

Velocità di corrosione di coupon esposti in atmosfera urbana e marina: misure elettrochimiche, perdita di massa e confronto con equazione ISO

M. Ormellese, M. Gamba, S. Beretta, F. Bolzoni, A. Brenna, A. Benedetti

A partire dal 2022 sono stati installati diversi coupon metallici (dimensione 100 x 150 mm) in acciaio al carbonio e in acciaio zincato a caldo in due siti espositivi: Milano, sito posto al Politecnico di Milano (atmosfera urbana), e Bonassola (SP), sito posto presso il laboratorio MARECO CNR-ICMATE (atmosfera marina). Periodicamente, sono state eseguite sui campioni misure di velocità di corrosione (calcolata a partire dalla misura di resistenza di polarizzazione lineare) e misure di perdita di massa. I dati di velocità di corrosione e perdita di spessore su acciaio al carbonio e acciaio zincato, esposto sia in ambiente urbano sia marino, sono stati confrontati con i valori stimati utilizzando la funzione dose-effetto indicata sulla norma ISO 9223. I metodi di calcolo hanno fornito valori in conformità con la classe di corrosività C2 per quanto riguarda l'atmosfera urbana. Velocità di corrosione più elevate sono state misurate, come atteso, per i campioni esposti in atmosfera marina per entrambi i materiali, con valori appartenenti alla classe di esposizione C4-C5.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE ATMOSFERA, AMBIENTE URBANO, AMBIENTE MARINO, VELOCITÀ DI CORROSIONE;

INTRODUZIONE

La corrosione dei metalli in atmosfera avviene con meccanismo elettrochimico a umido e dipende principalmente dall'umidità relativa, dalla temperatura e dalla presenza di inquinanti (in particolare SO_x) e cloruri (presenti in zone vicino alla costa). La scelta dei materiali per applicazioni in atmosfera e la progettazione del corretto sistema di prevenzione della corrosione richiede, pertanto, una conoscenza approfondita del loro comportamento a lungo termine e una valutazione della velocità di corrosione, in funzione della classe di corrosività ambientale [1, 2].

Negli ultimi decenni, sono stati condotti programmi di ricerca e test sul campo [3, 4] da parte di gruppi di ricerca internazionali per indagare il comportamento a corrosione di metalli esposti all'atmosfera. Questi sforzi hanno portato allo sviluppo di standard ISO 9223-9226 [5-8] che consentono la definizione della classe di corrosività ambientale e dell'avanzamento della corrosione dei metalli più utilizzati in ambito strutturale-ingegneristico (acciaio al carbonio, acciaio zincato, rame e alluminio).

Due sono gli approcci principali indicati per la valutazione della corrosione:

- misura della velocità di corrosione di campioni (detti coupon) esposti nello specifico ambiente [9];
- determinazione della velocità di corrosione del primo

**Marco Ormellese, Matteo Gamba,
Stefano Beretta, Fabio Bolzoni,
Andrea Brenna**

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

Alessandro Benedetti

CNR-ICMATE, Genova, Italia

anno mediante la funzione dose-risposta, che tiene conto di parametri ambientali quali l'umidità relativa, la temperatura, la velocità di deposizione di ossidi di zolfo e cloruri.

In base al tasso di corrosione del primo anno, la norma ISO

$$D = r_{corr} t^b \quad (1)$$

dove t è il tempo di esposizione (in anni) e b è l'esponente temporale specifico dell'ambiente-metallo, che solitamente varia tra 0,5 e 1. In accordo con la norma ISO 9224 [6], dal ventesimo anno di esposizione, la velocità di corrosione viene assunta costante e pari a quella raggiunta dopo vent'anni.

La determinazione della classe di corrosività, dei parametri ambientali, così come la stima della velocità di corrosione, non è sempre di semplice esecuzione, ed è pertanto motivo di incertezza. La coerenza dei dati è quindi essenziale per prevedere in modo affidabile il comportamento di corrosione. In Europa, per esempio, la raccolta dati è in continuo aggiornamento nei siti di esposizione ufficialmente riconosciuti e contenuti nel "Catalogo dei siti di esposizione" dell'European Federation of Corrosion (EFC) [10].

A partire dal 2022 il gruppo di ricerca PoliLaPP del Politecnico di Milano, in collaborazione con CNR-ICMATE sede di Genova, ha iniziato una campagna di misure sperimentali in campo esponendo diversi coupon metallici in acciaio al carbonio e in acciaio zincato a caldo in due condizioni differenti: atmosfera urbana (Milano, sito espositivo posto al Politecnico di Milano) e atmosfera marina presso il laboratorio marino MARECO CNR-ICMATE a Bonassola (SP). Il sito espositivo di Milano è incluso nel catalogo EFC sopra menzionato. Periodicamente, sono state eseguite misure

9223 [5] individua sei classi di corrosività, che vanno da C1 a CX. Una volta misurata o calcolata la velocità di corrosione del primo anno, r_{corr} , l'attacco di corrosione (D , in mm o μm) per i primi 20 anni può essere stimato secondo la seguente equazione:

di velocità di corrosione mediante determinazione della resistenza di polarizzazione lineare e misure di perdita di massa. Lo scopo del presente lavoro è valutare la corrosione nel tempo di campioni in acciaio al carbonio e acciaio zincato e confrontare i dati con le previsioni ottenute, applicando le equazioni presenti nelle norme ISO.

