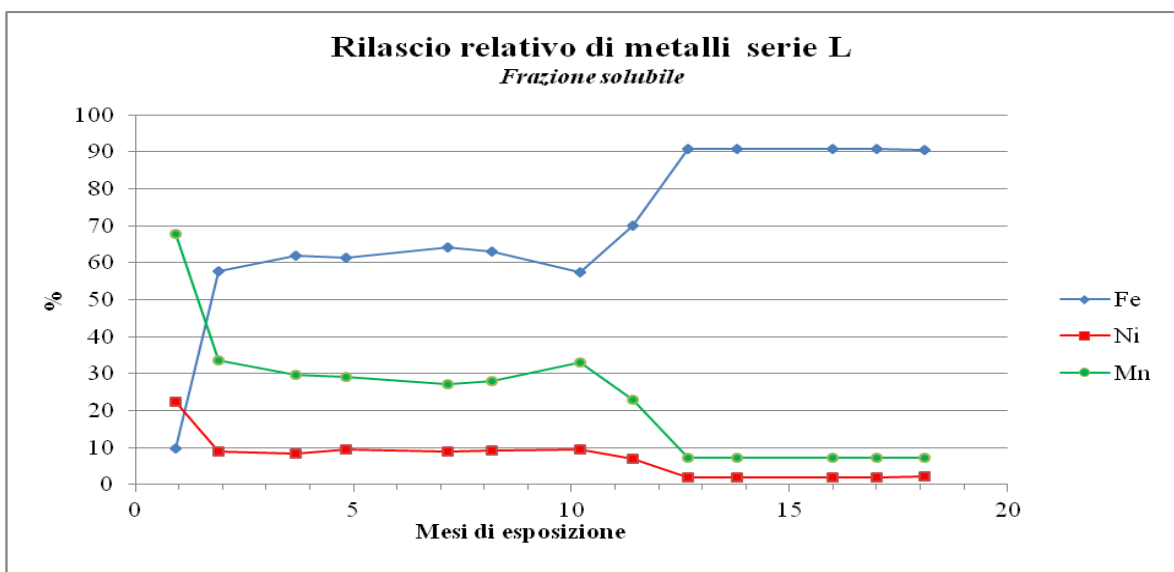


Figura 6.29: metalli lisciviati nella frazione solubile da marzo 2011 a gennaio 2013. I numeri tra parentesi indicano i giorni passati dall'inizio dell'esposizione dei provini.

Le quantità decisamente più elevate sono quelle del ferro, che però è anche il metallo più presente in lega; quantità importanti sono liscivate anche per il manganese.

Gli incrementi maggiori sono segnalati, per tutti i metalli, nel periodo di campionamento di gennaio-febbraio 2012 e febbraio-marzo 2012, compatibilmente con la grande deposizione di cloruri e in minor misura dei solfati sulla superficie delle finiture.

Vengono confrontati i rilasci relativi di ferro, nichel e manganese per la frazione solubile; questi diagrammi sono costruiti sottraendo alla quantità di metallo lisciviato, il valore del bianco.



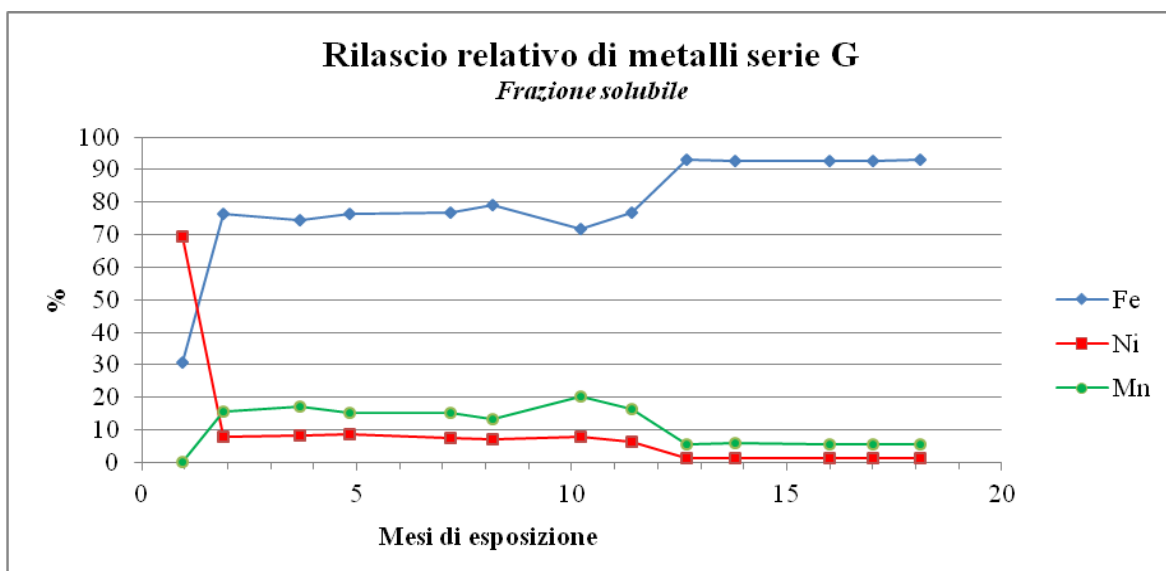
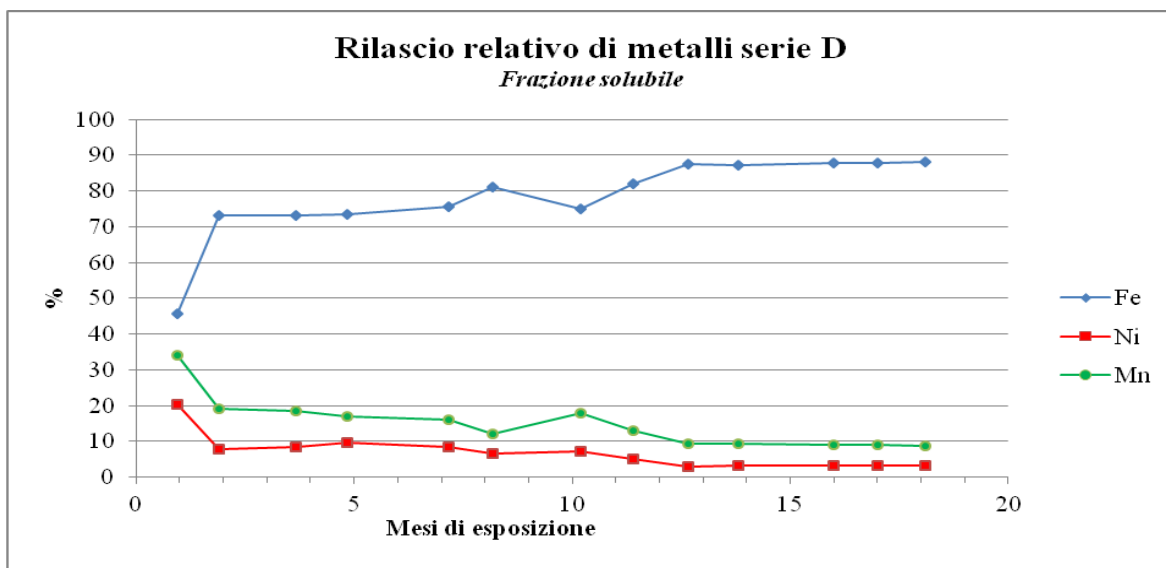


Figura 6.30: rilascio relativo % di ferro, nichel e manganese per ogni finitura.

Dai diagrammi sono omessi rame e cromo perché le loro percentuali risultano troppo basse. Dai diagrammi possiamo notare come, nei primi mesi di esposizione, la percentuale lisciviata di nichel e manganese sia elevata in tutte le finiture. Addirittura il manganese per la finitura L e il nichel per la finitura G presentano una percentuale di lisciviazione maggiore del ferro. Probabilmente, quando nichel e manganese si trovano sulla superficie del metallo, vengono lisciviati velocemente, come mostra anche l'analisi in SEM-EDS prima dell'esposizione e dopo nove mesi; dopo qualche mese, invece, il rilascio del ferro diventa il principale.

È stata effettuata anche una correlazione di Pearson tra i metalli solubili.

	FERRO	RAME	CROMO	NICHEL	MANGANESE
FERRO		0,68	0,89	0,78	0,86
RAME			0,64	0,50	0,65
CROMO				0,61	0,76
NICHEL					0,91
MANGANESE					

Tabella 6.12: correlazione di Pearson tra i metalli.

La correlazione maggiore si riscontrata tra il nichel e il manganese. Altra importante correlazione risulta essere tra il ferro e il cromo. Infine è stata effettuata una correlazione di Pearson tra gli ioni e i metalli solubili analizzati.

