

The background of the cover is a vibrant, colorful microscopic image of cells. The cells are mostly circular and feature a variety of colors including blue, yellow, orange, purple, and green. Some cells have distinct nuclei or internal structures. The overall appearance is that of a biological specimen, possibly stained for microscopy. The image is split vertically down the middle, with the left side showing a slightly different color palette or focus than the right side.

Pietro Pedefferri

Storie di corrosione (e altre cose)

Pietro Pedeferra

Storie di corrosione (e altre cose)

Prefazione

Questo volume è una raccolta di alcune delle pubblicazioni a carattere divulgativo, le *Storie di corrosione*, scritte da Pietro Pedefferi nel corso della sua vita. In queste letture la corrosione è il *fil rouge* che lega la sua attività di scienziato e ingegnere, a quella di docente e artista. Nelle letture sono infatti narrati episodi della sua vita, esperienze legate alla sua professione di professore universitario e di esperto di problematiche di durabilità dei materiali metallici, e alla sua vita di artista del titanio. Il titolo fa eco al suo libro *Titaniocromie ed altre cose* edito da Interlinea nel 1999.

Il volume è organizzato in quattro sezioni tematiche. La prima sezione, dedicata a le *Storie della scienza della corrosione*, raccoglie letture dedicate ad alcuni grandi scienziati che hanno contribuito alla comprensione dei meccanismi della corrosione ponendo le basi della scienza e dell'ingegneria della corrosione; il racconto che viene fatto segue le vite di scienziati a partire dalla fine del '700 ed in particolare quelle di coloro con i quali Pietro Pedefferi ha condiviso percorsi di vita. La seconda sezione, *Corrosione per tutti*, raccoglie alcuni dei contributi pubblicati sotto la dicitura "quaderni di corrosione" sulla rivista *Pianeta Inossidabili* e ha l'ambizione di raccontare al lettore in modo semplice e al contempo rigoroso, i fondamenti che regolano i meccanismi di corrosione e di spiegare le principali forme che caratterizzano il manifestarsi di questo fenomeno. Nella terza sezione, *Storie di vita e corrosione*, sono narrati episodi della vita dell'autore ed infine la quarta e ultima sezione, *l'Arte della corrosione*, è dedicata all'arte che Pietro Pedefferi ha praticato con le sue Titaniocromie in oltre quarant'anni di dedizione assoluta.

La sua attività di scienziato e artista è testimoniata da numerosi riconoscimenti tra cui il premio *Science pour l'art* del ministero della cultura francese e l'appartenenza all'Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere.

Le letture qui raccolte sono state pubblicate sulla rivista *Pianeta Inossidabili* edita dalla società Valbruna, nella prima edizione del libro *Corrosione e protezione dei materiali metallici* e sulla rivista *l'Edilizia*.

MariaPia Pedefferi

Pietro Pedefferri



Valtellinese di nascita, milanese d'adozione, con il cuore e lo spirito a Nestrelli

Pietro Pedefferri (1938-2008), nato a Delebio (SO), si è laureato in Ingegneria Chimica al Politecnico di Milano nel 1963. Ordinario dal 1983 prima di “Elettrochimica” e poi di “Corrosione e protezione dei materiali”, ha fatto parte del Consiglio di Amministrazione e del Senato Accademico del Politecnico di Milano ed è stato Direttore di Dipartimento e membro effettivo dell’Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere dal 2002.

Ha iniziato la sua attività scientifica nell’ambito dell’elettrochimica. Alla fine degli anni ’60 ha iniziato a dedicarsi alla corrosione e della protezione dei metalli, con un’evoluzione che, a partire dagli aspetti generali, lo ha visto protagonista nel campo della corrosione dei materiali attivo-passivi, della bio-corrosione, della protezione catodica delle strutture metalliche e della corrosione e protezione delle opere in calcestruzzo armato.

In quest’ultimo settore ha ideato e messo a punto negli anni ’90 un nuovo metodo di prevenzione della corrosione di strutture in calcestruzzo armato a rischio di

inquinamento da cloruri, da lui chiamato “prevenzione catodica”, recepito nella normativa europea EN ISO 12696 (*Cathodic protection of steel in concrete*) in cui sono inseriti i diagrammi che ora portano il suo nome. La tecnica è stata applicata nel ripristino dell’Opera House di Sydney.

Pedefferri ha dato importanti contributi scientifici alla corrosione, sia per gli aspetti teorici, sia nell’ingegneria della corrosione, realizzando dei manuali molto apprezzati, usati sia nelle università sia nell’industria.

Fin dalla fine degli anni ’70 si è dedicato con sensibilità artistica e rigore scientifico all’ossidazione del titanio ottenendo straordinari e sorprendenti effetti cromatici. Questa sua attività artistica ha avuto diversi riconoscimenti: il più prestigioso fu il premio ricevuto a Parigi, in compagnia del matematico Mandelbrot, lo scienziato noto come l’inventore dei frattali, nel concorso Science pour l’art nel 1988.

È autore di 33 libri in particolare sulla corrosione e protezione dei metalli, sulla protezione catodica, e sulla durabilità del calcestruzzo armato e sulla colorazione elettrochimica del titanio. Ha pubblicato più di 380 lavori a stampa su riviste scientifiche e in atti di congressi nazionali e internazionali.

L’elenco completo delle pubblicazioni è disponibile su <http://polilapp.chem.polimi.it>

Indice

Storie della Scienza della Corrosione	1
Omaggio a Volta	3
Giovanni Fabbroni	16
Luigi Valentino Brugnatelli	18
Marcel Pourbaix	20
Roberto Piontelli	22
Giuseppe Bianchi	28
U.R. Evans e T.P. Hoar	30
Dany Sinigaglia e il Professore	33
Bruno Mazza	35
Corrosione per tutti	39
Dal lessico dei medici le malattie dei metalli	41
La passività dei metalli: caratteristiche e diagrammi	47
Si corroderà? Due diversi modi di porre la domanda	55
Composizione dei materiali, fattore di corrosione	62
Fenomeni di corrosione per contatto galvanico	69
Il pitting è forma grave di corrosione localizzata	76
Differenti situazioni di corrosione sotto sforzo	85
Cedimenti strutturali e corrosione delle armature	91
Storie di Vita e Corrosione	107
Corrosione ed emozioni	109
La prima consulenza non si scorda mai	111
Prodotti di corrosione davvero speciali	114
Che sia ringraziato Allah!	116
Una figuraccia bella e buona	119

Corrosione e Somalia	122
Fantasia: qualità indispensabile per un ricercatore	127
Corvi, civette e grilli parlanti	129
Scrittori e pitture	131
Corrosione del piombo e caduta dell'Impero Romano	133
La patina nobile	136
L'Arte della Corrosione	139
Leopoldo Nobili e la metallocromica arte	141
Ossidazione creativa su titanio	146
Parliamo di titanio	155

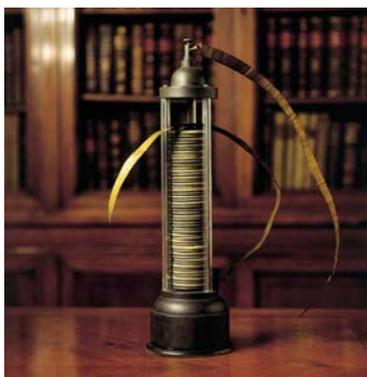
Storie della Scienza della Corrosione

Omaggio a Volta

Anche se fu la più importante, non è stata la sola scoperta dello scienziato Comasco che si è guadagnato una priorità persino nell'ambito della protezione catodica.

