

Acciaio inossidabile patinato nei progetti di conservazione del patrimonio costruito

a cura di: R. Pellicanò, G. Nisticò, L. Toniolo, M.C. Giambruno, S. Goidanich

I materiali metallici svolgono un ruolo di rilievo nei progetti di conservazione del patrimonio costruito. L'acciaio inossidabile e l'acciaio cor-ten sono largamente utilizzati nell'ambito degli interventi di conservazione dei beni architettonici grazie alle loro caratteristiche meccaniche e superficiali, utilizzati sia come rivestimento sia per applicazioni strutturali. L'uso del cor-ten, in particolare, va valutato con attenzione in fase di progettazione al fine di evitare danni ai materiali storici a causa del rilascio di prodotti di corrosione. In tempi recenti è stato proposto l'utilizzo di acciai inossidabili patinati per applicazioni relative al campo dei beni culturali. In questo lavoro si propone l'analisi di una nuova finitura superficiale che si applica agli acciai inossidabili comunemente utilizzati in architettura, AISI 304, 316 e 430. Si presentano quindi i risultati preliminari della caratterizzazione delle superfici attraverso spettrofotometria, stereo-microscopia e curve potenziometriche per valutarne l'uso nei progetti di conservazione del patrimonio costruito.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO PATINATO, ACCIAIO INOSSIDABILE, RESTAURO, CONSERVAZIONE, PATRIMONIO COSTRUITO

INTRODUZIONE

Nel campo della conservazione del patrimonio costruito è possibile enumerare diverse applicazioni in cui il materiale metallico si relaziona con l'esistente. Nella maggior parte dei casi, questi materiali hanno la capacità di ricoprire sia funzione strutturale che di rivestimento. In particolare, l'acciaio inossidabile occupa un ruolo ormai consolidato nell'ambito degli interventi di conservazione dei beni architettonici in quanto consente di ottenere apprezzabili risultati nel consolidamento strutturale degli edifici storici, nel pieno rispetto di requisiti fondamentali quali compatibilità, distinguibilità e reversibilità. L'acciaio corten ha registrato un ampio riscontro a partire dall'inizio del XXI secolo ed è stato largamente impiegato negli interventi di conservazione e deve la sua grande diffusione alle sue buone caratteristiche meccaniche e superficiali, utilizzato sia come rivestimento sia per applicazioni strutturali. Le sue qualità estetiche ricoprono un ruolo importante nelle ragioni che guidano la scelta del materiale [1], in quanto permettono di garantire una maggiore compatibilità cromatica con la materia storica rispetto agli acciai inossidabili. Tuttavia, l'utilizzo di tale materiale deve essere sottoposto ad una attenta valutazione durante la fase di progettazione per evitare che l'accostamento

Roberta Pellicanò

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica,
"Giulio Natta", Politecnico di Milano, Milano, Italia - Dipartimento di
Architettura e Studi Urbani, Politecnico di Milano, Milano, Italia

Giulia Nisticò, Lucia Toniolo, Sara Goidanich

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica,
"Giulio Natta", Politecnico di Milano, Milano, Italia

Maria Cristina Giambruno

Dipartimento di Architettura e Studi Urbani,
Politecnico di Milano, Milano, Italia

con la preesistenza innesti fenomeni di degrado sui materiali storici, per esempio a causa del rilascio di prodotti di corrosione. In tempi recenti è stato proposto l'utilizzo di acciai inossidabili patinati per applicazioni relative al campo dei beni culturali, come nel caso del progetto di conservazione della cattedrale di Bagrati in Georgia proposto dall'architetto Andrea Bruno. Il materiale utilizzato, acciaio inossidabile patinato, nasce originariamente per impieghi indoor. Si tratta di una finitura superficiale degli acciai inossidabili comunemente utilizzati in architettura, AISI 304, 316 e 430. La durabilità di tale finitura può essere inoltre migliorata attraverso un trattamento antiacido a base di silice che crea un sottile strato vetroso sulla superficie del metallo. Al fine di poter scegliere e utilizzare con maggiore consapevolezza tale tipologia di materiale per ulteriori applicazioni in esterno è importante studiare in che misura la finitura superficiale influenzi le seguenti caratteristiche degli acciai sui quali viene applicata: comportamento a corrosione, bagnabilità, colore e texture. È inoltre essenziale investigare la durabilità della finitura e del trattamento antiacido quando esposto agli agenti atmosferici. In questo lavoro si presentano i risultati preliminari della caratterizzazione delle superfici attraverso spettrofotometria, stereo-microscopia e curve potenziodinamiche. È stato inoltre effettuato un invecchiamento accelerato in camera della pioggia. I risultati preliminari suggeriscono una maggiore resistenza a corrosione dei substrati con trattamento superficiale rispetto a quelle non trattate e una buona resistenza della finitura alla pioggia.