MATERIALI E METODI

L'esposizione dei campioni in atmosfera è stata eseguita in conformità alla norma EN ISO 8565 [9], esponendo campioni di acciaio al carbonio e zincato (dimensioni 100 x 150 x 2 mm secondo ASTM G50 [11]), su rack installati in due postazioni:

- Milano, tetto del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, altitudine +120 m s.l.m.
- Bonassola (SP), laboratorio MARECO (CNR-ICMATE), a circa 15 m di distanza dal mare, altitudine +6 m s.l.m.

Tutti i rack sono orientati a sud e inclinati di 45° rispetto alla verticale. Sono stati utilizzati distanziatori ceramici per evitare il contatto elettrico tra il telaio e i campioni metallici (Fig. 1).

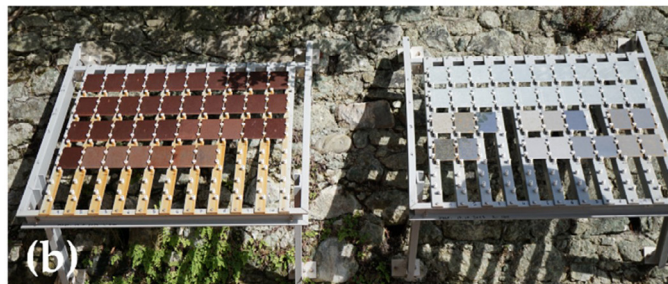
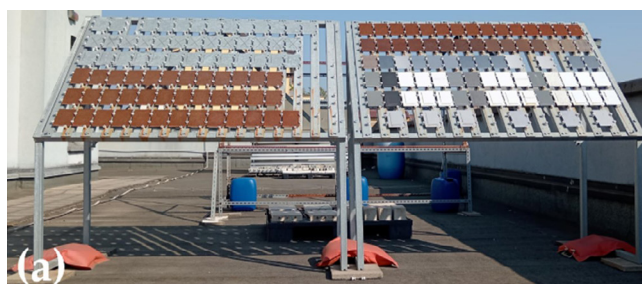


Fig.1 - a) Rack esposti sul tetto del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano; b) rack esposti sul terrazzo del laboratorio MARECO (CNR-ICMATE) a Bonassola (SP) / a) Rack exposed on the roof of the Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "Giulio Natta" of Politecnico di Milano; b) rack exposed at the MARECO lab (CNR-ICMATE) in Bonassola (SP).

Nei rack di Milano sono stati esposti 45 campioni in acciaio al carbonio, di cui 15 sabbiati e 30 tal quali, e 45 campioni di acciaio zincato, di cui 15 tal quale, 15 con difetto del rivestimento a "X" e 15 con difetto a "L".

Nei rack di Bonassola sono stati esposti, da ottobre 2023, 20 campioni in acciaio al carbonio, di cui 10 sabbiati, e 30 campioni di acciaio zincato, di cui 10 tal quale, 10 con difetto a "X" e 10 con difetto a "L".

Il comportamento a corrosione è stato studiato mediante misure elettrochimiche e test di perdita di massa, a periodi prefissati, dopo 1, 6, 12, 18 e 26 mesi.

La resistenza di polarizzazione lineare è stata misurata utilizzando una sonda costituita da un cilindro di vetro (diametro 5 cm), fissato al campione mediante una clampa (area esposta 20 cm²); è stato impiegato un o-ring per garantire la tenuta idraulica. Nella cella è stato inserito un elettrodo di riferimento saturo di Ag/AgCl/KCl_{sat.} e un contro-elettrodo in acciaio inossidabile AISI 316. La cella elettrochimica è stata riempita con 50 mL di soluzione, che corrisponde a

un bagnamento totale della superficie dovuto a una pioggia intensa di circa 25 mm (1 mm di pioggia = 1 dm³/m²). Per la caratterizzazione dei campioni esposti a Milano, è stata utilizzata l'acqua piovana (pH 6,6, salinità totale < 10 mg/l e resistività 600 Ω·m) raccolta tramite un pluviometro posizionato in prossimità del rack. Per i campioni esposti all'atmosfera marina è stata utilizzata una soluzione di NaCl al 0,5 g/L in peso (resistività circa 10 Ω·m); l'utilizzo di questa soluzione acquosa è supportato dall'elevata velocità di deposizione di ioni cloruro sui campioni nel sito di esposizione, dovuta alla vicinanza al mare (valore medio 209 mg/(m²·giorno) - livello S2, con valori massimi di circa 500 mg/(m²·giorno)).

La resistenza di polarizzazione lineare, R_p , è stata calcolata polarizzando il campione a ± 20 mV rispetto al potenziale di corrosione libera (E_{corr}) con una velocità di scansione di 10 mV·min⁻¹. Una volta ricavata la resistenza di polarizzazione, la velocità di corrosione è stata calcolata tramite la nota equazione di Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

dove b_a e b_c sono le pendenze di Tafel anodica e catodica, ottenute per estrapolazione dalle curve di Tafel eseguite a diversi tempi di esposizione. Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono descritte in [12].

È opportuno ricordare che, a differenza delle condizioni di completa immersione, la velocità di corrosione di un metallo esposto all'atmosfera è fortemente influenzata dalla presenza di umidità a contatto con il metallo, dallo spessore dello strato di condensa e dalla sua resistività ionica. Inoltre, la resistività dell'elettrolita dipende dalla presenza di contaminanti come sali e anidride solforosa e rappresenta il principale fattore limitante. In ambienti rurali e urbani, la bassa conduttività ionica e la bassa corrosività dell'umidità a contatto con il metallo possono favorire la formazione di uno strato di ossido, che ha un effetto passivante, riduce l'accesso di ossigeno e quindi la velocità di corrosione nel tempo, come previsto dall'equazione dose-risposta (ISO 9224).