Proprio sul finire del XX secolo si è celebrato il secondo centenario dell'invenzione della pila. Scrisse infatti Alessandro Volta: "Il gran passo che mi ha condotto bentosto alla costruzione del nuovo apparato scuotente, il quale ha cagionato tanto stupore a tutti i fisici e a me grande soddisfazione, [avvenne] sulla fine dell'anno 1799". L'invenzione ebbe luogo nella sua città natale, Como, e non a Pavia dove Volta insegnava, perché, con il ritorno degli austriaci in Lombardia, l'Università era stata chiusa ed i docenti, che qualche anno prima avevano aderito alla Repubblica Cisalpina ed alle idee di Napoleone, mandati a casa.

Nel giro di pochi mesi la disponibilità del nuovo apparato, in grado di erogare una corrente persistente per ore o per giorni, consentì realizzazioni e scoperte fino ad allora impensabili. A Londra, Nicholson e Carlisle ottennero la decomposizione dell'acqua con produzione di idrogeno ed ossigeno. A Pavia e, quasi contemporaneamente, a Londra, Brugnatelli e Cruikshank effettuarono i primi depositi galvanici: di argento, mercurio e rame l'uno, di piombo e di rame l'altro. Qualche anno dopo Davy separò il sodio ed il potassio dai loro idrossidi allo stato fuso; Berzelius produsse cloro e clorati. In meno di dieci anni vennero poste le basi della futura industria elettrochimica ed elettrometallurgica.



Pila a colonna realizzata da Alessandro Volta con la sovrapposizione di dischi di rame e di zinco intervallati da elettrolita costituito da una soluzione salina e con la quale erano imbevuti dischi di tessuto o di altro materiale assorbente

Una serie di pronostici completamente errati

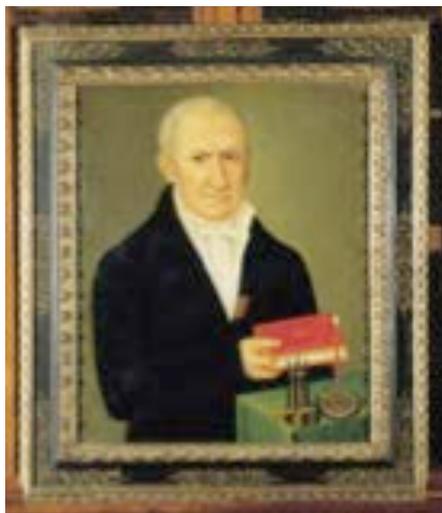
Brav fioeu ma lento. Scrive Polvani: “Vuole la tradizione che Volta da piccolino abbia avuto uno sviluppo mentale così tardivo e lento da far temere che rimanesse muto. Né le apprensioni svanirono del tutto quando a quattr’anni pronunciò la sua prima parola - un no secco - perché per molto tempo ancora stentò a parlare tanto che solo tre anni dopo giunse a possedere scioltezza di parola”.

Ho letto che anche la famiglia Einstein nutrì timori che il figlio Albert fosse ritardato visto il tempo insolitamente lungo che impiegò per imparare a parlare. Evidentemente i due recuperarono bene. Diverranno entrambi maestri anche nell’arte di esporre.

Certo che se Alessandro e Albert avessero avuto uno sviluppo mentale normale...

Il segno dell’evoluzione dei mezzi di produzione

Ma questo fu solo l’inizio perché la disponibilità della pila rese possibile le scoperte di Ørsted (1819), Ampère (1820) e Faraday (1831) sull’elettrodinamica e l’elettromagnetismo, aprendo la porta alla scienza ed alla tecnologia del XIX e XX secolo. Einstein ebbe a dire che tutte le moderne invenzioni hanno le loro radici proprio in quella della pila. E non pensava solo alle invenzioni relative al mondo dell’elettricità. Comunque, anche se ci limitiamo solo a questo, la pila segnò l’inizio



Alessandro Volta

Como - 18 febbraio 1745

Como - 5 marzo 1827

La foto riproduce l’unico ritratto di Alessandro Volta anziano (circa 1820) dovuto ad un pittore anonimo; in primo piano sono raffigurati un elettroforo perpetuo ed un modello di pila a colonna, rispettivamente la prima e l’ultima invenzione “firmate” da Volta

dell'evoluzione dei mezzi di produzione e dei costumi - e quindi della società - verso quelli attuali, dominati appunto dall'elettricità.

È stato quindi molto opportuno che, a suo tempo, su una delle nostre banconote più diffuse (quella da 10.000 lire) sia stata riportata l'effigie di Volta con accanto l'illustrazione di una delle sue pile e, sul retro, quella del *Tempio* che Como ha innalzato per onorare il suo più illustre cittadino; così pure che, nell'anno dell'anniversario di tale evento epocale, l'Università di Pavia, il Politecnico di Milano, l'Istituto Lombardo di Scienze e Lettere ed altre Istituzioni pubbliche e private si siano impegnate per rendere omaggio allo scienziato che l'ha reso possibile.

In piccolo, mi piace l'idea di poter fare qualcosa con questo intervento.

Per rendere omaggio a Volta si potrebbe parlare delle sue invenzioni, di cui la pila è la principale, ma non è certo l'unica. Si tratta di invenzioni che interessano il campo dell'elettricità, ma anche quello della chimica o della fisica come la scoperta del metano o la determinazione delle leggi di espansione dei gas.

Oppure, si potrebbero illustrare le numerose controversie scientifiche che lui ha direttamente sostenuto e vinto in vita, a cominciare da quella con Galvani che appassionò l'intero mondo della scienza nell'ultimo decennio del secolo dei Lumi e lo divise tra i sostenitori del professore di fisica dell'Università di Pavia e quello di anatomia e di chirurgia dell'Università di Bologna; per finire, con quella relativa alla



A seguito delle disposizioni contenute nel DM del 3 settembre 1984, l'Officina della Banca d'Italia ha posto in circolazione la banconota da diecimila lire dedicata ad Alessandro Volta: sul recto il maestro incisore Canfarini ha voluto raffigurare il volto dell'inventore della pila ed un esemplare della stessa, del tipo "a colonna"; il verso della banconota è invece opera dell'incisore Zannotti e riproduce il "Tempio" voltiano di Como, inaugurato nel 1927 nella ricorrenza del primo centenario della morte dell'illustre comasco e per la contemporanea apertura di una grande mostra che allo stesso era stata dedicata

sede della forza elettromotrice, da lui lasciata in eredità, che ha impegnato per più di un secolo scienziati famosi - del calibro di Ohm, Faraday, Joule, Maxwell, Helmholtz, Gibbs, lord Kelvin, Nernst, Poincaré, Plank, Einstein, per citare solo i più illustri - in una durissima battaglia ancora non completamente risolta ai nostri giorni, anche se sopita.