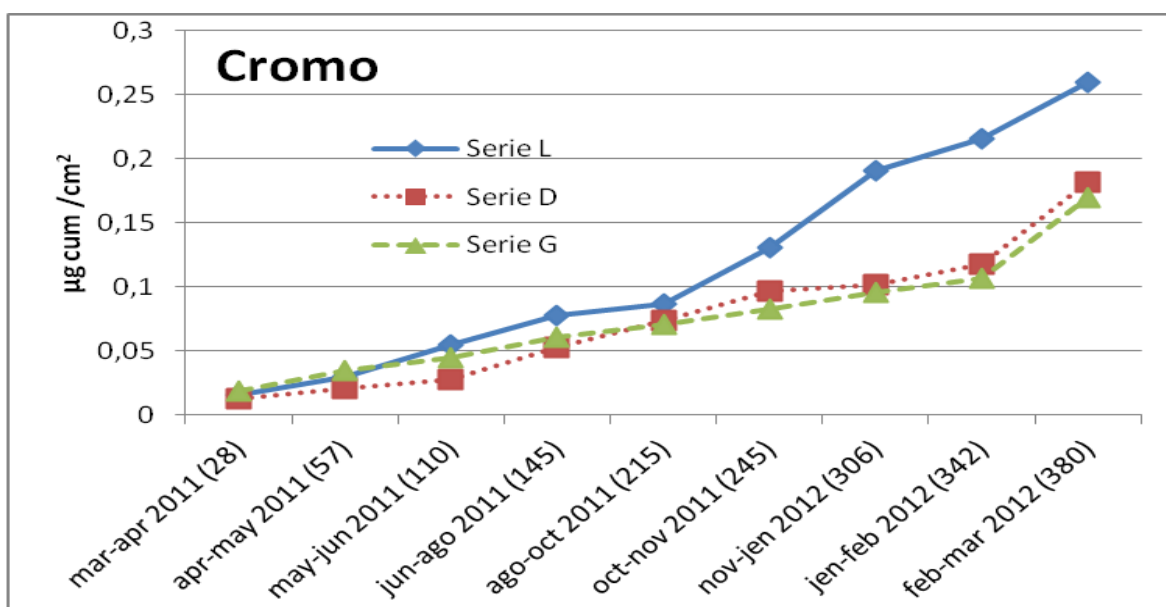
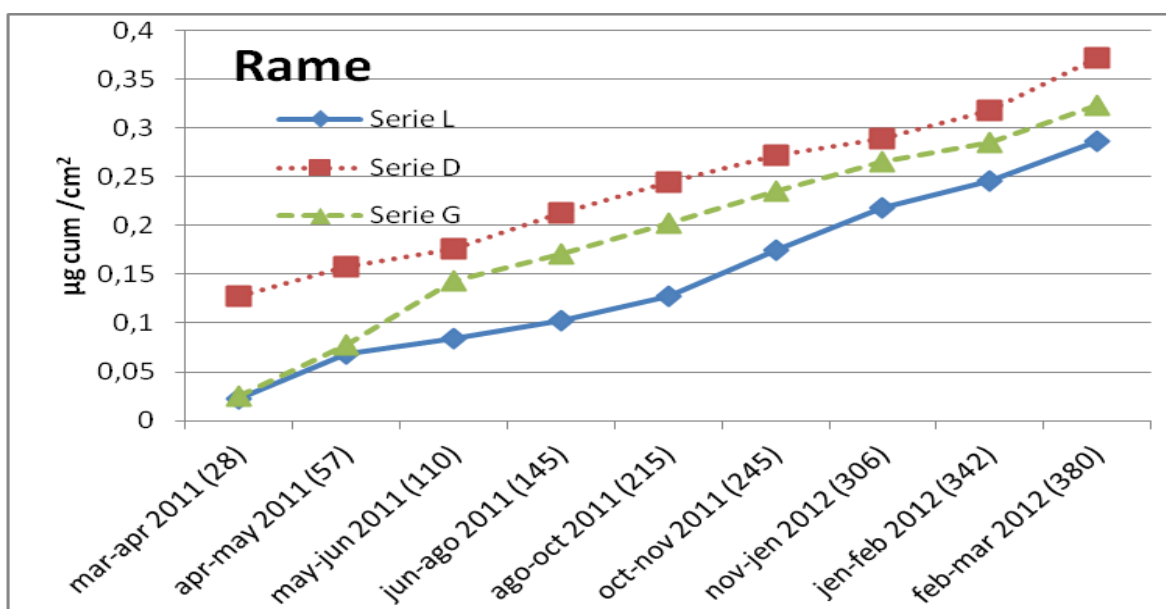
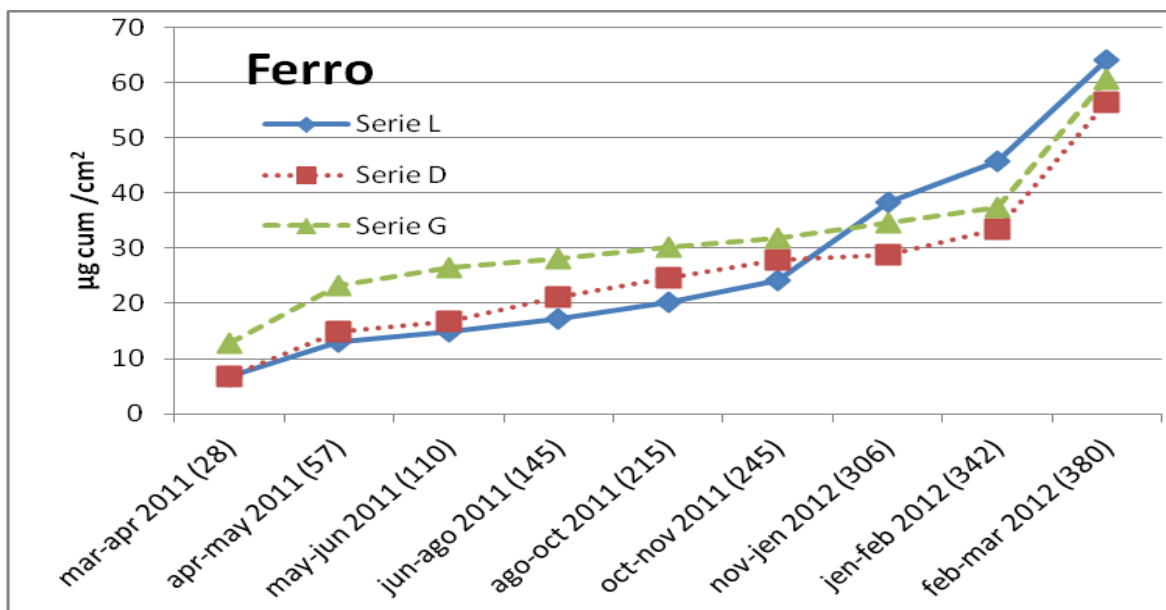
	FERRO	RAME	CROMO	NICHEL	MANGANESE
CLORURI	0,83	0,64	0,83	0,63	0,74
NITRITI	0,13	0,04	0,21	0,40	0,42
NITRATI	0,05	0	0,03	0,31	0,27
SOLFATI	0,64	0,57	0,72	0,51	0,59
SODIO	0,72	0,64	0,73	0,49	0,59
POTASSIO	0,61	0,61	0,64	0,51	0,61
CALCIO	0,05	-0,13	0,08	0,29	0,15
MAGNESIO	0,48	0,42	0,57	0,28	0,37
AMMONIO	0,27	0,27	0,25	0,58	0,47

Tabella 6.13: correlazione di Pearson tra gli ioni e i metalli solubili analizzati.

La tabella mostra come i cloruri abbiano alte correlazioni con tutti i metalli, specialmente con il ferro; è possibile spiegare queste correlazioni, con il fatto che i cloruri siano molto corrosivi per tutte le leghe metalliche.

6.5.4 Metalli estratti

I seguenti grafici mostrano il rilascio cumulativo dei metalli analizzati nella frazione insolubile.