Al contrario, in ambienti industriali o marini, dove l'elettrolita ha una bassa resistività, la velocità di corrosione è maggiore rispetto all'atmosfera urbana. In ambienti mari-

ni, dove i cloruri si depositano sulla superficie del metallo, possono formarsi prodotti di corrosione solubili, con conseguente debole passivazione e velocità di corrosione più elevate. In entrambi gli scenari, escludendo il contributo minore dovuto allo sviluppo di idrogeno, la velocità di corrosione non supera un valore limite determinato dalla disponibilità di ossigeno sulla superficie metallica. Nella corrosione atmosferica, quindi, il fattore limitante primario è la caduta ohmica nel sottile strato di elettrolita, mentre in condizioni di immersione, la diffusione dell'ossigeno è tipicamente il fattore controllante.

Sulla base di queste considerazioni, e sapendo che la velocità di corrosione atmosferica aumenta con l'umidità relativa e la salinità, in questo studio la velocità di corrosione è stata calcolata combinando la velocità di corrosione massima ottenuta dalle misurazioni della resistenza di polarizzazione lineare in condizioni di immersione con il tempo di bagnato (calcolato come descritto in seguito).

La velocità di corrosione (V_{corr} in $\mu\text{m}/\text{anno}$) in atmosfera è pertanto calcolata come segue:

$$V_{corr} = 1.17 \cdot i_{corr} \cdot \tau_{\%} = 1.17 \cdot \frac{B}{R_p} \cdot \tau_{\%} \quad (3)$$

dove 1,17 è l'equivalenza di Faraday per il ferro (1,50 per lo zinco) e $\tau_{\%}$ è il tempo di bagnato.

I test di perdita di massa sono stati eseguiti in accordo con ASTM G1-03 [13], rimuovendo i prodotti di corrosione mediante decapaggio in una soluzione di HCl al 50% v + 3,5 g

di esametilentetrammina per l'acciaio al carbonio e una soluzione 100 g/L di persolfato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) per i

campioni in acciaio zincato. La velocità di corrosione (V_{corr}) è stata quindi stimata come:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \cdot t \cdot \gamma} \quad (4)$$

dove Δm è la perdita di massa, t è il tempo di esposizione, S è la superficie esposta del campione e γ la densità del metallo.

RISULTATI

Parametri ambientali

I valori medi di umidità relativa e temperatura per ogni mese di esposizione sono riportati in figura 2 e 3, rispettivamente per gli ambienti urbano e marino. Questi consentono di determinare il tempo di bagnato, definito come il numero di ore per l'intero periodo di esposizione duran-

te il quale l'umidità relativa è superiore a un valore critico, oltre il quale si verifica la condensazione sulla superficie. Durante questo studio è stato utilizzato un valore critico dell'80% per esposizione urbana (come suggerito dalla norma ISO 9223 [5]), dove l'effetto dell'anidride solforosa è minimo e non sono presenti cloruri, e un valore del 60% per l'ambiente marino, poiché i sali a base di cloruri sono igroscopici e promuovono la condensazione dell'umidità a un valore di umidità relativa inferiore [2]. I dati ambientali e il tempo di bagnato stimato sono riportati in tabella 1.

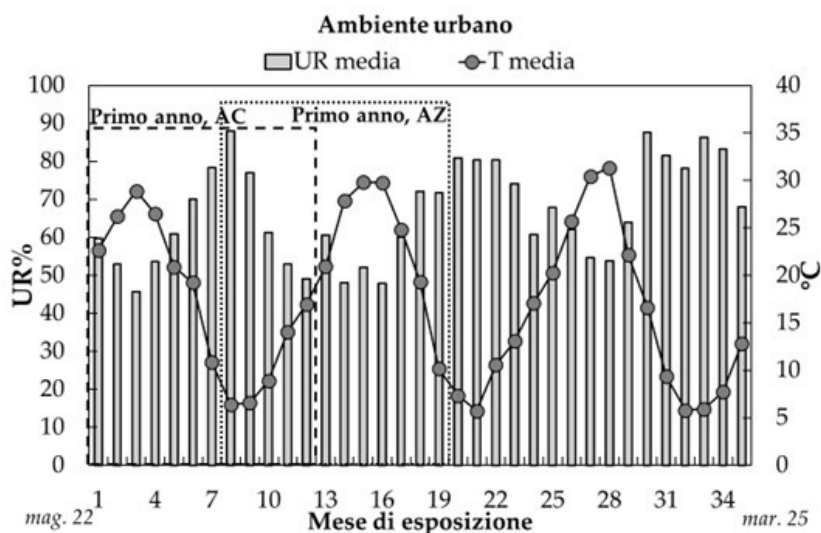


Fig.2 - Valore medio dell'umidità relativa (UR%) e della temperatura (°C) nel sito espositivo di Milano /
Average values of relative humidity (UR%) and temperature (°C) in Milan.