Ed anche in questa controversia, che ha visto schierati da una parte i propugnatori della teoria chimica, e dall'altra i sostenitori della sua teoria del contatto, Volta è risultato alla lunga il vincitore e la sua impostazione appare oggi straordinariamente moderna.

Si potrebbe spiegare come e perché alcune leggi scoperte o intuite da Volta non siano state attribuite a lui: è il caso della legge di Ohm, ad esempio, o di quella che va sotto il nome di Gay-Lussac.

Oppure, semplicemente, si potrebbe raccontare l'uomo: la sua vita lineare ed integerrima, i suoi viaggi, i suoi rapporti con i grandi del tempo a partire da Napoleone, i suoi amori, i suoi esordi come poeta, oppure il suo contributo alla diffusione in Italia della coltivazione e dell'uso delle patate.

Non potendo affrontare tutti questi argomenti scelgo di soffermarmi solo su un punto interno al tema che tratto su queste pagine, cioè la corrosione e la protezione dei metalli. È un punto che riguarda un'importante priorità di Volta, incredibilmente passata inosservata e di cui ho dato notizia nei *Quaderni di Storia della Fisica* in una memoria dal titolo *Humphrey Davy, Alessandro Volta and the Cathodic Protection*.

Giudizi piuttosto pesanti

Disonorerà la famiglia e la patria. Nell'estate del 1761 Volta trascorse le sue vacanze a Gravedona, un borgo che domina la parte più settentrionale del Lago di Como. Con lui c'era l'amico Gattoni. Queste vacanze decisero il suo futuro. Per capirlo è necessario fare un passo indietro.

Volta era cresciuto in un ambiente religioso e di religiosi: dei tre zii paterni uno, lo zio Alessandro, era canonico, un altro arcidiacono, domenicano il terzo; "già avviati per gli ordini sacri" i tre fratelli maggiori; tenuta dai gesuiti la scuola che fino a quell'anno aveva frequentato.

Uno dei docenti, il padre Gerolamo Bonesi, “aveva tentato di trarlo alla Compagnia” e probabilmente il giovane Volta, inizialmente, non mostrò di essere contrario.

Ma lo zio Alessandro, il canonico – “che gli faceva da babbo da quando era rimasto orfano e che fin dall’infanzia all’orecchio gli intronava che voleva farne un buon legale” - saputo di tali *intrighi frateschi* lo aveva tolto da quella scuola proibendogli, per di più, di avvicinare i padri gesuiti.

Proprio durante le vacanze estive a Gravedona, il Bonesi, nonostante la vigilanza dello zio, continuò l’opera di convincimento e lo fece attraverso il Gattoni. Volta capì allora di non avere una vocazione per il sacerdozio e lo confidò all’amico che fece sapere al Bonesi che “nel Volta non vi è più la menoma idea per la Società”.

Il padre gesuita, pieno di stizza pronosticò allora che il futuro inventore della pila “avrebbe tenuto una condotta la più iniqua, immerso nell’ozio e ne’ i vizij con sommo disonore della famiglia e della patria” e che la sua anima “tenebrosa” sarebbe finita all’inferno.

Chi mai ha detto che il linguaggio dei gesuiti è sempre ambiguo e sfumato!

Per la cronaca va aggiunto che: il Gattoni diventerà canonico; Volta per ribellarsi allo zio che lo voleva dottore in legge abbandonerà gli studi ufficiali per dedicarsi a quelli “dell’elettricità” avendo solo “i libri, il suo genio e gli esperimenti come maestri” e per questo “né allora né poi andò mai come studente all’Università; né allora né poi conseguì mai una laurea, nemmeno ad honorem”; infine, a proposito dell’inferno evocato dal padre gesuita, Volta “dopo incertezze, dubbi e tentennamenti sulla fede, morì con i conforti religiosi”.

D’altra parte, con sei preti in famiglia...

I gruppi dei cultori di storia della scienza

Prima vorrei però accennare a due gruppi di cultori della storia della scienza che, a mio parere, non rendono giustizia a Volta.

Il primo è quello di chi attribuisce allo scienziato comasco un estremismo di opinioni che non fu affatto suo ma, caso mai, dei suoi seguaci (non si possono chiamare allievi perché Volta non ne ebbe, come non ebbe maestri). Ad esempio, con riferimento alla polemica sopra citata relativa alla sede della forza elettromotrice, c’è ancora oggi chi scrive che Volta riteneva che questa fosse localizzata solo al contatto tra i metalli diversi e che il conduttore elettrolitico servisse solo per consentire il passaggio della

corrente: cosa che Volta, a partire dal 1796, ha smentito in diverse occasioni. A costoro è forse opportuno ricordare l'invito che Volta allora rivolse a Nicholson che gli aveva mosso la stessa critica, e che, in sostanza, si può riassumere in questo modo: "Per favore prima di dire quello che penso io, leggete le mie memorie".

Un linguaggio davvero poco raffinato

Il secondo gruppo è quello di chi ancora oggi ritiene che l'invenzione della pila sia avvenuta quasi per caso o per una gran botta di culo, come ha detto un raffinato collega (su una rivista recente si parla, con più grazia, di scoperta ottenuta *by several strokes of very good fortune*: diversi colpi non una botta sola, ma la sostanza non cambia), se non addirittura, come disse Ostwald, in seguito ad un fortunatissimo errore; e anche di chi, a proposito della teoria che l'ha resa possibile, continua a parlare di teoria errata, anzi di teoria che fu motivo di ritardo nell'evoluzione del pensiero elettrochimico.

Mi sia consentito dedicare a costoro il seguente passo scritto cinquant'anni fa da Roberto Piontelli, ma tuttora attualissimo: "La strada aperta e poi seguita da Volta nelle sue esperienze e che l'ha guidato a decifrare l'intricatissimo campo del galvanismo, e a farne scaturire la sua mirabile invenzione, non solo era la sola via sperimentale dell'epoca, ma acquista un singolare valore alla luce della metodologia moderna. Oggi dopo più di un secolo e mezzo, possiamo asserire che le idee di Volta, spogliate da quell'estremismo a torto considerato come la loro essenza, inquadrare nel più vasto campo dell'energetica, hanno più che mai il diritto a costituire una solida base per la teoria della pila".