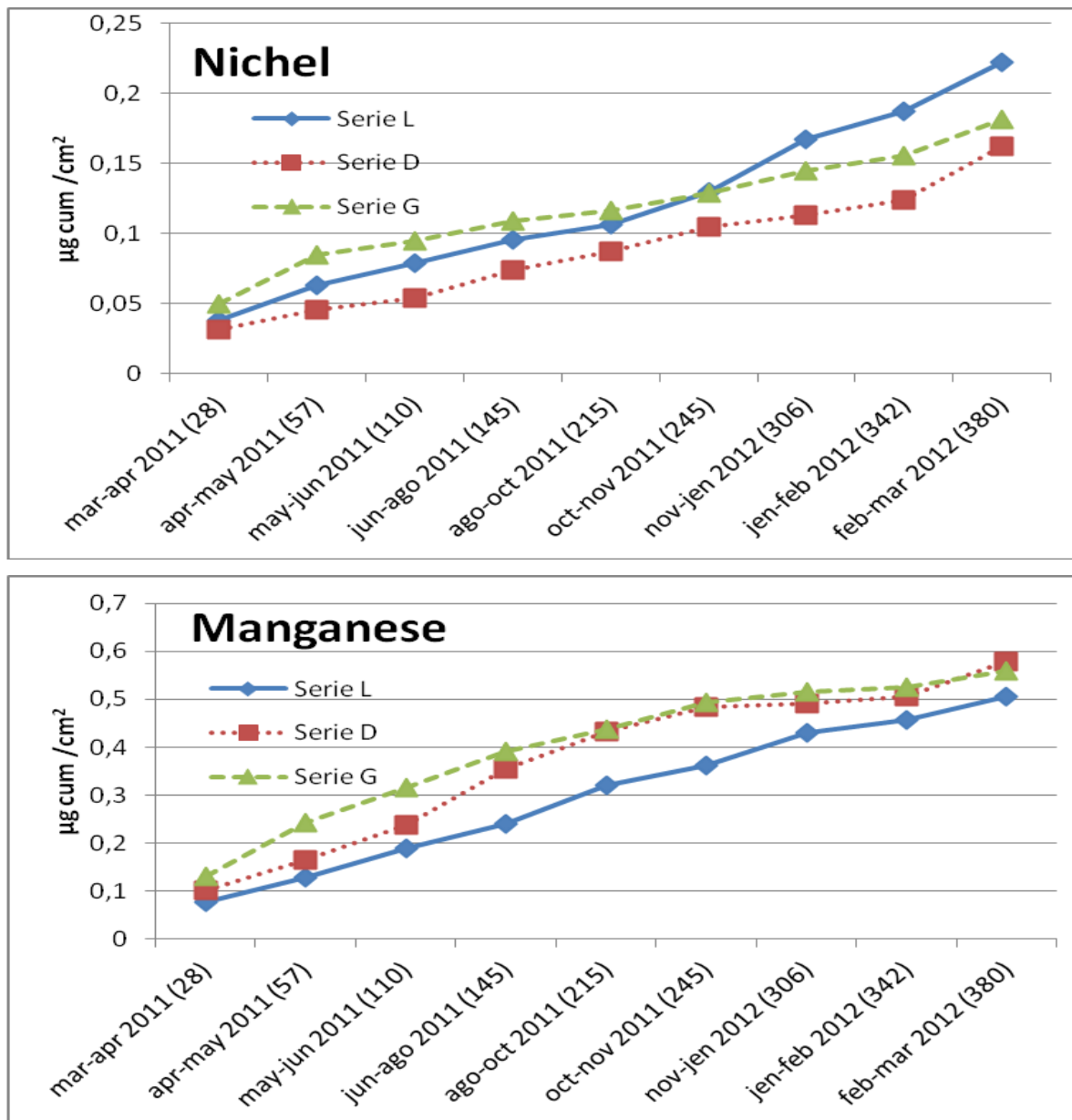
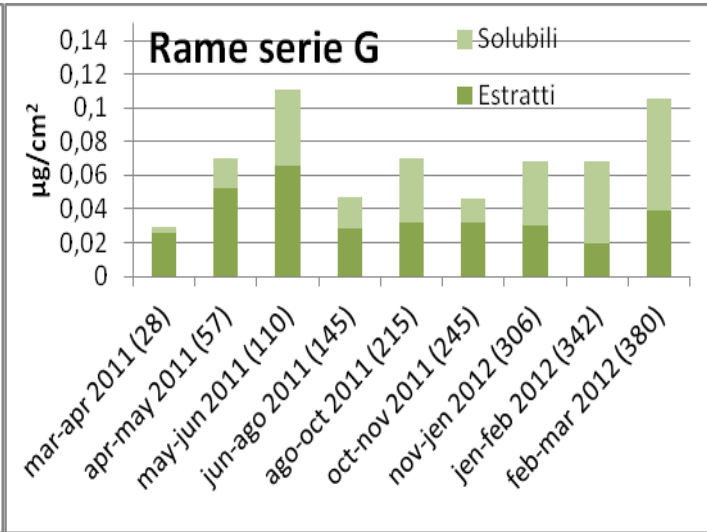
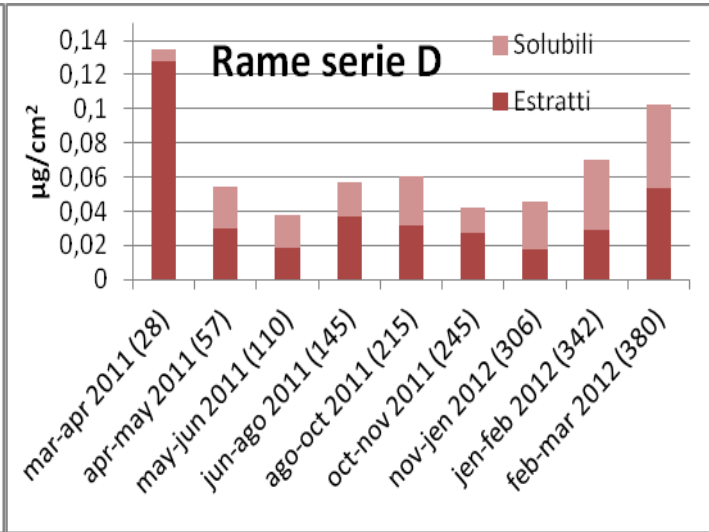
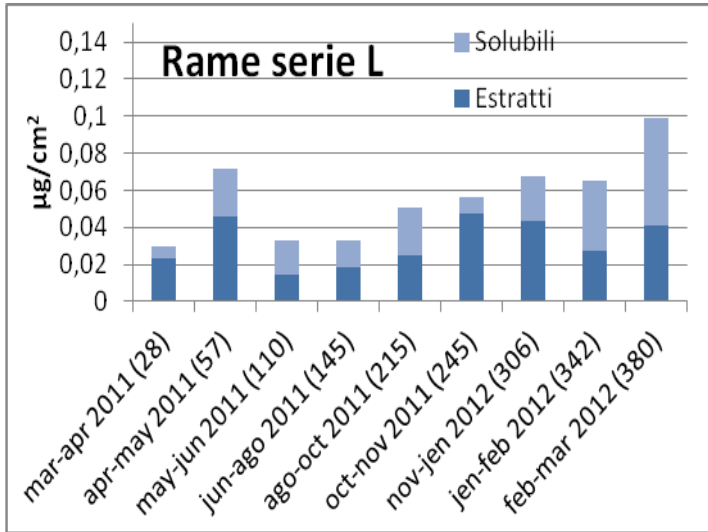
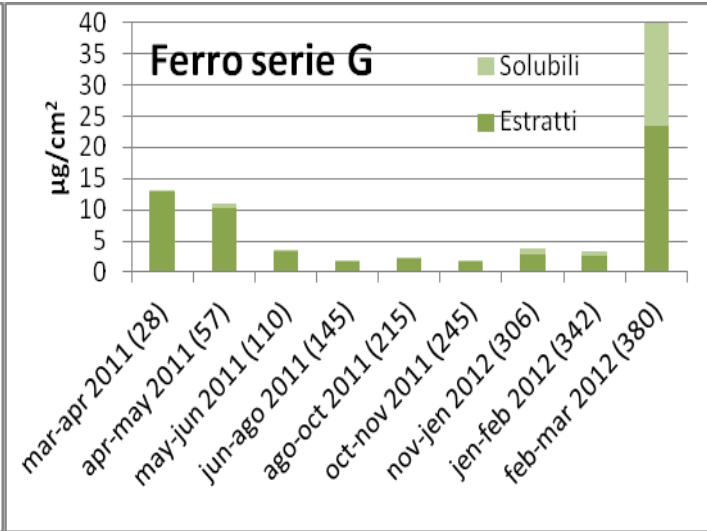
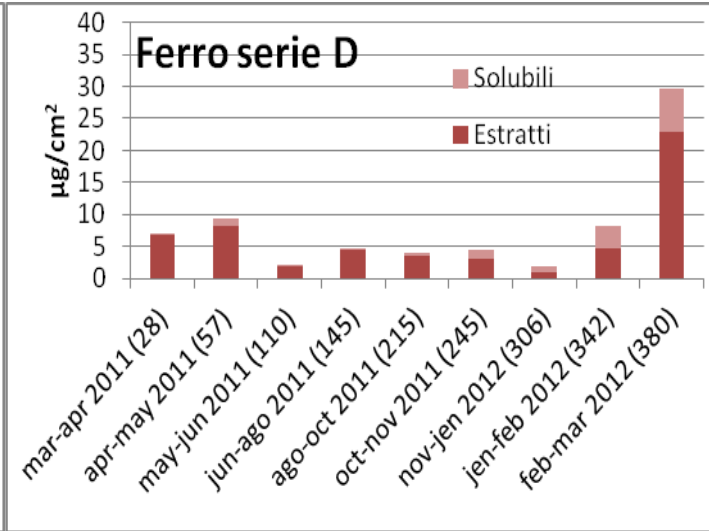
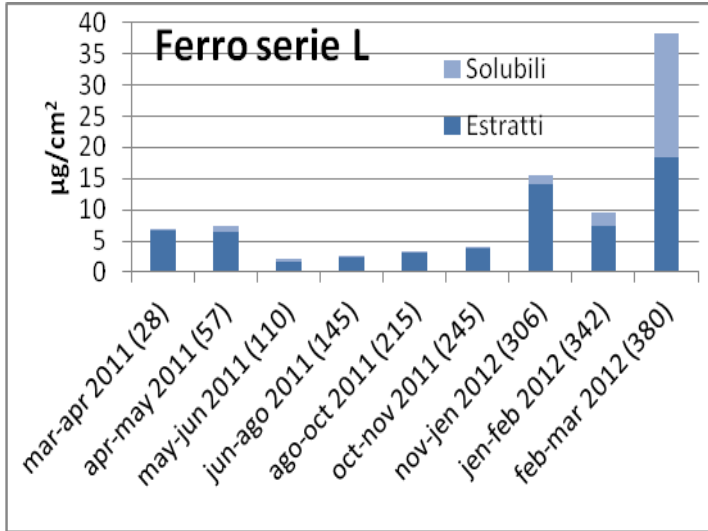