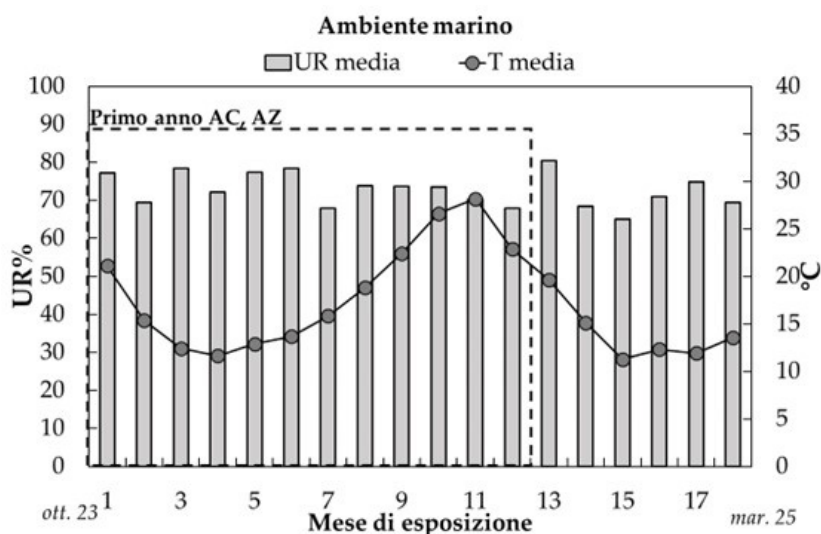


Fig.3 - Valore medio dell'umidità relativa (UR%) e della temperatura (°C) nel sito espositivo di Bonassola /
Average values of relative humidity (UR%) and temperature (°C) in Bonassola.

Tab.1 - Valori medi dei parametri ambientali misurati nel primo anno di esposizione e determinazione delle categorie di inquinamento secondo la norma ISO 9223 / *Average values of environmental parameters measured in the first year of exposure and determination of the pollution categories according to ISO 9223.*

Parametro	Fe - Urbano	Zn - Urbano	Marino
Periodo	Maggio 22-23	Dicembre 22-23	Ottobre 23-24
T (°C)	17,2	18,1	18,4
UR%	63	61	74
SO ₂ (µg/m³)	2,3 (P ₀)	2,2 (P ₀)	3,2 (P ₀)
Cl ⁻ (mg/m²·d)	-	-	209 (S ₂)
NO _x (µg/m³)	29,2	28,0	13,9
Pioggia (mm/anno)	574	853	1317
Radiazione (W/m²)	165	163	161
Tempo di bagnato (60%)	-	-	0,86 (τ ₅)
Tempo di bagnato (80%)	0,27 (τ ₃)	0,23 (τ ₃)	0,33 (τ ₄)

I parametri ambientali del primo anno di esposizione sono stati utilizzati per determinare la velocità di corro-

sione all'anno 1, r_{corr} , mediante la funzione dose-risposta, come suggerito dalla norma ISO 9223 [5]:

- acciaio al carbonio

$$r_{corr} = 1.77 \cdot P_d^{0.52} \exp(0.020 \cdot UR + f_{st}) + 0.102 \cdot S_d^{0.62} \exp(0.033 \cdot UR + 0.047 \cdot T) \quad (5)$$

$$f_{st} = 0.150 \cdot (T - 10) \text{ se } T \leq 10 \text{ °C} \quad \text{oppure } f_{st} = -0.054 \cdot (T - 10) \quad (6)$$

- zinco

$$r_{corr} = 0.012 \cdot P_d^{0.44} \exp(0.046 \cdot UR + f_{zn}) + 0.0175 \cdot S_d^{0.57} \exp(0.008 \cdot UR + 0.085 \cdot T) \quad (7)$$

$$f_{zn} = 0.038 \cdot (T - 10) \text{ se } T \leq 10 \text{ °C} \quad \text{oppure } f_{st} = -0.071 \cdot (T - 10) \quad (8)$$

dove T è la temperatura annuale media (in °C), UR è l'umidità relativa media (in %), P_d è la quantità media di SO₂ depositata (in mg/(m²·giorno)) e S_d è la quantità media di cloruri depositati (in mg/(m²·giorno)).

Comportamento a corrosione in atmosfera urbana

Acciaio al carbonio

Come descritto, la velocità di corrosione è stata stimata a partire dai valori di resistenza di polarizzazione lineare, utilizzando l'equazione di Stern-Geary, correggendo il dato con il tempo di bagnato. Per l'acciaio al carbonio esposto all'acqua piovana di Milano, la pendenza anodica di Tafel varia tra circa 70 e 130 mV/decade e aumenta all'aumentare del tempo di esposizione [12]. Considerando la riduzione dell'ossigeno sotto controllo cinetico di diffusione come il principale processo catodico che si verifica sulla superficie metallica, la pendenza della curva di polarizzazione catodica può essere considerata molto

maggiore di quella anodica. Di conseguenza, la costante B di Stern-Geary è compresa tra 30 e 60 mV (= b_a/2,303), rispettivamente a basso (< 1 anno) e alto tempo di esposizione.

In figura 4 si mostra la frequenza cumulativa della velocità di corrosione in funzione del tempo di esposizione. Ogni curva rappresenta la distribuzione di un totale di 90 misurazioni. Escludendo la curva di distribuzione a 1 mese di esposizione (valori bassi a causa della scarsità di precipitazioni durante il primo mese), la velocità di corrosione varia da 5 a 15 µm/anno per tempi di esposizione compresi tra 8 e 24 mesi. Non sono state osservate differenze significative nelle velocità di corrosione medie durante i primi due anni di prova, così come tra i campioni sabbiati e quelli tal quali. D'altro canto, la deviazione standard e il valore massimo diminuiscono da 8 a 24 mesi, come previsto considerando il legame tra profondità dell'attacco corrosivo, D, e tempo di esposizione t. La tabella 2 riporta

la media (50° percentile), il minimo, il massimo e la deviazione standard della velocità di corrosione calcolati con l'approccio descritto per l'ambiente urbano.