MATERIALI E METODI

Sono state studiate tre tipologie di acciaio inossidabile con finitura Peltrox®, con e senza trattamento antiacido. Di seguito i campioni con tale finitura superficiale, che sviluppa sulle sue superfici ossidi di nichel e cromo dando al prodotto finito un aspetto "peltrato", saranno nominati come "patinati". Il trattamento antiacido è un prodotto contenente silice che, polimerizzando, crea un sottile strato vetroso caratterizzato da una buona adesione al substrato, ed ha lo scopo di impartire alle superfici maggiore resistenza chimica e all'abrasione. In particolare, sono state prese in esame le seguenti tipologie di campioni: acciaio AISI 304 patinato con e senza trattamento antiacido, acciaio AISI 316 patinato con e senza tratta-

to antiacido, acciaio AISI 430 patinato senza trattamento antiacido. È stato possibile determinare la caratterizzazione elettrochimica delle superfici solo per i provini non invecchiati, con e senza trattamento antiacido. Si prevede di ripetere le prove potenziodinamiche a seguito dell'invecchiamento in camera della pioggia. Al fine di comprendere meglio l'effetto della finitura sul comportamento a corrosione del materiale sono state effettuate delle misure potenziodinamiche anche su superfici lappate con carta abrasiva (prima P1200 e poi 800/2400). Le superfici sono state tutte pulite con acqua demineralizzata ed etanolo. Le misure sono sempre state effettuate almeno 24h dopo la lappatura e pulitura. Le prove potenziodinamiche sono state effettuate con l'uso di un potenziostato Ivium Technologies a cui è stata collegata una minicella elettrochimica (ECminicell della AMEL) che consente di effettuare le misure direttamente sulla superficie dei campioni su un'area di diametro di 6 mm, localizzata tramite il posizionamento di un O-ring che ha anche la funzione di tenuta della cella e permette di alloggiare un elettrodo combinato che contiene l'elettrodo di riferimento (Ag/AgCl) e il contro-elettrodo in platino. L'elettrodo di lavoro è costituito dalla superficie del campione stesso da analizzare. Le prove sono state effettuate con soluzione di 3.5 g/L di NaCl per simulare un ambiente in prossimità del mare. Le curve potenziodinamiche cicliche sono state ottenute partendo da -0.2 V con velocità di scansione di 0.6 V/h. Le misure di colore sono state effettuate solo sulle superfici con finitura patinata, con l'obiettivo di valutare la variazione di colore in seguito all'esposizione alla pioggia artificiale. Le misure di spettrofotometria in luce visibile sono state effettuate con uno spettrofotometro in riflettanza portatile Minolta CM-2600d con una sorgente a Xenon nel range spettrale 400-700 nm, illuminante standard CIE D65, geometria d/8°, sistema di riferimento colorimetrico CIE L*a*b* [2]. Per ogni campione, la cui area è di 5x5 cm, sono state effettuate 20 misure al fine di ottenere i valori medi di spettri di riflettanza. La variazione di colore ($\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2)}$) è stata calcolata a partire da L*, a* e b* considerando i valori SCI (Spectral Component Included). L'invecchiamento accelerato dei provini è stato effettuato attraverso l'uso di una camera della pioggia appositamente progettata [3]. I campioni sono stati esposti con inclinazione di 45° su un piano motoriz-