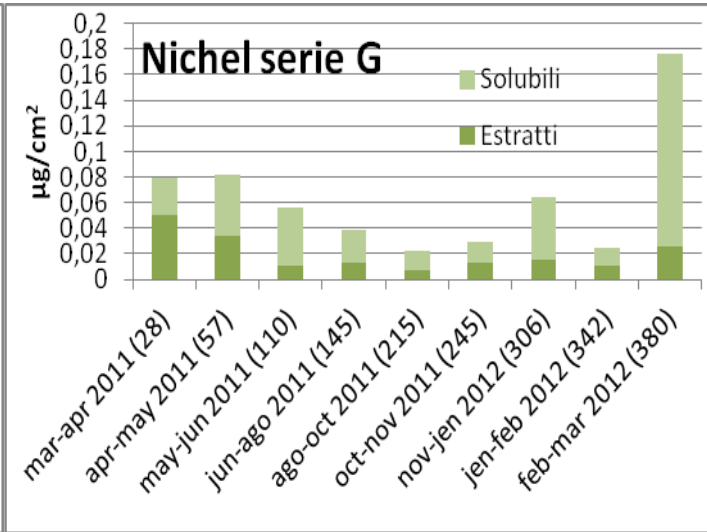
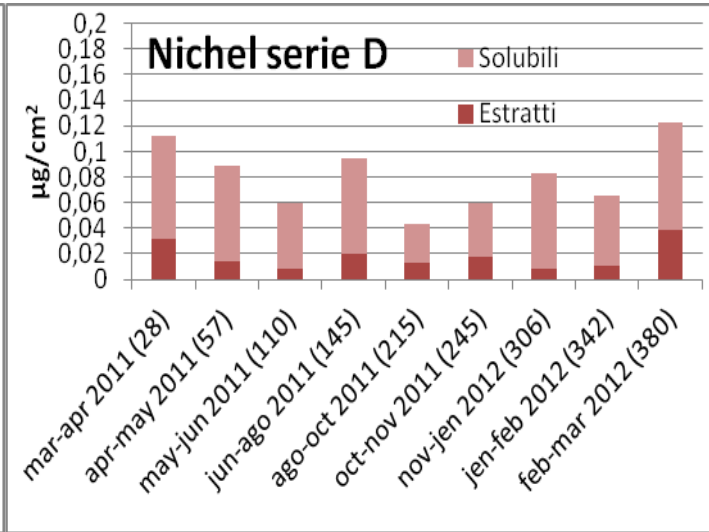
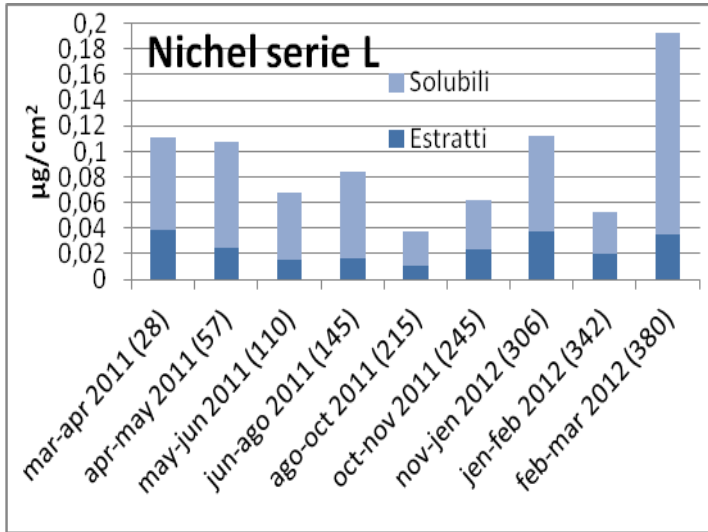
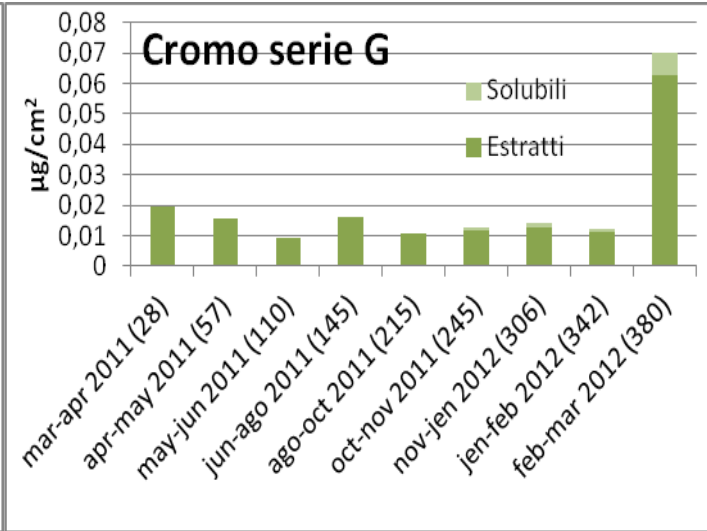
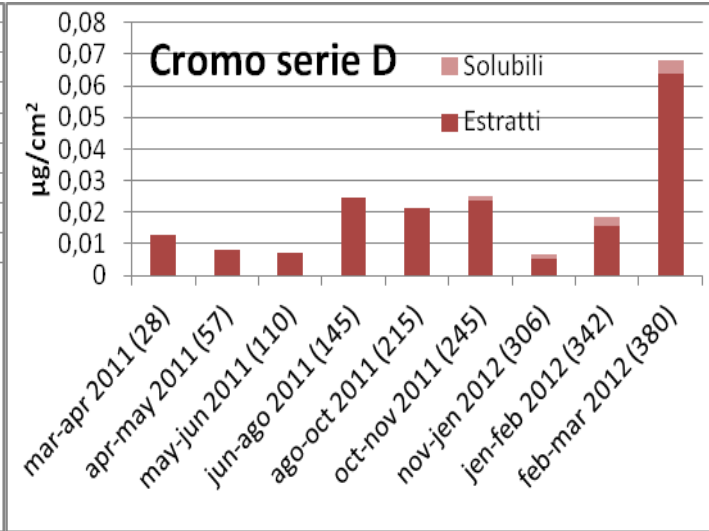
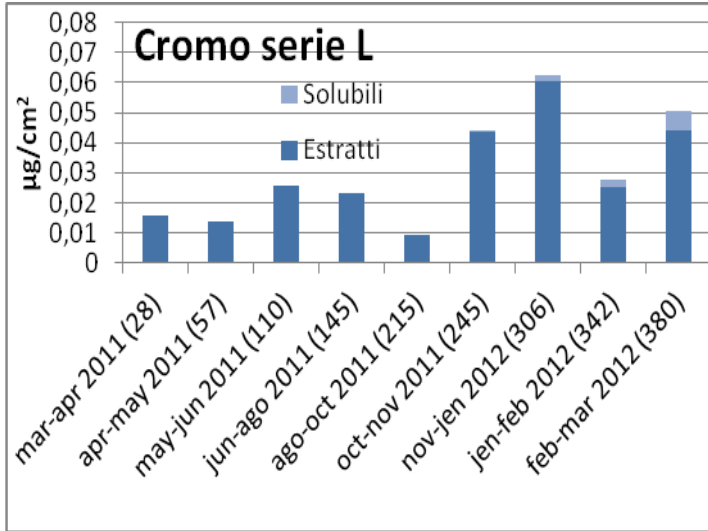
Figura 6.31: metalli lisciviati nella frazione solubile da marzo 2011 a marzo 2012; i numeri tra parentesi indicano i giorni passati dall'inizio dell'esposizione dei provini.

I dati in figura 6.31 sono relativi al periodo che va da marzo-aprile 2011 a febbraio-marzo 2012. Gli andamenti di rilascio dei metalli analizzati sono confrontabili per tutte e tre le finiture.

6.5.5 Confronto tra metalli solubili e metalli estratti

Di seguito vengono confrontate le frazioni di metallo solubile con quelle estratte, sia per ogni campionamento, sia in termini cumulativi.