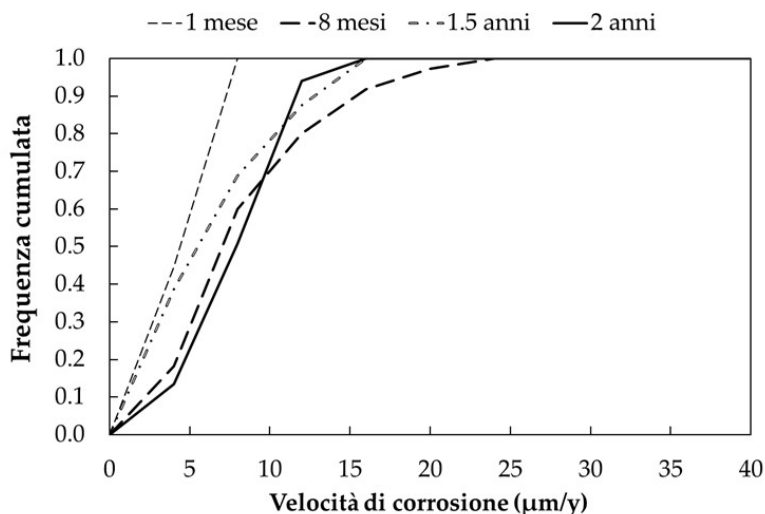


Fig.4 - Funzione di distribuzione cumulativa delle velocità di corrosione di campioni di acciaio al carbonio esposti in ambiente urbano (Milano) / *Cumulative distribution function of corrosion rates of carbon steel samples exposed in urban environment (Milan).*

Tab.2 - Velocità di corrosione dei campioni di acciaio al carbonio esposti in ambiente urbano (Milano), calcolata secondo l'equazione 3 / *Corrosion rate of carbon steel samples exposed in urban environment (Milan), calculated according to Equation 3.*

Tempo di esposizione (mesi)	$\tau_{\%}$	Velocità di corrosione ($\mu\text{m}/\text{anno}$)			
		Medio	Dev. Standard	Min.	Max.
1	11	4,1	1,0	1,4	7
8	33	7,9	4,9	0,1	23,3
18	28	6,2	3,9	0,1	15,3
24	29	7,4	2,9	1,1	12,4

La velocità di corrosione stimata con perdita di massa è stata determinata su tre campioni di acciaio al carbonio selezionati casualmente dopo 10, 15, 20 e 26 mesi di esposizione. In tabella 3 si illustrano i valori medi della velocità di perdita di massa (espressi in $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{anno})$) e della

velocità di penetrazione della corrosione (in $\mu\text{m}/\text{anno}$). La velocità di corrosione per perdita di massa diminuisce con il tempo di esposizione, da un valore iniziale di circa 8 $\mu\text{m}/\text{anno}$ a circa 2 $\mu\text{m}/\text{anno}$ dopo due anni di esposizione.

Tab.3 - Velocità di perdita di massa e velocità di penetrazione della corrosione di campioni di acciaio al carbonio esposti in ambiente urbano (Milano) / *Mass loss rate and penetration rate of corrosion of carbon steel samples exposed in urban environment (Milan).*

Tempo di esposizione (mesi)	Perdita di massa ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{anno})$)	Velocità di corrosione ($\mu\text{m}/\text{anno}$)
10	64,7	8,3
15	18,4	2,4
20	17,3	2,2
26	13,6	1,7

Acciaio zincato

In questo caso, la pendenza anodica misurata è compresa tra 30 e 50 mV/decade [12], ottenendo pertanto una costante B pari a 35 mV. La figura 5 riporta i valori di velocità di corrosione così determinati sui 15 campioni esposti: sono state eseguite due misure su ciascun campione. Nel-

la maggior parte dei casi, maggiore è il tempo di esposizione, minore è la velocità di corrosione misurata. I valori misurati dopo 27 mesi sono in media quattro volte inferiori ai valori misurati dopo 6 mesi. Ciò è attribuito alla formazione di uno strato di idrossi-carbonato di zinco sulla superficie del materiale.

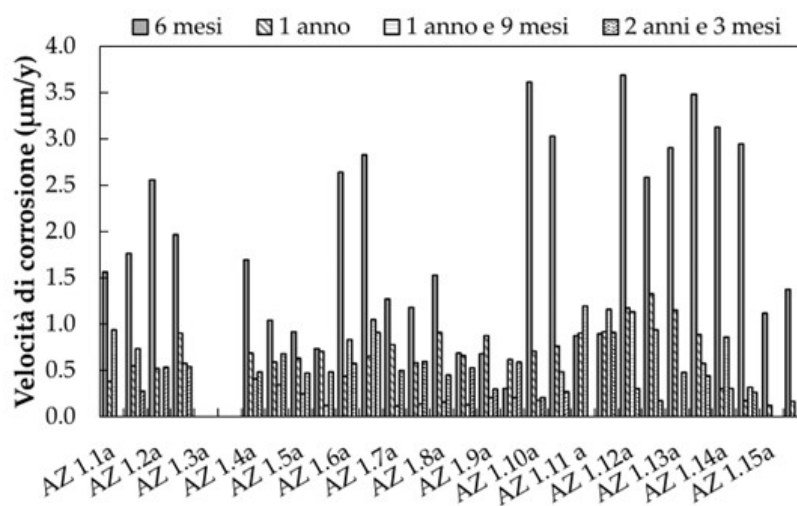


Fig.5 - Valori di velocità di corrosione determinati mediante prova di resistenza di polarizzazione lineare su campioni di acciaio zincato esposti in ambiente urbano (Milano) / *Corrosion rate values determined by means of linear polarization resistance test on galvanized steel samples exposed in urban environment (Milan).*