zato con movimentazione automatica al fine di rendere il più uniforme possibile l'interazione delle superfici con le gocce di pioggia. L'invecchiamento è stato condotto in 5 settimane alternando 6 ore di pioggia e 18 di asciugatura dal lunedì al venerdì e sospendendo nel fine settimana. Si è utilizzata una soluzione capace di simulare una pioggia acida (SO_4^{2-} 1.90 mg L⁻¹, Cl⁻ 1.27 mg L⁻¹, NO_3^- 4.64 mg L⁻¹, CH_3COO^- 0.23 mg L⁻¹, HCOO^- 0.05 mg L⁻¹, NH_4^+ 1.06 mg L⁻¹, Ca^{2+} 0.34 mg L⁻¹, Na^+ 0.53 mg L⁻¹, H^+ 0.06 mg L⁻¹) [4], aggiungendo inoltre alla soluzione una piccola quantità di HNO_3 (65%) al fine di regolare il pH a 4,8. L'intensità della pioggia è stata in media di 35 mm/h, per un totale di 6125 mm di pioggia, che corrispondono a circa 8,5 anni di esposizione all'aperto secondo una stima approssimativa delle precipitazioni medie annuali in Europa ottenuta facendo la media delle precipitazioni annuali medie delle principali capitali europee (718 mm/anno) [5].

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le misure elettrochimiche hanno permesso di effettuare un confronto del comportamento a corrosione tra i vari materiali presi in esame, ossia AISI 304, 316 e 430 patinati e lappati, sia in presenza che in assenza di trattamento antiacido. Dalle curve di polarizzazione (Fig.1, 2) è stato possibile osservare l'effetto della finitura patinata e del trattamento antiacido sul potenziale di pitting e sulla

densità di corrente di corrosione. I risultati suggeriscono che la finitura superficiale di patinature porti a un miglioramento della resistenza a corrosione per tutte le leghe considerate (AISI 430, AISI 304, AISI 316). Si può infatti osservare una diminuzione di circa un ordine di grandezza della corrente di passività rispetto all'acciaio senza la finitura (indicato come "lappato"). Inoltre, con l'aggiunta del trattamento antiacido, si denota un'ulteriore significativa riduzione della densità di corrente che indica un'elevata protezione da parte del trattamento antiacido. Si può osservare inoltre che i campioni AISI 316 patinati con e senza trattamento antiacido non presentano l'innescò di corrosione localizzata, diversamente da quanto accade per il lappato ($E_{\text{pit}}=0.65 \text{ V} \pm 0.04$). I campioni AISI 304 patinati con trattamento antiacido non hanno sviluppato fenomeni di corrosione localizzata, mentre i patinati senza trattamento antiacido hanno portato alla formazione di pitting solo in una prova ($E_{\text{pit}}=0.6 \text{ V}$), quelli lappati in entrambe ($E_{\text{pit}}=0.51 \text{ V} \pm 0.06$). Per quanto riguarda i campioni di AISI 430, si è avuto l'innescò della corrosione localizzata sia per i campioni patinati ($E_{\text{pit}}=0.47 \text{ V} \pm 0.04$), sia per quelli 430 lappati ($E_{\text{pit}}=0.36 \text{ V} \pm 0.04$). Il potenziale di pitting è tuttavia più alto nel caso dei campioni con la finitura superficiale. Nel caso di quest'ultima lega non sono stati analizzati campioni con trattamento antiacido.

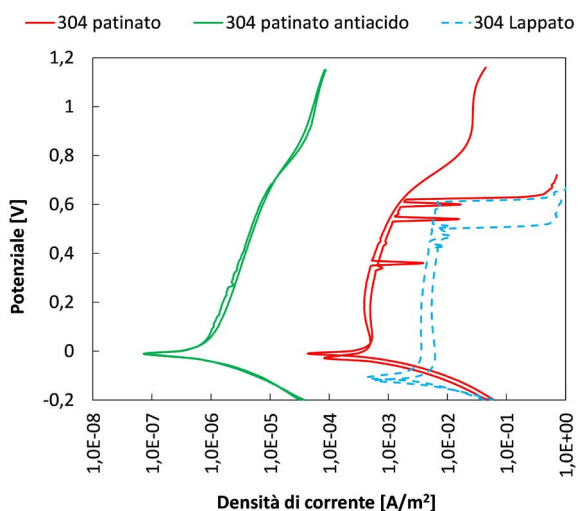


Fig.1 - Curve potenziodinamiche su Acciaio AISI 304 / Potentiodynamic curves of stainless steel AISI 304.