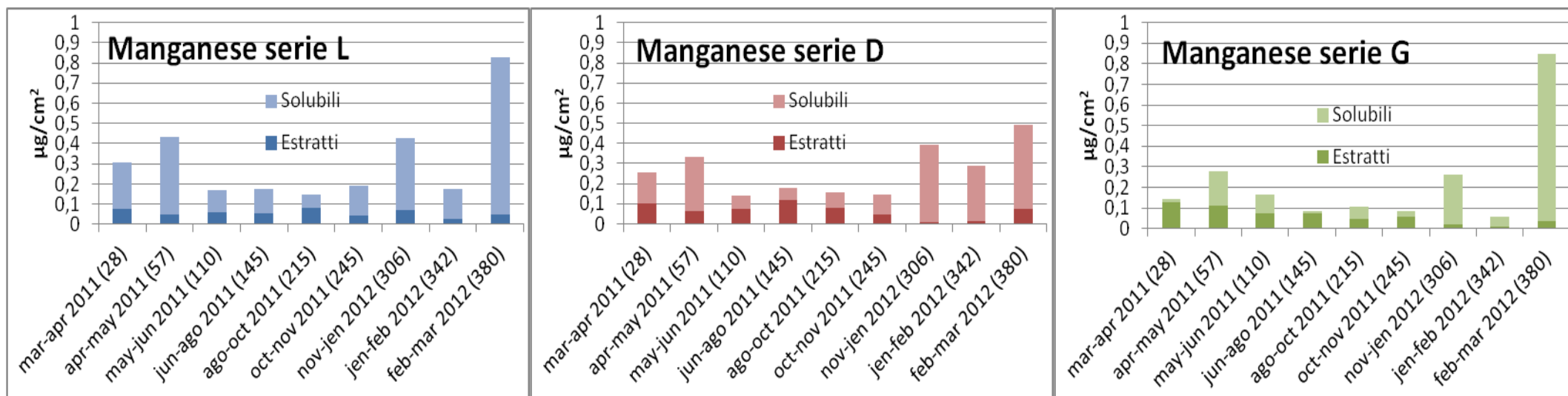
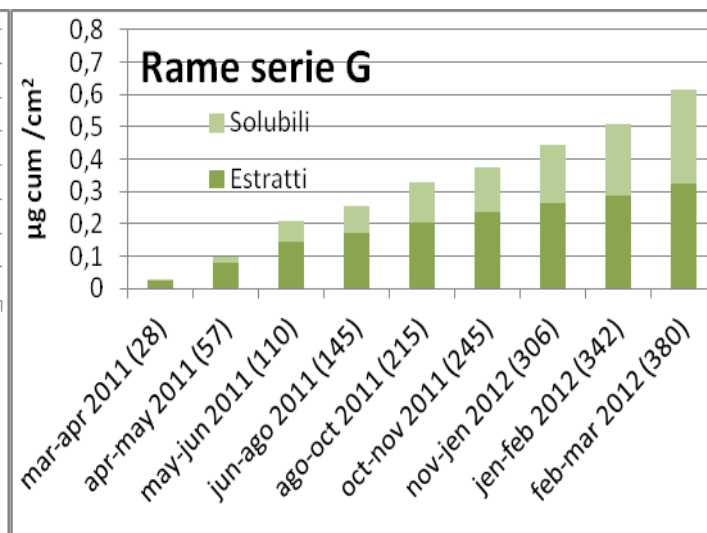
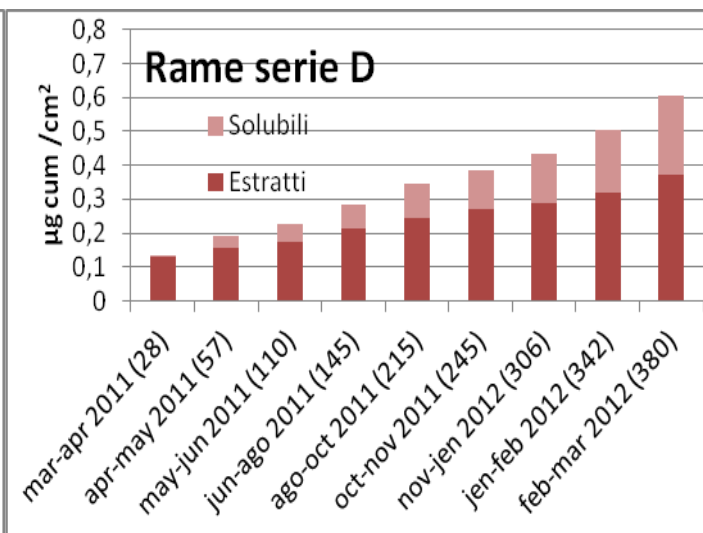
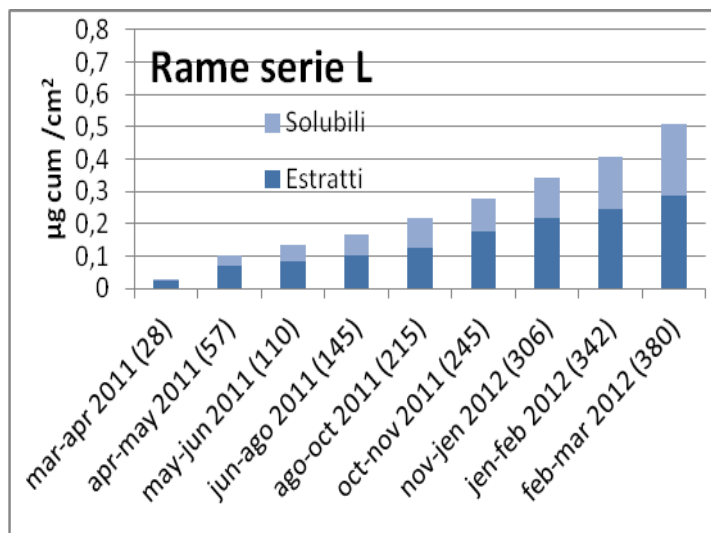
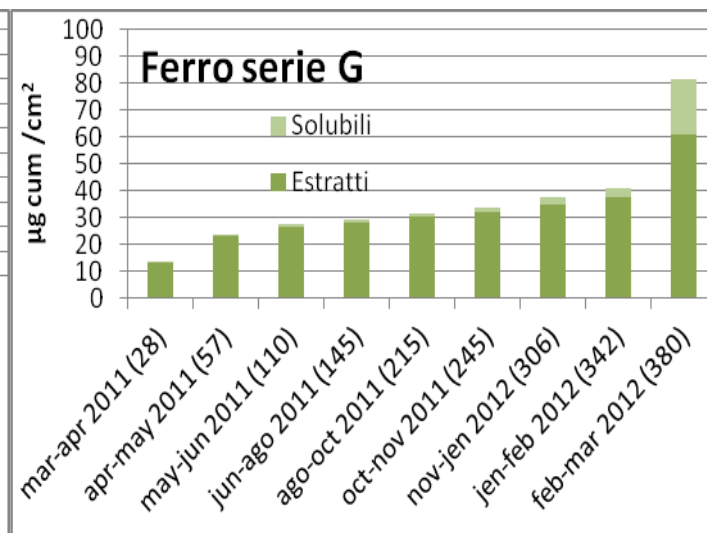
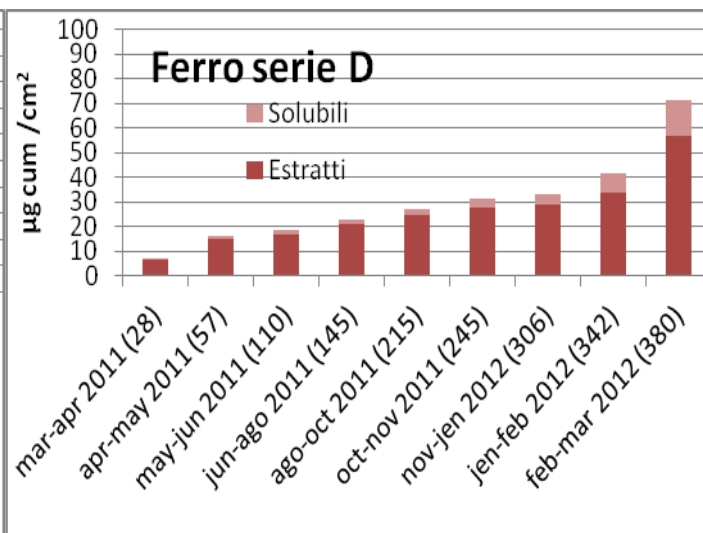
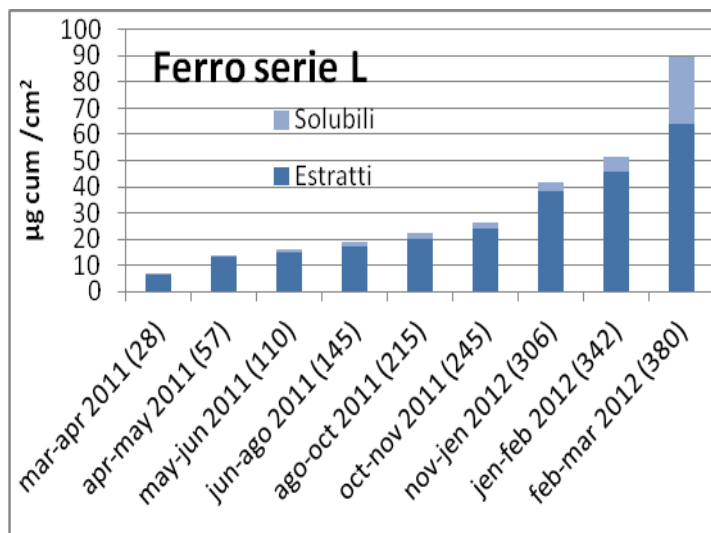
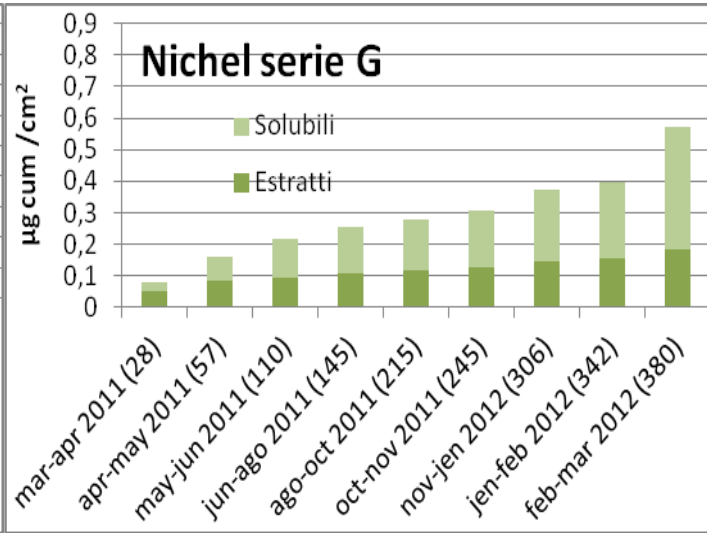
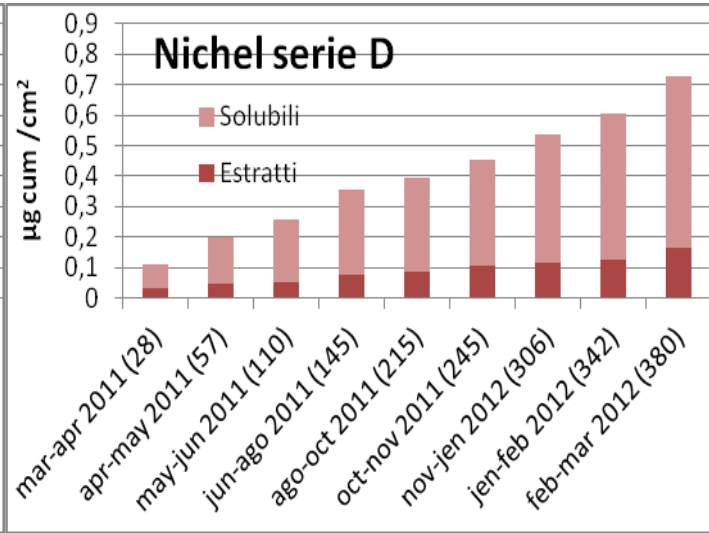
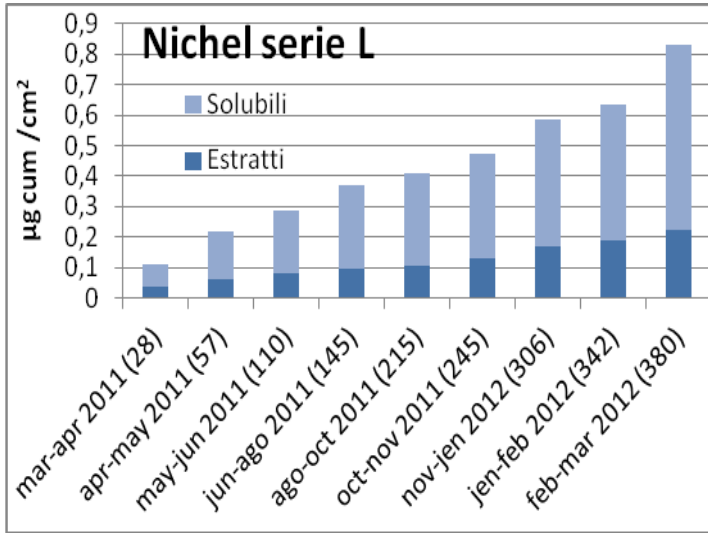
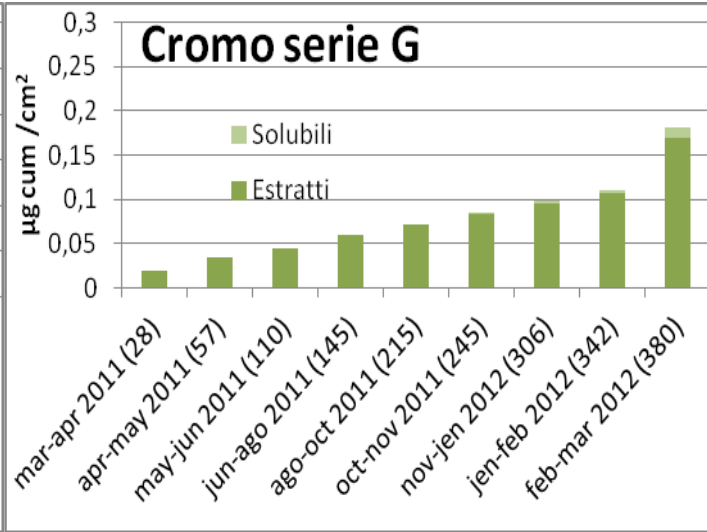
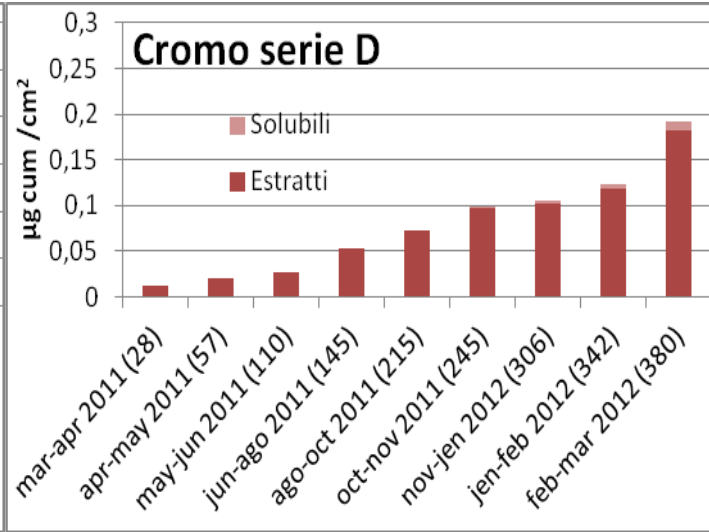
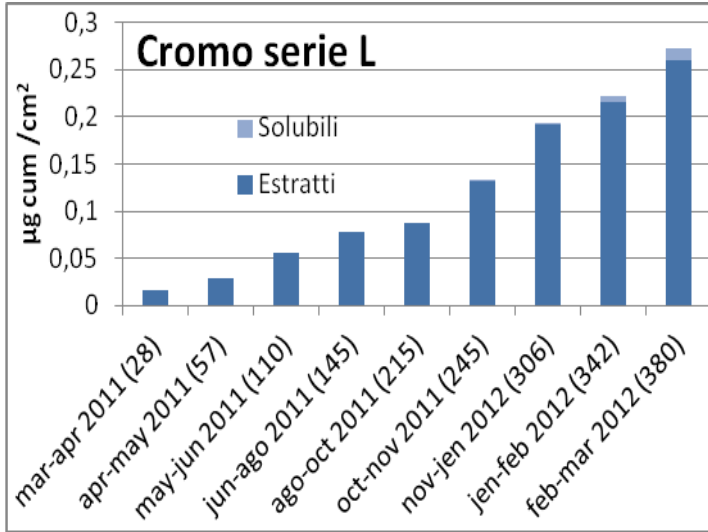