Nel caso di acciaio zincato, viste le basse velocità di corrosione, è stato eseguito un solo test di perdita di massa su due campioni dopo 14 mesi di esposizione. Si è ottenuta una perdita di massa di 0,13 mg/dm²/giorno (mdd), che corrisponde a una velocità di penetrazione di 0,65 µm/anno. Il valore è prossimo a quanto stimato mediante misura elettrochimica dopo 12 e 21 mesi di esposizione. La perdita di spessore dopo 14 mesi di esposizione è pari a 0,8 µm.

Comportamento a corrosione in atmosfera marina

20 campioni di acciaio al carbonio, 10 dei quali sabbiati, sono stati esposti all'atmosfera marina sul rack installato a Bonassola direttamente affacciato sul mare. La velocità di corrosione è stata calcolata utilizzando l'equazione di Stern-Geary, assumendo in questo caso un valore della costante B pari a 50 mV. È stato seguito lo stesso approccio di calcolo utilizzato per i campioni esposti a Milano e descritto in precedenza. Come anticipato, a differenza

dell'esposizione urbana, in ambienti marini il tempo di bagnato è stimato considerando un valore soglia di umidità relativa del 60%. Si è ottenuto pertanto un tempo di bagnato dell'86% (che scende al 33% se si utilizza invece un'umidità critica dell'80%).

La figura 6 presenta la curva di frequenza cumulativa della velocità di corrosione in funzione del tempo di esposizione. Ogni curva rappresenta la distribuzione di un totale di 40 misurazioni. Si nota come anche in queste condizioni la velocità di corrosione tende a diminuire nel tempo, passando da un valore medio di circa 90 µm/anno dopo 4 mesi di esposizione a circa 70 µm/anno dopo 12 mesi.

Nel caso di acciaio zincato, la velocità di corrosione è stata determinata facendo due misure sui 10 campioni esposti. La velocità di corrosione aumenta nel tempo, variando da 2,3 a 7,8 µm/anno dopo 4 mesi fino a 3,8-18,7 µm/anno dopo 7 mesi.

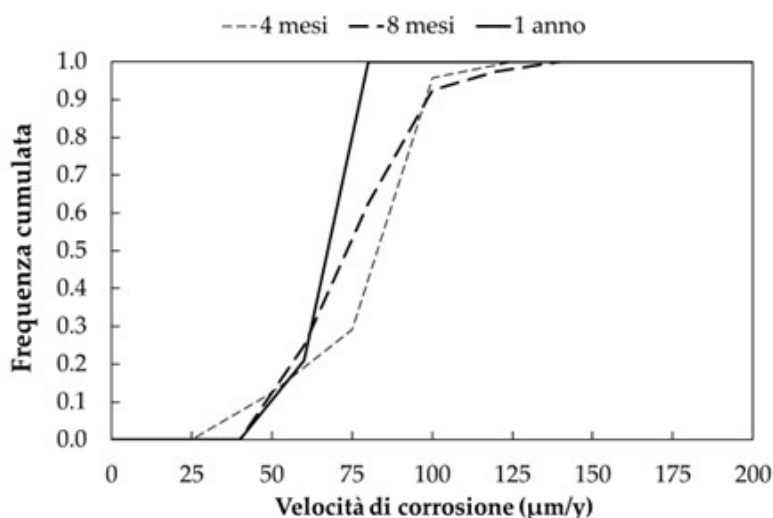


Fig. 6 - Funzione di distribuzione cumulativa delle velocità di corrosione di campioni di acciaio al carbonio esposti in ambiente marino (Bonassola) / *Cumulative distribution function of corrosion rates of carbon steel samples exposed in marine environment (Bonassola).*

DISCUSSIONE

Atmosfera urbana

La velocità di corrosione dei campioni di acciaio al carbonio esposti in ambiente urbano varia da 4 a 8 $\mu\text{m}/\text{anno}$, a seconda della durata dell'esposizione. La velocità di corrosione stimata dalle prove di perdita di massa è pari a 8,3 $\mu\text{m}/\text{anno}$ dopo 10 mesi di esposizione e diminuisce a 2,4 $\mu\text{m}/\text{anno}$ dopo 15 mesi.

Per classificare la corrosività atmosferica, la norma ISO 9223 chiede di determinare la velocità di corrosione nel primo anno di campioni standard o di utilizzare la funzione dose-risposta. Utilizzando il primo criterio e le soglie previste dalla norma, il sito urbano di Milano è classificato in classe di corrosività C2 (velocità di corrosione nel primo anno compresa tra 1,3 e 25 $\mu\text{m}/\text{anno}$). Sulla base della funzione dose-risposta e dei parametri ambientali misurati nel sito di esposizione da maggio 2022 a maggio 2023 (Tab. 1), il tasso di corrosione del primo anno (r_{corr}) è di 8,65 $\mu\text{m}/\text{anno}$, collocando anche in questo caso il sito nella categoria C2.