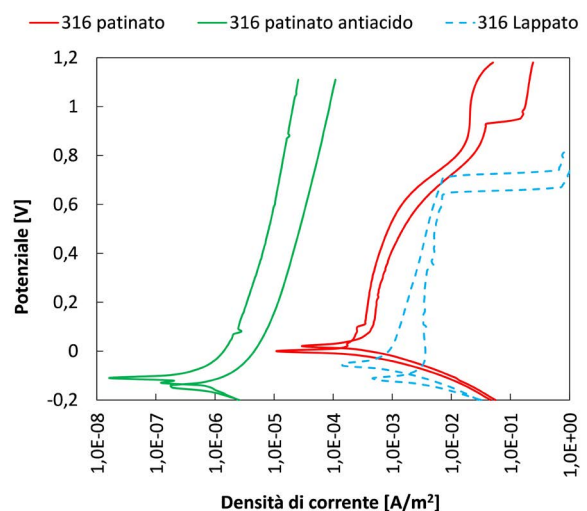


Fig.2 - Curve potenziodinamiche su Acciaio AISI 316 / Potentiodynamic curves of stainless steel AISI 316.

Per quanto riguarda i test effettuati con la camera della pioggia, è stata riscontrata una minore bagnabilità nei campioni con trattamento antiacido, quindi una maggiore idrorepellenza rispetto ai provini senza antiacido. Si è inoltre osservato che la bagnabilità delle superfici dei campioni sembra aumentare durante l'esposizione alla pioggia artificiale (Fig. 3). Questo effetto è più marcato sui campioni senza trattamento antiacido. Sono previste in futuro misure di angolo di contatto. Le misure di colore

indicano che il trattamento antiacido porta a una leggera diminuzione della luminosità della superficie. Dai dati dello spettro di riflettanza si nota che gli andamenti delle tre leghe con finitura superficiale di ossidi di cromo e nichel risultano tutte molto simili. Il confronto dei dati di colore prima e dopo invecchiamento indica che l'esposizione a un quantitativo di pioggia corrispondente a circa 8,5 anni di esposizione non provochi significative variazioni cromatiche.

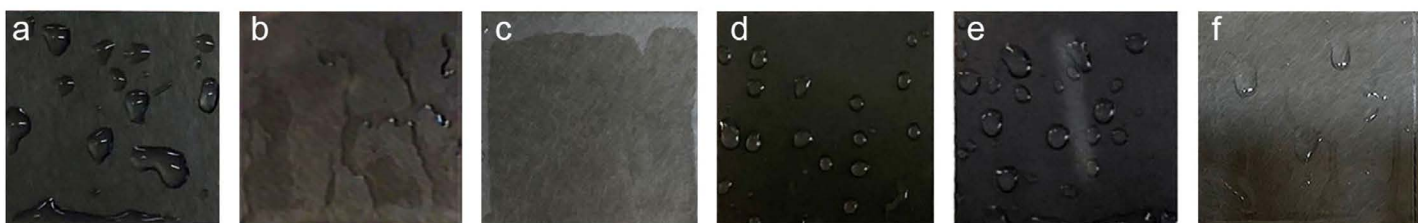


Fig.3 - Campioni AISI 304 patinato, con e senza trattamento antiacido e a diversi tempi di invecchiamento in camera della pioggia. Da a a c, campioni patinati senza trattamento antiacido durante il processo di invecchiamento, rispettivamente a a) 0 giorni, b) 5 giorni, c) 25 giorni. Da d a f campioni patinati con trattamento antiacido durante il processo di invecchiamento, rispettivamente a c) 0 giorni, b) 5 giorni, f) 25 giorni. / Patinated AISI 304 samples, with and without antacid treatment and at different times in the rain chamber. From a to c, patinated samples without antacid treatment during the ageing process, respectively at a) 0 days, b) 5 days, c) 25 days. From d to f, patinated samples with antacid treatment during the ageing process, respectively at a) 0 days, b) 5 days, f) 25 days.