Figura 6.32: confronto tra metalli estratti e metalli solubili per i diversi metalli e finiture.





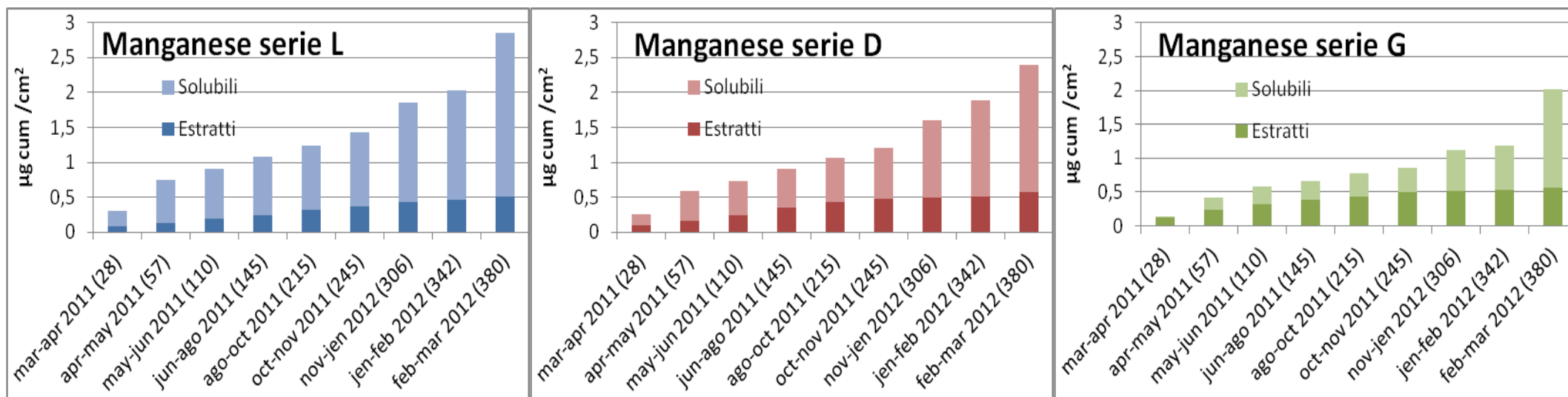
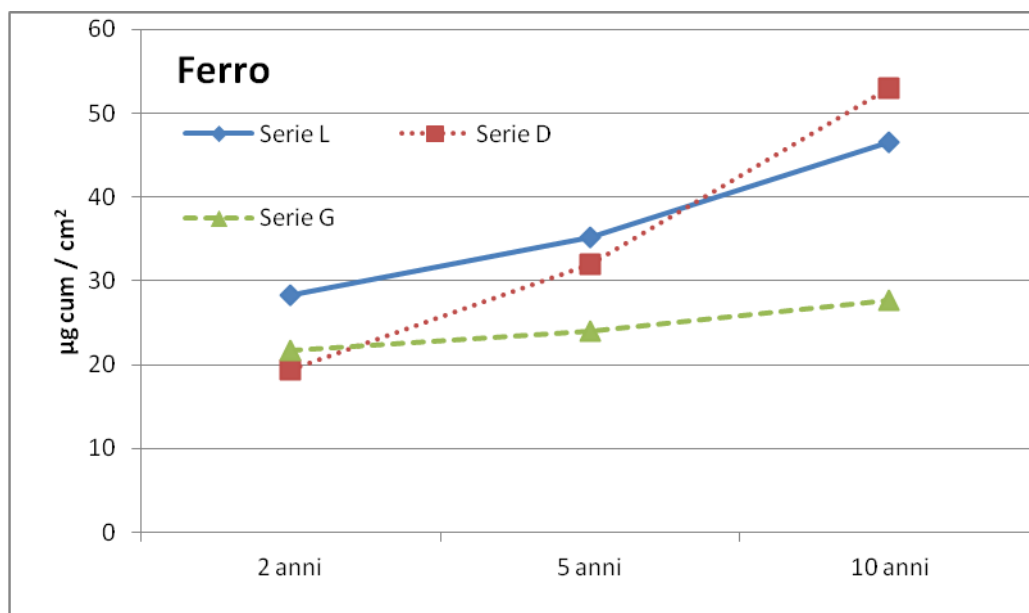