Proprio senza alcun eufemismo

Non ha la logica dell'osservatore. Questo punto consente anche di capire cosa succede quando un professore universitario, compresi quelli di chiarissima fama, parla di un collega.

Qui, a parlare di Volta è nientemeno che Lazzaro Spallanzani, l'illustre naturalista, professore, come il Nostro, dell'Università di Pavia.

Siamo nel 1794: la polemica con Galvani è scoppiata da un paio d'anni: "Oggi Alessandro Volta - scrive dunque il padre (si fa per dire) della fecondazione artificiale - ha letto un lungo discorsetto contro l'elettricità del Signor Galvani. Si appoggiava a diverse sue esperienze le quali, come è suo costume, nuotavano in un pelago di parole. Credo che il recitato discorso verrà da lui presto pubblicato.

Sarà simile alle altre sue memorie. Questo degno mio collega ha spirito inventivo, ma la sua testa è piena di ipotesi precarie, manca della logica dell'osservatore, ed è brodosio nell'espone le sue idee".

Certo è che se a Volta non fosse mancata la logica dell'osservatore...

Ironfoot

Humphry Davy e la protezione catodica

Prima di tornare a Volta è necessario fare una premessa che ci riporta nella Londra del 1823. In quell'anno l'Ammiragliato Britannico chiese a Sir Humphry Davy, lo scienziato più illustre della Gran Bretagna, di studiare la corrosione dei rivestimenti di rame che ricoprivano le chiglie delle navi di legno del tempo per proteggerle dall'azione devastante delle teredini. L'anno seguente, davanti alla Royal Society di cui era presidente, Davy lesse una memoria che venne subito stampata (*Philosophical Transactions*, 114, 1824) nella quale annunciò la scoperta di un nuovo metodo per controllare la corrosione basato sull'accoppiamento del metallo da proteggere con un metallo meno nobile. Nella memoria Davy mostra che il rame in acqua di mare diviene immune da corrosione quando è reso leggermente negativo mediante collegamento con masse di ferro o di zinco. Davy intuisce l'importanza pratica della scoperta e quindi propone alla marina inglese di proteggere in questo modo le sue navi. O meglio le lamiere di rame che coprivano gli scafi di legno delle navi del tempo.

La marina inglese accoglie il suggerimento e l'anno seguente, nel 1825, fa montare su tre navi quattro elementi (oggi usiamo il termine che qualche anno dopo avrebbe coniato Faraday e diciamo anodi) di ghisa e di zinco. E precisamente di ghisa sulla fregata *HMS Samarang*, appena varata, di zinco sulla nave da carico *Carneba Castle* e sullo yacht *Elisabeth* del conte di Darley. Questi ultimi cessano di funzionare dopo

breve tempo. Gli anodi di ghisa montati sulla *Samarang*, invece, bloccano completamente la corrosione delle lamiere di rame. Purtroppo, in questo modo viene meno anche l'azione tossica dei prodotti di corrosione sugli organismi vegetali ed animali (*fouling*) che, di conseguenza, si sviluppano rigogliosamente sulle lamiere protette. La fregata, ormai partita dal porto di Plymouth per il suo viaggio inaugurale alla volta delle Indie, davanti alle coste del Portogallo non riesce più a muoversi agevolmente proprio a causa del *fouling*, per cui deve far tappa a Lisbona per togliere gli anodi. Alleggerita degli anodi e liberata dal *fouling* la *Samarang* riprende il viaggio per le Indie.

L'Ammiragliato decise di cancellare la nuova tecnica dall'elenco dei metodi che si potevano impiegare per la protezione della flotta di Sua Maestà.

Ironicamente si potrebbe dire che la tecnica di protezione inventata da Davy deve essere abbandonata proprio perché funziona. D'altra parte, meglio una nave che si corrode, purché giunga a destinazione, che una che non lo fa ma poi ha difficoltà a muoversi. Purtroppo nel momento stesso in cui gli anodi sono smontati dalla *Samarang*, crolla la credibilità della nuova tecnica. Ci vorrà quasi un secolo per recuperarla. Svanisce anche la certezza di Davy di avere un nuovo successo. Anzi, per lui c'è di peggio. Quello che oggi è considerato un suo grande titolo scientifico, cioè l'invenzione della protezione catodica, si tramuta in uno terribile smacco personale. La comunità scientifica inglese lo critica.



Humphry Davy

Penzance - 17 dicembre 1778

Ginevra - 29 maggio 1829

Illustre scienziato inglese che divenne noto grazie ai suoi esperimenti sull'azione fisiologica di alcuni gas (uno dei quali gli danneggiò gravemente la vista). Scopri, anche con l'aiuto del suo assistente, tal Michael Faraday, sei nuovi elementi, tra cui potassio e sodio.

L'amarezza di Davy è enorme. Tenta di capire perché in laboratorio la protezione catodica funziona e nel mare no. Ma non ci riesce. Oggi sappiamo che lo zinco in acqua di mare cessa di erogare corrente dopo qualche tempo se contiene impurezze di ferro, perché si passiva. Evidentemente lo zinco utilizzato da Davy in laboratorio era più puro di quello montato sulle navi. E sappiamo anche che il rame protetto catodicamente si ricopre di fouling a causa della carica biologica presente nell'acqua di mare naturale ma non in quella artificiale e per di più acidificata che Davy a Londra ha usato per i suoi esperimenti.

Da questo insuccesso Davy non si riprende. Nel 1827 è costretto a dimettersi da Presidente della Royal Society. Benché non abbia ancora 50 anni interrompe la sua attività scientifica e lascia l'Inghilterra. Anche la salute lo abbandona. All'inizio del 1829, a Roma, ha un primo infarto. Si riprende nel giro di qualche mese e, ad agosto, tenta di ritornare in patria. Raggiunge Ginevra, ma qui, colpito da un secondo infarto, muore.

La citazione più frequente che si trova di Davy è la seguente: "The most important of my discoveries has been suggested to me by my failures". Per lui, purtroppo, la frase potrebbe essere rovesciata: "Il più grande dei miei insuccessi è stato prodotto da una mia grande scoperta".

Quasi un secolo dovrà passare prima che la protezione catodica, così oggi si chiama la tecnica, riacquisti credibilità e sia di nuovo impiegata.

Oggi viene applicata per prevenire la corrosione di strutture interrate, oleodotti, gasdotti, piattaforme offshore, costruzioni di cemento armato inquinate da cloruri, navi, apparecchiature chimiche e per scambio termico, e così pure per prolungare la vita di servizio degli scaldabagni elettrici che abbiamo in ogni casa.

Anche gli acciai inossidabili utilizzati nelle applicazioni offshore vengono protetti catodicamente per impedire che subiscano attacchi localizzati tipo pitting e corrosione in fessura. E spesso lo si fa proprio nel modo seguito per proteggere le lamiere di rame della *HRS Samarang*: accoppiandoli con piastre di ferro.