La corrosione al primo anno dei campioni di acciaio zincato esposti in un ambiente urbano, calcolato tramite l'Equazione 3, è pari a 0,68 μm (Fig. 4), mentre la corrosione valutata mediante misura della perdita di massa è pari a 0,65 μm . Secondo la norma ISO 9223, questi valori corrispondono a una classificazione di corrosività atmosferica di tipo C2 (con un tasso di corrosione dello zinco nel pri-

mo anno compreso tra 0,1 e 0,7 $\mu\text{m}/\text{anno}$). Utilizzando la funzione dose-risposta per lo zinco e i parametri ambientali misurati nel sito di esposizione durante il primo anno (Tab. 1), il tasso di corrosione del primo anno è 0,22 $\mu\text{m}/\text{anno}$, il che colloca il sito nella categoria C2.

Atmosfera marina

Le velocità di corrosione dei campioni di acciaio al carbonio esposti all'atmosfera marina a Bonassola, determinate secondo l'Equazione 3 con un tempo di bagnato calcolato in base a un'umidità relativa critica del 60%, variano da 79,3 a 75,8 $\mu\text{m}/\text{anno}$ rispettivamente a 4 e 8 mesi.

Sebbene non siano disponibili dati sulla velocità di corrosione dopo un anno di esposizione, è possibile effettuare un confronto preliminare con le velocità di corrosione specificate nella norma ISO 9223. Secondo la norma, è possibile classificare il sito in classe di corrosività C4 (velocità di corrosione nel primo anno compresa tra 50 e 80 $\mu\text{m}/\text{anno}$); le velocità di corrosione misurate si avvicinano al limite superiore di questo intervallo. A titolo di confronto, il tasso di corrosione misurato nel primo anno è equivalente a quello di un'area urbano-industriale altamente inquinata, con concentrazioni di SO_x pari a 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, come confermato da Wu et al. nella loro esposizione di 7 anni di acciaio al carbonio all'atmosfera [14]. Sulla base della funzione dose-risposta e dei parametri ambientali misurati nel sito di esposizione da ottobre 2023 a otto-

bre 2024 (Tab. 1), il tasso di corrosione del primo anno è 83,2 $\mu\text{m}/\text{anno}$, collocando il sito nella categoria C5 (vicino al limite inferiore di questa classificazione). Per quanto riguarda i campioni di acciaio zincato, la velocità di corrosione è di 4,4 $\mu\text{m}/\text{anno}$ dopo quattro mesi e di 9,4 $\mu\text{m}/\text{anno}$ dopo otto mesi di esposizione. La presenza di cloruri potrebbe aver indebolito lo strato passivo di zinco [15]. Saranno effettuati ulteriori approfondimenti al fine di giustificare questo andamento. Le velocità di corrosione corrispondono a una classificazione di corrosività atmosferica di tipo C5 (velocità di corrosione dello zinco

nel primo anno compresa tra 4,2 e 8,4 $\mu\text{m}/\text{anno}$). Utilizzando la funzione dose-risposta per lo zinco, la velocità di corrosione del primo anno è di 3,6 $\mu\text{m}/\text{anno}$, il che colloca il sito nella categoria C4.

In tabella 4 si riassumono le misurazioni sperimentali della velocità di corrosione (mediante polarizzazione lineare e perdita di massa), la determinazione della velocità di corrosione all'anno 1 utilizzando la funzione dose-risposta e le relative classi di corrosività secondo la norma ISO 9223.

Tab.4 - Misurazioni sperimentali della velocità di corrosione e categorie di corrosività secondo ISO 9223 / *Experimental corrosion rate measurements and corrosivity categories according to ISO 9223.*

Sito	Ambiente			Materiale	Velocità di corrosione ($\mu\text{m}/\text{anno}$)			Classe di corrosività
	T (°C)	UR (%)	τ (%)		LPR	Perdita di massa	Dose-risposta	
Urbano	17.2	63	27	Fe	4-8	8.3 (10 mesi)	8.65	C2
				Zn	0.68	0.65 (12 mesi)	0.22	C2
Marino	18.4	74	86	Fe	79.3-75.8	---	83.2	C4
				Zn	4.4-9.4	---	3.6	C5

Una volta ottenuto il tasso di corrosione nel primo anno di esposizione, è possibile derivarne l'evoluzione nel tempo sfruttando la derivata temporale dell'Equazione 1. In figura 7 si riportano due profili ottenuti considerando il valore minimo e massimo della velocità di corrosione al primo anno. Pertanto, i valori di velocità di corrosione misurati nel tempo mediante la perdita di massa e resistenza alla

polarizzazione lineare possono essere confrontati con la previsione standard ISO. Si osserva un buon accordo tra i dati osservati e la previsione standard sia per acciaio al carbonio sia per acciaio zincato in entrambi gli ambienti. Il confronto dettagliato è riportato in figura 7 per i campioni di acciaio al carbonio esposti in atmosfera urbana.