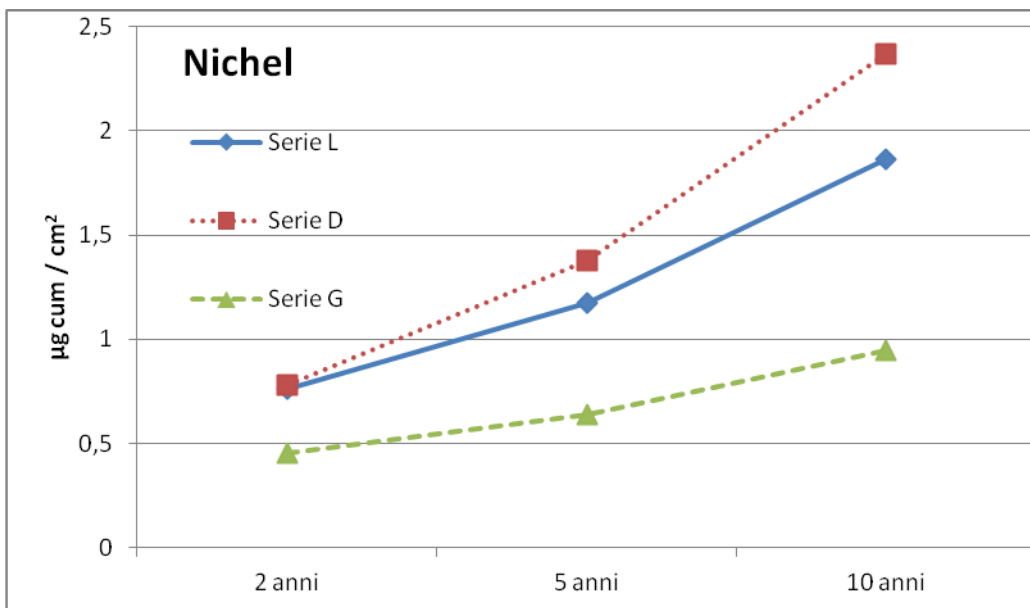
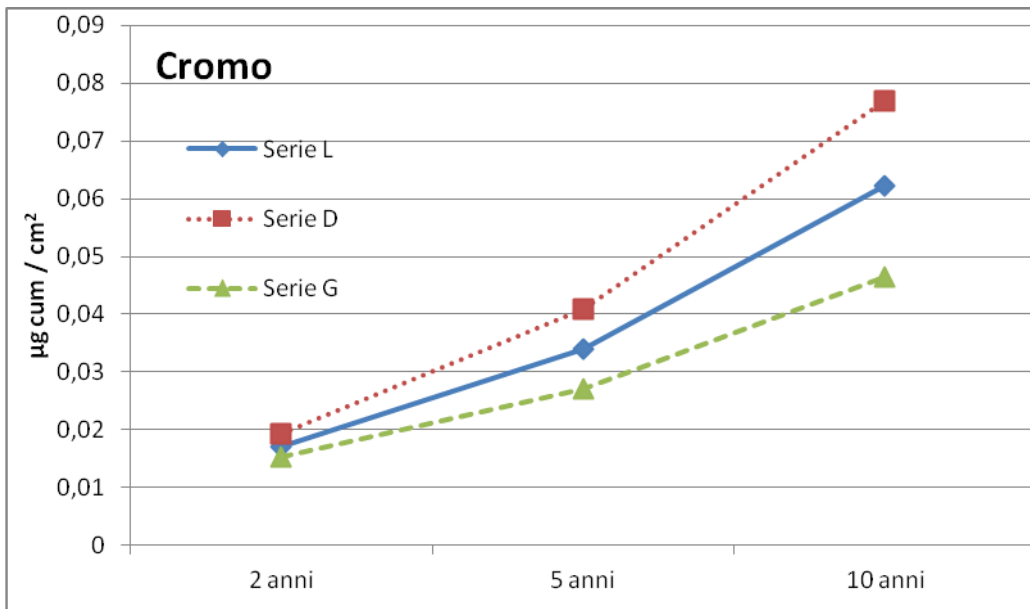
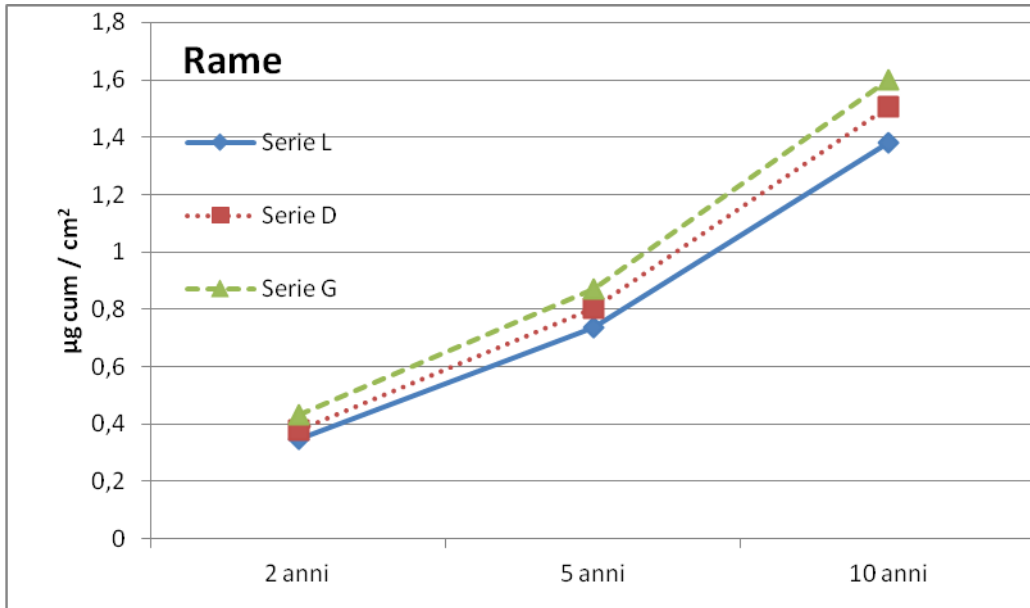
Figura 6.33: confronto tra metalli estratti e metalli solubili per i diversi metalli e finiture in termini cumulativi.

È interessante notare dai grafici come ogni metallo abbia una preferenza ad essere rilasciato in forma solubile o insolubile; ad esempio, ferro e cromo, sono lisciviati quasi esclusivamente nella forma insolubile, nichel e manganese, al contrario, sono lisciviati quasi esclusivamente nella forma solubile. Il rame mostra invece un andamento irregolare per ogni finitura, ma tendenzialmente per metà è lisciviato nella forma insolubile, per l'altra metà nella forma solubile.

6.6 Stima del rilascio di metallo a lungo termine

Si è infine cercato di stimare il possibile rilascio di metallo di lega nella frazione solubile, considerando una crescita lineare a partire dai risultati degli ultimi quattro campionamenti. Questa previsione di crescita è sicuramente sovrastimata, perché come mostra la figura 3.3, la corrosione dovrebbe diminuire o arrestarsi col passare del tempo.





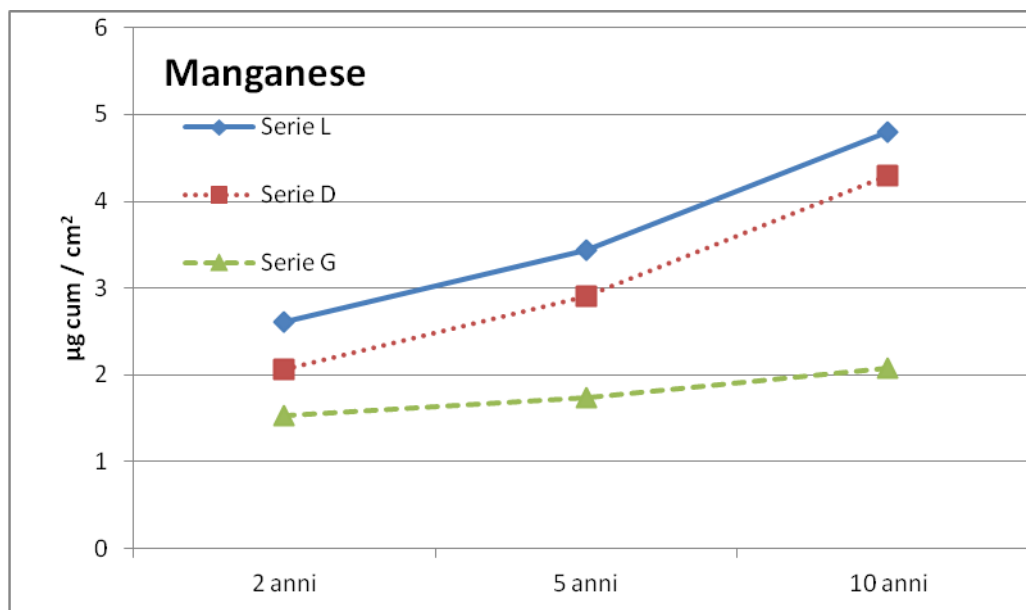


Figure 6.34: previsione di metallo lisciviato nella frazione solubile a 10 anni.

Come possiamo vedere da queste previsioni, la quantità di metallo rilasciato nel terreno nella frazione solubile, anche a dieci anni di distanza dall'esposizione, non è eccessiva. Basti pensare, che se avessimo una parete di 10 m², dopo dieci anni, secondo queste previsioni, avremmo rilasciato nel terreno circa 5 grammi e mezzo di ferro, poco più di 150 milligrammi di rame, non più di dieci milligrammi di cromo, circa 250 milligrammi di nichel e mezzo grammo di manganese. Con queste quantità, non avremmo nessun problema di inquinamento nel terreno; un problema diverso lo avremmo se i metalli lisciviati arrivassero alla falda acquifera, ma in questo caso vi sono molti altri fattori da tenere in considerazione.

Se invece avessimo superfici maggiori, come ad esempio un chilometro alto due metri di pannelli fonoassorbenti di acciaio *Cor-Ten* su entrambi i lati lungo l'autostrada, avremmo circa 8000m² di esposizione del materiale; con le nostre previsioni, dopo dieci anni, sarebbe lisciviato, nella frazione solubile, circa 4 chili di ferro, poco più di 100 grammi di rame, poco più di 6 grammi di cromo, circa 200 grammi di nichel e 400 grammi di manganese. Per fare un confronto, un inceneritore che funziona correttamente, come a Coriano nella provincia di Rimini, secondo i dati del 2008, ha immesso in atmosfera in un solo anno, circa 800 grammi di cromo, 800 grammi di rame e due chili di nichel (non sono disponibili dati per l'immissione di ferro e manganese).^[69]

Conclusioni

Questo lavoro di tesi ci ha permesso di effettuare una valutazione sul comportamento a corrosione dell'acciaio *Cor-Ten A* esposto in ambiente urbano costiero. Le analisi mostrano che, in condizioni riparate, l'acciaio *Cor-Ten* subisce una corrosione più lenta rispetto allo stesso materiale esposto in condizioni non riparate. L'analisi specifica delle diverse finiture ha mostrato invece che il *Cor-Ten* grezzo, sicuramente meno costoso dei provini pre-patinati, non ha un impatto ambientale maggiore rispetto le altre finiture. Le analisi in assorbimento atomico e le variazioni di massa mostrano come, a distanza di quasi due anni dall'inizio dell'esposizione, sia la velocità di corrosione che quella di lisciviazione, stiano rallentando e si stiano stabilizzando ad un plateau, in accordo con i dati bibliografici. Dalle analisi svolte, è stato constatato che le finiture di acciaio L e D non presentano grandi differenze e perciò la ceratura sembra non apportare vantaggi, se non nel primo anno, per l'esposizione del materiale a questo tipo di ambiente.