La storiografia scientifica riconosce a Davy di avere per primo proposto di applicare la protezione catodica. Questo è sacrosanto. Ma gli riconosce anche il merito di aver

per primo enunciato il principio su cui è basata la tecnica. Questo merito, invece, non gli spetta. La priorità appartiene ad Alessandro Volta.

Questa la priorità di Alessandro Volta

In una memoria indirizzata agli editori della rivista svizzera *Bibliothèque Britannique* nel 1802 e letta *par l'auteur à la Société de physique e d'histoire naturelle de Geneve dan la séance du 27^e ventose* - Alessandro Volta scrive: “*L’oxydation est en partie indépendante de l’action galvanique, ou pour mieux dire électrique; car elle est l’effet chimique ou ordinaire de tel ou fluide, sur tel ou tel métal; elle en dépend aussi en partie, en tant que le courant électrique modifie singulièrement cette oxydation, en l’augmentant beaucoup dans le métal d’où le courant sort pour passer dans l’eau ou tout autre liquide oxydant, et en le diminuant ou supprimant tout à fait dans le métal où le courant électrique entre, et où le gaz hydrogène se développe. Ainsi donc, le courant électrique exerce une action oxydante et une désoxydante, suivant qu’il passe d’un metal dans un liquid o du liquid dans le metal*”.

In queste poche righe Volta fa tre osservazioni molto importanti.

- Prima osservazione. Anzitutto Volta precisa che “l’ossidazione è in parte indipendente dall’azione galvanica o per meglio dire elettrica: perché è l’usuale effetto chimico di uno o l’altro agente su questo o quel metallo; in parte dipende da questa azione perché la corrente elettrica modifica in modo singolare questa ossidazione”. Nessuno prima di lui aveva spiegato il fenomeno corrosivo e la velocità di corrosione in termini di corrosione locale e di ossidazione da polarizzazione esterna in termini così chiari e corretti. Naturalmente Volta non capisce che la corrosione è un fenomeno elettrochimico, anche se afferma che lo scambio di corrente tra metallo e soluzione può accelerare o bloccare la corrosione a seconda che si produca in un senso o nell’altro. L’ipotesi del meccanismo elettrochimico dei fenomeni di corrosione sarà infatti avanzata da De la Rive solo nel 1830. E i concetti espressi da Volta nel 1802 troveranno un inquadramento completo solo nel nostro secolo, nel periodo tra le due guerre mondiali, quando la scuola di Cambridge (Hoar, Mears e Brown) darà la teoria della protezione catodica e quella tedesca di Monaco (Wagner e Traud) la teoria dei potenziali misti.

Il y a encore d'autres objections, qu'on
 a faites, et qu'on continue encore de faire à mes
 égard. C'en sont par, dit-on, qu'on a vu des
 phénomènes électriques, qui précèdent la pile: le
 développement de gaz hydrogène d'un côté, et de
 l'oxygène de l'autre; l'oxidation des métaux,
 la production d'un acide (l'acide comme il
 paraît) du côté de l'hydrogène, et d'un alcali
 (l'ammoniaque) du côté de l'hydrogène, etc.
 semblent être propres seulement à ces appa-
 reils. D'autres cette oxidation paraît être plu-
 tôt causée, qu'elle est l'action galvanique, on con-
 tribuer en même beaucoup à son énergie.

Je réponds premièrement, que si ces tous
 ces effets de la pile ont pu être produits, et imi-
 tés exactement par l'électricité ordinaire, il ne s'en
 plus y a rien de difficile à les attribuer à l'élec-
 tricité, qui se manifeste dans la pile elle-même
 au degré suffisant pour les produire, en ajoutant sur-
 tout à son action continuelle. On s'accorde lieu
 que l'oxidation est en partie indépendante de
 l'action galvanique, on peut mieux dire électrique
 c'est l'effet chimique binaire de tel ou tel fluide
 sur tel ou tel métal, et en partie dépendante en-
 tant que le courant électrique modifie singulière-
 ment cette oxidation, en l'augmentant beaucoup
 dans le métal, d'un ce courant sert, pour passer
 dans l'eau, on aura liquide oxidant, et en la di-
 minuant, on supprime tout-à-fait. Dans le mé-
 tal, où le courant électrique entre, on le gaz hy-
 drogène se développe. Ainsi donc le courant élec-
 trique exerce une action oxidante, et une déoxi-
 dante, suivant qu'il passe d'un métal dans un
 liquide, ou un liquide dans le métal; mais cette
 action n'est réellement la cause de ce courant,
 elle n'en est que l'effet.

Brano della lettera che Alessandro Volta
 scrive nel 1802 ai redattori della "Biblioteca
 Britannica" con la quale enuncia i principi
 che stanno alla base della protezione
 catodica (Cartellario Voltiano, segnatura
 L 26 presso l'Istituto Lombardo Accademia di
 Scienze e Lettere di Milano)

Pietro Pedeferra è stato socio corrispondente
 e poi membro effettivo dell'Istituto
 Lombardo di Scienze e Lettere dal 2002 al
 2008

• Seconda osservazione. Volta nota che la velocità di "ossidazione cresce molto sul metallo da cui la corrente esce per entrare nell'acqua o in ogni altro liquido ossidante".

Tale comportamento era già stato osservato, prima dell'invenzione della pila, da Giovanni Fabbroni e, immediatamente dopo l'invenzione, da Nicholson, Davy, Wollaston. Lo stesso Volta, in una lettera datata 22 settembre 1800 all'amico Landriani scrive che, nell'aprile precedente, aveva notato, oltre allo sviluppo di idrogeno e di ossigeno, "la calcinazione di metalli e in particolare dello zinco". Qual è allora la novità? È che fino al 1802 la corrosione che si produce sul metallo da cui

esce la corrente si riteneva dovuta soltanto alla corrente scambiata mentre, in parte, come affermato da Volta, era dovuta anche ai processi di corrosione locali.

• Terza osservazione. Ma arriviamo al punto più importante. “L’ossidazione - precisa Volta - diminuisce o si annulla del tutto sul metallo in cui la corrente entra e su cui l’idrogeno si sviluppa”. Ma questa è la protezione catodica! Volta dunque nel 1802, e non Davy nel 1824, è stato il primo a capire i principi che regolano questa tecnica e a descrivere i suoi effetti, inclusi gli effetti collaterali come lo sviluppo di idrogeno. Oggi ogni specialista di protezione catodica sa che quando l’acciaio - o ogni altro metallo più nobile come lo stagno il nichel o il rame - è polarizzato al punto che alla sua superficie si sviluppa idrogeno, la corrosione cessa. Volta lo aveva già capito nel 1802.

Napoleone, Volta e Voltaire: il giuoco delle tre lettere

Napoleone ebbe una grande stima per l’inventore della pila. Propose per lui medaglie, riconoscimenti, onori, cariche politiche. Quando nel 1801 Volta illustrò la pila agli accademici dell’Istituto di Francia, e lo fece in tre distinte riunioni dell’Istituto, Napoleone non perse una sola parola.