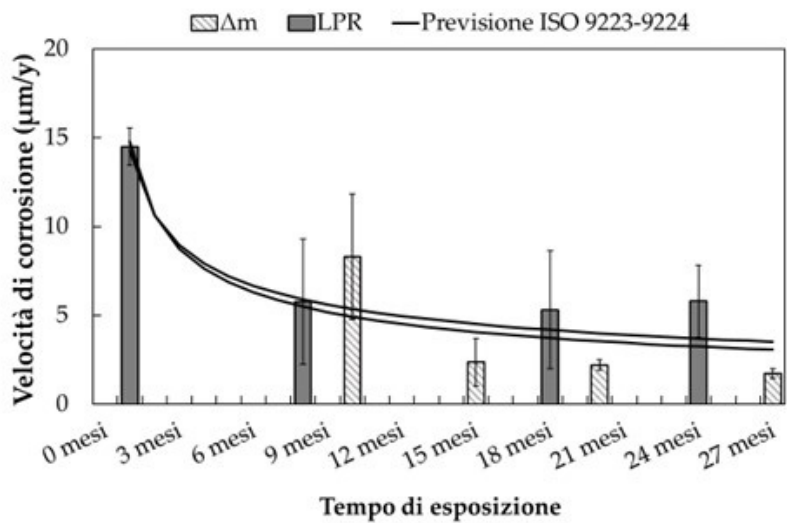


Fig.7 - Evoluzione temporale della velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio in ambiente urbano: confronto tra la previsione della norma ISO e i dati sperimentali / *Time evolution of carbon steel corrosion rate in urban environment: comparison between the ISO standard prediction and the experimental data.*

CONCLUSIONI

Sono state condotte prove di corrosione atmosferica su acciaio al carbonio e acciaio zincato esposti sia in ambiente urbano (Milano, Lombardia) sia marino (Bonassola, Liguria), per una durata di circa tre anni.

La raccolta dei dati ambientali ha permesso di classificare i due siti applicando la funzione dose-risposta riportata nella norma ISO 9223: il sito urbano di Milano si colloca in categoria di corrosività C2 per entrambi i metalli, mentre il sito marino di Bonassola si colloca in classe C4 per acciaio al carbonio e in classe C5 per l'acciaio zincato.

La velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio, determinata mediante prove di polarizzazione lineare e di perdita di massa, consente di classificare l'ambiente urbano in classe di corrosività C2 e l'ambiente marino in classe C4, confermando sostanzialmente quanto ottenuto dalla funzione dose-risposta. Nel caso dell'acciaio zincato a

caldo, si conferma la classe di corrosività C2 per quanto riguarda l'ambiente urbano, mentre in ambiente marino i valori di velocità di corrosione misurati sono apparsi leggermente superiori a quelli derivati dalla norma ISO 9223, rientrando nella classe di corrosività C5 anziché C4.

Le prove confermano il ruolo cruciale del tempo di bagnato e della resistività dell'elettrolita a contatto con il metallo nel determinare l'entità dell'attacco corrosivo. All'aumentare della resistività del film di elettrolita diminuisce come atteso la velocità di corrosione, con un controllo ohmico prevalente rispetto a quello catodico di diffusione di ossigeno.

Infine, un'analisi comparativa ha mostrato che i tassi di corrosione misurati sono in linea con i risultati ottenuti in altri siti analoghi del catalogo EFC.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Leygraf, Atmospheric corrosion, 2nd ed. New Jersey: Wiley & Sons (2016).
- [2] P. Pedferri, Corrosion Science and Engineering, 1st ed.; Engineering Materials; Springer International Publishing: Cham, Svizzera (2018).
- [3] D. Knotkova, K. Kreislova, S. Dean, International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results, ASTM International (2012).
- [4] M. Morcillo, Atmospheric corrosion in Ibero-America: The MICAT project, ASTM International (1995).
- [5] ISO 9223, Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determination and estimation, Ginevra, Svizzera (2012).
- [6] ISO 9224, Corrosion of metals and alloys. Values for the corrosivity categories, Ginevra, Svizzera (2012).
- [7] ISO 9225, Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres, Ginevra, Svizzera (2012).
- [8] ISO 9226, Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity, Ginevra, Svizzera (2012).
- [9] EN ISO 8565:2011 - Metals and alloys - Atmospheric corrosion testing - General requirements, (2011).
- [10] <https://corrosion-sites.com/>.
- [11] ASTM-G50-20, Standard Practice for Conducting Atmospheric Corrosion Tests on Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA (2020).
- [12] L. Paterlini, A. Brenna, F. Ceriani, M. Gamba, M. Ormellese, F. Bolzoni, Atmospheric corrosion of different steel types in urban and marine exposure, Materials, 17, p. 6211 (2024).
- [13] ASTM G1-03, Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2017).
- [14] H. Wu, Y. Luo, G. Zhou, The evolution of the corrosion mechanism of structural steel exposed to the urban industrial atmosphere for seven years, Applied Sciences, 13, 7, (2023).
- [15] M. Ormellese, S. Beretta, F. Bolzoni, T. Bellezze, Atmospheric corrosion behavior of zinc and zinc alloys, Material Performance 2, p. 40-44 (2022).

Corrosion rate of coupons exposed to urban and marine atmosphere: electrochemical measurements, mass loss and comparison with ISO equation

From 2022, several metal coupons (size 100 x 150 mm) made of carbon steel and hot-dip galvanized steel have been installed at two exposure sites: Milan, exposure site located at the Politecnico di Milano (urban atmosphere), and Bonassola (SP), site located at the MARECO CNR-ICMATE laboratory (marine atmosphere). Periodically, corrosion rate measurements by linear polarization resistance and mass loss measurements were performed on all the samples. The corrosion rate and mass loss data on carbon steel and galvanized steel exposed to both urban and marine environments were compared with the estimated values using the dose-response function as reported in ISO 9223 standard. The calculation methods provided values in accordance with the C2 corrosivity class for what concerns the urban atmosphere. Higher corrosion rates were measured, as expected, for the samples exposed to marine atmosphere for both metals, with values belonging to the C4-C5 exposure class.

KEYWORDS: ATMOSPHERIC CORROSION, URBAN ATMOSPHERE, MARINE ATMOSPHERE, CORROSION RATE;

[TORNA ALL'INDICE >](#)