Le analisi hanno dimostrato quanto scritto in bibliografia ovvero che un aumento di concentrazione di cloruri e solfati sulla superficie delle leghe metalliche, accelerano di fatto anche tutti i processi corrosivi; infatti, un'elevata deposizione di questi anioni avvenuta per mezzo dello spray marino nel periodo tra gennaio e febbraio 2012, ha avuto la conseguenza di aumentare sia la variazione di massa che la lisciviazione dei provini. Questo perché la velocità di corrosione, che aumenta la massa alla lega, non si arresta mai completamente ma raggiunge un equilibrio con la velocità di lisciviazione che invece la diminuisce.

Anche le analisi superficiali di tutte le finiture, a nove mesi dall'inizio dell'esposizione, mostrano composizioni simili nonostante la finitura grezza, prima dell'esposizione, avesse composizioni superficiali molto diverse; questo mostra come per tutte le finiture e per questo determinato ambiente di esposizione, dopo un periodo sufficientemente lungo, si arrivi alle stesse condizioni di corrosione per tutti i campioni.

Le stime effettuate su un arco di tempo di 10 anni, sicuramente sovrastimate, mostrano che per nessuna delle finiture analizzate possa esserci un rilascio tale da causare problemi di tipo ambientale; per questo possiamo affermare che il *Cor-Ten A* di tipo grezzo possa essere utilizzato anche per opere architettoniche in ambiente esterno non riparato.

In ogni caso è necessario continuare questo studio per un periodo più lungo per ottenere dei dati più affidabili. Inoltre è buona norma introdurre costantemente delle migliorie nel nostro esperimento, specie sul sistema di esposizione e di raccolta dei lisciviati.

Bibliografia

- [1] www.tec-eurolab.com
- [2] H. Schumann, H. Oettel, *Metallografie*, 2004.
- [3] G. Bianchi, F. Mazza, *Corrosione e protezione dei metalli*, 2005.
- [4] R. Winston Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, 2011.
- [5] W. Nicodemi, *Metallurgia. Principi Generali*, 2004.
- [6] W. Hans-Henning, Carl Johann Bernhard Karsten. 1782-1853. Chemiker, Metallurge, Salinist und preussischer Bergbeamter, 2004.
- [7] H. Walker William et al., The corrosion of iron and steel, *J. Am. Chem. Soc.*, 29 (9), pp 1251–1264, 1907.
- [8] P. Albrecht et al., Atmospheric Corrosion Resistance of Structural Steels, American Society of Civil Engineers, 2-24, gennaio/febbraio 2003.
- [9] T. Kamimura et al., Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments, *Corrosion Science*, 48, 799-812, 2006.
- [10] <http://www.ingegneri.cc/articolo/3925/Acciaio-Cor-Ten-Il-segreto-del-suosuccesso>
- [11] <http://www.murarocostruzioni.it/pdf/corten.pdf>
- [12] P. Pedferri, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, 2010.
- [13] http://www.corrosionist.com/iron_corrosion.htm
- [14] <http://utenti.multimania.it/tecprocorr/page6.html#MetCor2>
- [15] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion
- [16] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion
- [17] http://en.wikipedia.org/wiki/Pitting_corrosion
- [18] T. Misawa et al., Long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century, *Corrosion science*, 36-2, 283-299, 1994.
- [19] Y. Ma et al., The effect of β -FeOOH on the corrosion behavior of low carbon steel exposed in tropic marine environment, *Materials Chemistry and Physics*, 112, 844-852, 2008.
- [20] S.J. Oh et al., Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments, *Corrosion Science*, 41, 1687-1702, 1999.

- [21] T. Kamimura e S. Nasu, Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel exposed for 15 years in an industrial environment, *Materials Transactions (JIM)*, 41 (9), 1208-1215, 2000.
- [22] H.E. Townsend, Effects of alloying elements on the corrosion of steel in industrial atmospheres, *Corrosion Science*, 57 (6), 497-501, 2001.
- [23] K.E. García et al., New contributions to the understanding of rust layer formation in steels exposed to a total immersion test, *Corrosion Science*, 48, 2813-2830, 2006.
- [24] I.C. Guedes et al., The influence of copper and chromium on the semiconducting behaviour of passive films formed on weathering steels, *Thin Solid Films*, 515, 2167-2172, 2006.
- [25] K.E. García et al., Lost iron and iron converted into rust in steels submitted to dry-wet corrosion process, *Corrosion Science*, 50, 763-772, 2008.
- [26] K.E. García et al., On the rust formed on weathering and carbon steels exposed to chloride in dry-wet cyclical processes, *Hyperfine interactions*, 161, 127-137, 2005.
- [27] C. Leygraf e T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2000.
- [28] <http://www.unibg.it/dati/corsi/8421/10721-Cap-5%20Rev%202005.pdf>
- [29] ISO 9223, Corrosion of metals and alloys, Corrosivity of atmospheres, classification, determination and estimation, seconda edizione, 2012-02-01.
- [30] <http://www.consumieclima.org/modulo1/atmosfera.html>
- [31] http://it.wikipedia.org/wiki/Inquinamento_atmosferico
- [32] http://it.wikipedia.org/wiki/Pioggia_acida
- [33] <http://www.unibg.it/dati/corsi/8421/6556-Cap-5%20Rev%202002.pdf>
- [34] <http://www.nonsoloaria.com/piac.htm>
- [35] D.E. Spiel e G. De Leeuw, Formation and production of sea spray aerosol, *Journal of Aerosol Science*, 27 (1), 65-66, 1996.
- [36] <https://it.wikipedia.org/wiki/Corrosione>
- [37] http://en.wikipedia.org/wiki/Nitric_oxide
- [38] <http://www.amine-gas-treatment.com/dbimg/189086332.pdf>
- [39] <http://www.nonsolocittanova.it>
- [40] <http://www.veneziani.it/wp-content/uploads/PoliLapp-prof.-Ormellse.pdf>
- [41] Italsider, L'acciaio Cor-Ten per applicazioni architettoniche, 1968.
- [42] <http://www.containertech.se/Site/Downloads/COR-TEN%20steel.pdf>
- [43] A. Kabata-Pendias, *Trace Elements in Soils and Plants*, 2011.
- [44] <https://en.wikipedia.org/wiki/Chromium>

- [45] T. Becquer et al., Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia, *Science of the Total Environment*, 301, 251-261, 2003.
- [46] G.F. Nordberg et al., *Handbook on the Toxicology of Metals*, 2007.
- [47] http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_dichromate
- [48] B. M. Shapiro e E. R. Stadtman, The Regulation of Glutamine Synthesis in Microorganisms, *Annual Review of Microbiology*, 24, 501-524, 1970.
- [49] <http://www.wou.edu/las/physci/ch462/redox.htm>
- [50] S. M. Reichman, The Responses of Plants to Metal Toxicity: a review focusing on Copper, Manganese and Zinc, 2002.
- [51] Q.C. Zhang et al., Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere, *Materials Chemistry and Physics*, 77, 603–608, 2002.
- [52] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [53] S. Greipsson e A.A. Crowder, Amelioration of copper and nickel toxicity by iron plaque on roots of rice (*Oryza sativa*), *Canadian Journal of Botany*, 70(4), 824-830, 1992.
- [54] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-pourbaix-diagram.svg>
- [55] <http://www.iarc.fr/>
- [56] A.R. Sheldon e N.W. Menzies , The effect of copper toxicity on the growth and root morphology of Rhodes grass (*Chloris gayana* Knuth.) in resin buffered solution culture *Plant and Soil*, 278, 341-349, 2005.
- [57] <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fe-pourbaix-diagram.svg>
- [58] Gazzetta Ufficiale n. 52 del 03-03-2001 per le acque potabili.
- [59] Gazzetta Ufficiale n. 293 del 15-12-1999 per il suolo e sottosuolo.
- [60] E. Bernardi et al., The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain, *Corrosion Science*, 51, 159–170, 2009.
- [61] D.A. Skoog, *Fondamenti di chimica analitica*, 2009.
- [62] <http://faculty.sdmiramar.edu>
- [63] http://www.mabra.it/dida/fot_ass/ass.htm
- [64] http://www.monzir-pal.net/Instrumental%20Analysis/Contents/AAS_Part1.htm
- [65] <http://www.expertsmind.com>
- [66] Dati presi dalla tesi di Laurea “L'acciaio Cor-Ten, materiale moderno per l'architettura: studio del comportamento a corrosione atmosferica”, Elisa Grossi, 2010.
- [67] Dati presi dalla tesi di Laurea di Andrea Paci.

- [68] L. Morselli et al., Chemical composition of wet and dry atmosphere depositions in an urban environment: local, regional and long-range influences, *Journal of atmospheric chemistry*, 59, 151-170, 2008.
- [69] Comunicazione personale Elena Bernardi.