Così scrive Volta alla moglie qualche giorno dopo la prima riunione: “Bonaparte mi disse molte cose graziose al primo abordo e poi (avendo saputo) che il giorno appresso io dovevo leggere una memoria all’Istituto medesimo, mi disse che sarebbe intervenuto. V’intervenne difatti nella divisa di membro dell’Istituto e sopraggiunse al momento in cui il Presidente mi invitava a leggere la mia Memoria. Si mise in linea con gli altri tra il Presidente Hauï e Mr. La Place che è anche Senatore; ed io fui chiamato ad un posto in faccia a lui a fare la mia lettura. (...). E così interpellato più volte dal detto La Place, e dal Bonaparte medesimo che andava facendomi domande e questioni, terminai la lettura. Finito che ebbi di leggere, prese Bonaparte la parola, ed esaltando le mie scoperte e colmandomi di elogi propose all’Istituto di decretarmi la medaglia d’oro, e d’invitarmi a voler ancora continuare con alcuni di loro più addetti alla Fisica e alla Chimica le sperienze, con farle in grande e variarle a qualunque spesa. Entrò in materia e propose delle viste intorno alla diversa costituzione de’ metalli da cui dipendono gli effetti galvanici (...); intorno al passaggio dell’istesso metallo da uno stato all’altro, segnatamente del ferro dallo stato di ghisa a quello di ferro malleabile più o men dolce, di acciaio, ecc.”.

Insomma, un Napoleone elettrochimico e metallurgista.

C'è un curioso episodio, riportato da Victor Hugo che mette in mostra la stima di Napoleone per l'inventore della pila e forse, ancor più, la sua antipatia per l'autore di *Candide*. Nel 1803, mentre era in visita alla biblioteca dell'Istituto Nazionale, Napoleone si fermò davanti ad una lapide con una ghirlanda dorata e, al centro, la seguente iscrizione "Al grande Voltaire". Napoleone, volgendosi al suo seguito, ordinò di cancellare le ultime tre lettere.

Giovanni Fabbroni

Giovanni Fabbroni fu un uomo di spicco nel mondo culturale fiorentino a cavallo tra il Sette e l'Ottocento. Per lunghi anni fu il vicedirettore dell'Imperial Regio Museo di Fisica e di Storia Naturale di Firenze, animatore della vita culturale fiorentina e interessato ai campi più svariati: dall'economia, alla chimica, all'agraria, al diritto. Proprio lui nel 1792 presentò all'Accademia dei Georgofili una memoria sull'azione che i metalli esercitano tra loro quando sono accoppiati. La memoria, che non fu pubblicata subito ma solo nel 1799 nel *Journal de Physique* (49, 348, 1799) con il titolo *Sur l'action chimique des différent métaux entr'eux, à la température commune de l'atmosphère; et sur l'explication de quelques phénomènes galvaniques*, è importantissima. Ha scritto Piontelli che con questo lavoro Fabbroni “fonda la teoria chimica del galvanismo e getta le basi della teoria galvanica della corrosione dieci anni prima dell'invenzione di Volta.” Questa memoria è anzitutto frutto di acute osservazioni. Per esempio Fabbroni scrive: “Io ho notato che le leghe utilizzate per saldare le piastre di rame sul tetto mobile dell'Osservatorio di Firenze si sono rapidamente trasformate, alterate in ossido bianco, proprio nei punti di contatto con le piastre di rame. Ho saputo anche che i chiodi di ferro che servono per fissare le lamiere di rame agli scafi delle navi si arrugginiscono talmente che il loro gambo rigonfiando si dilata al punto da superare le dimensioni della loro testa.”

Ma è anche frutto di una serie di esperienze intelligenti come le seguenti: “In un vaso pieno d'acqua ho messo delle laminette d'oro, in un altro d'argento, in un terzo di



Giovanni Fabbroni

Firenze - 13 febbraio 1752

Pisa - 17 dicembre 1822

rame e poi in altri di stagno, di piombo e così via. In altri bicchieri ho messo gli stessi metalli a due a due l'uno più l'altro meno ossidabile, separati tra loro da una piccola lama di vetro. Infine in una terza serie di bicchieri le stesse coppie di metalli a contatto tra loro. Le prime due serie non manifestano alcun cambiamento, mentre nella terza il metallo più ossidabile si trasforma visibilmente in ossido subito dopo esser stato messo a contatto con l'altro metallo e l'ossido che si accresce gradualmente. Questo fenomeno comincia, se pur insensibilmente, nello stesso istante in cui avviene il contatto [...] ma dopo un mese ho osservato che diversi metalli non solo si sono trasformati in ossido ma che alla loro superficie si sono formati anche piccoli cristalli salini di diverse forme. Mi è parso pertanto che un'azione chimica [tra i metalli] abbia avuto luogo in maniera evidente.”

E più avanti ribadisce: “Mi pare che da queste e da altre osservazioni si debba riconoscere che i metalli in questi casi esercitano un'azione reciproca che è la causa dei fenomeni che si verificano in seguito alla loro giunzione o quando vengono a contatto.”

In passato il parere degli scienziati su questi passi è stato contraddittorio. Alcuni hanno riconosciuto nelle osservazioni di Fabbroni sulla corrosione dei metalli a contatto l'embrione della teoria chimica della pila, altri hanno ignorato anche il fatto che certamente segnano l'inizio delle correlazioni tra galvanismo e fenomeni corrosione. Oggi nessuno mette più in dubbio che la pubblicazione di questa memoria sia stato un notevole evento scientifico.

P.S. Il bellissimo Museo di Storia della Scienza di Firenze, erede del Museo in cui operò Fabbroni, dedica al suo vecchio vicedirettore un'intera sala, ma non cita questo suo importante contributo. Speriamo vi ponga rimedio.

Luigi Valentino Brugnatelli

Brugnatelli (1761-1818) nasce a Pavia. Presso l'ateneo pavese si laurea nel 1784 e dal 1786 fino alla morte vi tiene il corso di Chimica. Volta che lo aveva già avuto come allievo trova in lui un prezioso collaboratore e ne frequenta il laboratorio. Dopo pochi mesi dall'invenzione della pila Brugnatelli effettua le sue esperienze di elettrodeposizione dei metalli probabilmente con qualche anticipo su quelle, indipendenti, che Cruikshank effettua a Londra e ottiene la deposizione di argento, zinco, mercurio e rame. A queste pionieristiche esperienze ne fa seguire altre rivolte esplicitamente ad ottenere depositi e rivestimenti metallici. Con il suo metodo all'ammoniuro nel 1802 deposita diversi metalli tra cui l'oro. Nel 1805 pubblica *Maniera di indorare le medaglie, e i fini pezzi di argento con il galvanismo*. Brugnatelli intuisce le possibilità industriali del procedimento e lo comunica ad un orefice pavese che ne fa uso. Nel 1816 realizza la metallizzazione galvanica di carboni (in particolare con rame da bagno di solfato) e nel 1818, per spostamento con zinco, la deposizione di leghe. Purtroppo questi esperimenti non vengono conosciuti tanto che più di trent'anni dopo la loro ripetizione pare una scoperta e procura fama, onori e gloria ad altre persone.