In particolare, per i campioni senza trattamento antiacido il valore di ΔE prima e dopo invecchiamento in camera della pioggia è inferiore a 0.5 e in particolare $\Delta E = 0.4$ per AISI 316, 0.8 per AISI 304, 0.5 per AISI 430. Per i campioni con trattamento antiacido si ottiene un ΔE leggermente maggiore a 1 (1.17 per AISI 316 con antiacido, 1.31 per AISI 304 con antiacido). Confrontando i dati con i valori riportati dalla normativa in materia di conservazione dei beni culturali [2], si può affermare che non vi sono significative differenze di colore in quanto i ΔE ottenuti risultano minori di 3 unità CIELAB, al di sopra delle quali si considera che le differenze risultano "ampiamente percepibili" da qualsiasi osservatore con una visione normale.

CONCLUSIONI

I risultati preliminari della sperimentazione presentata hanno evidenziato un buon comportamento della finitura

superficiale e del trattamento antiacido. I test hanno dimostrato che la finitura di "patinatura" porta a un miglioramento del comportamento a corrosione degli acciai inossidabili sui quali è applicata. L'aggiunta del trattamento antiacido fornisce inoltre protezione aggiuntiva conferendo una maggiore protezione del substrato. Le misure di colore effettuate hanno permesso di verificare che l'aggiunta di antiacido non provochi una rilevante variazione cromatica della superficie causando solo una piccola riduzione della riflettanza della superficie. Il confronto dei dati di colore prima e dopo invecchiamento indica che l'esposizione a un quantitativo di pioggia corrispondente a circa 8,5 anni di esposizione non provochi significative variazioni cromatiche. Come prevedibile, si può osservare che i campioni caratterizzati da trattamento antiacido presentano una minore bagnabilità della superficie. Inoltre, la bagnabilità delle superfici sembra aumentare nel corso dell'invecchiamento in camera della pioggia.

gia, questo effetto sembra più marcato per i campioni senza trattamento antiacido.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano l'azienda Dmm spa per la collaborazione nella fornitura dei campioni. Si ringraziano inoltre Mattia Bosisio, Antonio Branca e Luca Fanetti per l'attività sperimentale svolta presso il laboratorio MaMeCH del Politecnico di Milano.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ercolino M.G. Forme antiche, nuovi materiali: reintegrare con l'acciaio COR-TEN, in Biscontin G., Driussi G., (a cura di), *Metalli in architettura. Conoscenza, conservazione, innovazione*. Edizione Arcadia Ricerche, Marghera-Venezia, 2015, pp. 135-147.
- [2] UNI EN 15886:2010. Conservazione dei Beni Culturali. Metodi di prova. Misura del colore delle superfici.
- [3] Roveri, M.; Goidanich, S.; Toniolo, L. Artificial Ageing of Photocatalytic Nanocomposites for the Protection of Natural Stones. *Coatings* 2020, 10, 729, 2020, pp. 1-15. <https://doi.org/10.3390/coatings10080729>
- [4] E. Bernardi, E; Chiavari, C.; Lenza, B.; Martini, C.; Morselli, L.; Ospitali, F.; Robbiola, L. The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain. *Corros. Sci.*, 52, 2010, pp. 3002-3010.
- [5] Weatherbase. Disponibile su www.weatherbase.com (ultimo accesso 15/05/2021).

Patinated stainless steel in the conservation works of built heritage

Metallic materials play a relevant role in the conservation of built heritage. Stainless steel and cor-ten steel are widely used in relation to the interventions on architectural heritage due to their valuable mechanical and surface characteristics, used for both structural and cladding applications. The use of cor-ten must be carefully evaluated at the design stage in order to avoid damages to historic materials, for instance due to the release of corrosion products. Recently, the use of patinated stainless steels has been proposed for cultural heritage applications. This work illustrates the analysis of a new surface finishing of commonly used stainless steels in architecture, AISI 304, 316 and 430. A preliminary characterisation of surfaces was carried out through spectrophotometry, stereo-microscopy and potentiodynamic curves in order to evaluate the use of the material for conservation projects of built heritage.

KEYWORDS: PATINATED STEEL, STAINLESS STEEL, RESTORATION, CONSERVATION, BUILT HERITAGE