Luigi Valentino Brugnatelli

Pavia - 14 febbraio 1761

Pavia - 24 ottobre 1818

Scienziato pavese che ha promosso lo sviluppo della galvanica. Propose senza successo di cambiare il nome dell'elemento azoto in fossigeno "generatore di luce" e successivamente septone "putrido"

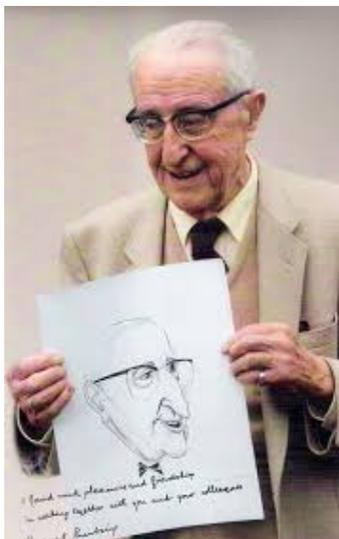
L'apporto scientifico di Brugnatelli alla nascita della galvanica, benché fortemente agevolato dal fatto di svolgersi nell'orbita di Volta, è stato notevole. Il fatto che il suo lavoro abbia avuto poca risonanza negli ambienti scientifici internazionali è probabilmente dovuto al discredito che derivò a Brugnatelli dall'infelice esito dei suoi tentativi di riforma della terminologia chimica e dalle sue fantasiose concezioni per esempio relativamente al fluido elettrico, e al fatto che, a differenza per esempio di Davy che operava negli stessi anni, non seppe dare una spiegazione coerente del complesso dei fenomeni osservati. Per di più i suoi lavori sono in gran parte pubblicati su riviste italiane da lui fondate come per esempio gli *Annali di Chimica, Fisica, e Storia Naturale* o il *Giornale di Fisica, Chimica, Storia Naturale ed Arti*.

Diversa è la sua influenza sulla situazione italiana. La diffusione dell'arte galvanica che si produce nel nostro paese nei primi decenni del secolo è anzitutto merito suo. A Pavia le sue esperienze di elettrodeposizione di metalli danno modo agli orefici della città di essere i primi ad utilizzare questa tecnica. A Venezia Marianini, suo allievo, diviene un pioniere nel campo della galvanoplastica (prima di Jacobi) e nel 1840 pubblica il *Metodo per ottenere i bassorilievi in rame*. Sempre Venezia, Zantedeschi, uno dei primi cultori dell'elettrotipia, pubblica un trattato su questa tecnica (1841). A Reggio Emilia, nel 1826, Leopoldo Nobili scopre la colorazione dei metalli per ossidazione anodica. A Modena, Grimelli "allo scopo di mettere a profitto il copioso precipitato di ammoniuro d'oro insolubile, risultante dall'aggiungere l'ammoniaca all'acido nitromuriatico saturato d'oro" (cioè ottenuto seguendo il metodo Brugnatelli), impiega una soluzione acquosa di cianuro di potassio; e Selmi (1817-46) impiega una soluzione ammoniacale di cloruro ammonico, addizionata di ferrocianuro potassico. Selmi, che apporta notevoli sviluppi all'elettrodeposizione, pubblica il primo manuale di galvanica italiano *Manuale dell'arte d'indorare e d'inargentare con metodi elettrochimici e con la semplice immersione* (1844). Lo sviluppo nel campo è tale che già nel 1844 Grimelli può dare alle stampe una Storia scientifica e artistica dell'elettrometallurgia originale italiana.

Marcel Pourbaix

Marcel Pourbaix ha svolto un ruolo importante nel mondo della corrosione. Per quasi quarant'anni, da quando nel 1945 presentò la tesi di laurea *Termodinamica delle soluzioni acquose diluite. Rappresentazione del ruolo del pH e del potenziale* che segna la data di nascita dei diagrammi che portano il suo nome, ha fatto parte del gruppo di scienziati che, seguendo le orme di Evans, ha dato corpo alla scienza della corrosione sulla base della termodinamica e della cinetica elettrochimica e ha operato per avvicinare il mondo dove la corrosione si produce e si contrasta con quello della ricerca sperimentale e della speculazione teorica.

Lungo questa linea si è mosso anche come docente. Parlando a proposito proprio dell'insegnamento della corrosione (ma il discorso penso valga anche per altri corsi) ha scritto: “Solo chi sa, sa fare e fa - cioè solo chi conosce i fondamenti dei fenomeni corrosivi, li ha riprodotti e studiati in laboratorio, e li ha combattuti in campo - è in grado di far sapere la corrosione, cioè è in grado di insegnarla”. Purtroppo da noi c'è il detto: “Chi sa fa e chi non sa fare insegna”, che sostiene l'esatto contrario.



Marcel Pourbaix

Myshega - 16 settembre 1904

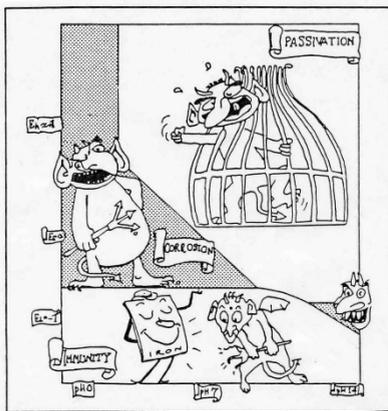
Uccle - 28 settembre 1998

Effettuò i suoi noti studi sulla corrosione all'università di Bruxelles, dove sviluppò i diagrammi che portano il suo nome.

Nel 1990 a Firenze in occasione dell'undicesimo congresso mondiale di corrosione, a riconoscimento dei suoi meriti, gli venne conferita una targa di titanio decorato dal titolo *Interpretazione cromatica dei fenomeni di passivazione e delle condizioni di passività*. Chi scrive passò una settimana a prepararla. E nel 1992 Alex Pearson sulla rivista *Electrochimica Acta* gli dedica la vignetta qui riportata.

Ma torniamo alla sua tesi di laurea. Pourbaix la presentò una prima volta nel 1940. Chi doveva giudicarla non ne capì l'importanza e ne rinviò la discussione, in parte forse anche a causa della guerra appena iniziata, per cui la tesi poté essere discussa solo al termine del conflitto nel 1945. L'iniziale bocciatura non ha impedito che i suoi diagrammi diventassero la stele di Rosetta, come qualcuno li ha definiti, per capire i fenomeni di passività, e lui stesso uno dei principali scienziati ad interessarsi di corrosione.

(Anche ottant'anni prima, la tesi con cui Arrhenius presentò l'ipotesi della dissociazione elettrolitica delle soluzioni saline fu bocciata. Anche in questo caso la carriera del poco promettente laureando non fu troncata. Anzi. Evidentemente le bocciature nel campo della corrosione e dell'elettrochimica portano buono. Lo studente quindi non si preoccupi se gli succede di ripetere più volte l'esame di corrosione. Se lo si costringe a questo è per consentirgli una carriera sfolgorante, almeno quanto quella di Pourbaix o di Arrhenius.)



Il diagramma di Pourbaix del ferro di Alex Pearson (da *Electrochimica Acta*, 1992)

Roberto Piontelli

Il professor Piontelli è stato uno studioso di rinomanza internazionale. Negli anni della guerra e in quelli immediatamente successivi, ha posto le basi dell'elettrochimica moderna. Nel 1949 assieme a maggiori esponenti europei e americani di questo settore, fonda il CITCE, la società internazionale di elettrochimica che ancora oggi opera, seppur con diverso nome. L'elettrochimica che lui aveva incontrato, appena laureato, all'inizio degli anni '30 era quella "impariata nelle questioni di principio che riguardano la termodinamica delle specie cariche" e nelle convenzioni – di segno, ma non solo – "che permettono di scrivere dei numeri ma lasciano nella nebbia il retroterra a cui si appoggiano". Era l'elettrochimica "che aveva emarginato i problemi di fondo per polarizzarsi sulla teoria delle soluzioni e sulle tecniche elettroanalitiche". Quella che invece ha di fronte quindici anni dopo è un'elettrochimica "rinnovata, semplificata, formalmente in linea con le altre discipline, pronta per gli sviluppi degli anni successivi e ad assumere quel ruolo interdisciplinare che le compete".

Piontelli ha dato un notevole contributo a questa trasformazione. Ha impostato la disciplina su basi chimico-fisiche e ne ha perfezionato i metodi sperimentali. Così, quando, nel 1948, torna al Politecnico come direttore di quell'Istituto dal quale



Roberto Piontelli

Lodi - 11 maggio 1909

Milano - 15 ottobre 1971

dodici anni prima era stato cacciato, è pronto per nuovi passi avanti. Sul fronte sperimentale determina il comportamento anodico e catodico dei metalli policristallini e monocristallini, approfondisce problemi e aspetti della loro corrosione e protezione, si impegna nel campo delle applicazioni elettrometallurgiche in soluzioni acquose o in sali fusi. Sul fronte teorico dà contributi importanti alla conoscenza della termodinamica e della cinetica elettrochimica, della teoria della pila e dei processi di corrosione a umido. Piontelli dà anche un apporto metodologico rilevante alla ricerca in questo settore. La sua filosofia è sostanzialmente baconiana. “Solo l’attività dell’ape è adatta per l’elettrochimica”, scrive parafrasando il filosofo inglese. In questa disciplina non servono *formiche* cioè sperimentatori che *raccogliono* e *utilizzano i risultati* delle loro misure senza curarsi di capire cosa succede nei loro sistemi. Non servono neppure *ragni* cioè studiosi che si *costruiscono le loro teorie* – “si confezionano da sé le loro tele” - senza degnarsi di conoscere la realtà. Servono *api* appunto, che *succhiano il nettare* dai fiori dei giardini e dei campi e poi lo rielaborano per trasformarlo in miele. In una disciplina trasversale come l’elettrochimica, e forse più ancora come la corrosione, solo su una solida piattaforma fenomenologica si possono erigere sia la torre della più ardita speculazione teorica sia il più modesto, ma robusto ed efficiente, edificio della tecnologia razionale.

In Piontelli convivono lo studioso della scienza elettrochimica attento ad inserirne i vari aspetti, compresi quelli corrosionistici, nel più ampio contesto della chimica-fisica, lo sperimentatore che opera sul fronte avanzato della ricerca, il tecnologo che conosce i processi industriali e le relative implicazioni corrosionistiche, lo storico che ne ha studiato l’origine e gli sviluppi, e il docente in una facoltà di ingegneria. Si trova quindi nella condizione migliore per verificare il distacco tra le formiche operanti nel mondo dell’industria e delle applicazioni che non sanno quello che succede nelle loro celle e i ragni di solito annidati nelle accademie che spesso non conoscono né il mondo della produzione né quello delle applicazioni. Ma è anche nella condizione che più gli permette trasferire conoscenze o metodologie dal laboratorio alla

fabbrica, e di riversare nella ricerca esperienze maturate *in campo*. E infatti opera in questo modo.

Anzitutto costruisce il mosaico del comportamento elettrochimico dei metalli; generalizza il frutto di osservazioni, di calcoli, di studi, di meditazioni; riconosce i fattori essenziali e le relazioni che li legano tra loro e li inquadra in un più vasto insieme razionale. Quindi, sempre in laboratorio, analizza singoli processi industriali o fenomeni corrosivi con lo scopo di razionalizzarli e di creare metodi e strumenti per migliorare gli uni e contrastare gli altri. E in ogni caso segue “il criterio essenziale per cui è preferibile un piccolo contributo recato ad un grande problema che il più completo successo nel rispondere ad un episodico quesito”. Poi entra all’interno di specifiche problematiche dell’industria e delle applicazioni elettrochimiche. Convinto che - in settori come questi “nati dall’empirismo e spesso tuttora suoi sudditi devoti” - la soluzione di problemi di fondo debba poggiare *su premesse chimico-fisiche e teoriche*, opera per trasformare la tecnologia dominante basata su esperienza e buon senso in *tecnologia razionale*. Infine, chiudendo il ciclo, prende dalla realtà industriale suggerimenti o spunti per reimpostare il lavoro didattico e di ricerca. Tra i suoi libri ricordo il volume *Elementi della teoria della corrosione a umido dei materiali metallici* (E. Longanesi, 1961) che è il primo importante volume italiano su questo argomento: bello quanto difficile da capire.

Il personaggio

Per noi giovani assistenti il professor Piontelli era un personaggio carismatico. Lo ritenevamo il più grande elettrochimico italiano dopo Volta. Lo ammiravamo per la sua vastissima cultura chimico-fisica, per la sua straordinaria capacità di lavoro, per la fantasia delle sue impostazioni teoriche, per le sue lezioni e per i suoi scritti. Ci affascinava il fatto che, scavalcando tutte le gerarchie intermedie, si informava direttamente da noi sul procedere delle ricerche e con noi discuteva i risultati e programmava il lavoro. Quando era in vena, e spesso lo era, lo faceva con allegria e ironia, sviluppando le considerazioni sulla ricerca con citazioni latine, battute in



La rosa dell'A.S. Fanfulla 1925-1926 di cui Piontelli ha fatto parte

dialetto, modi di dire presi dal gergo calcistico, proverbi milanesi. E riusciva a far sembrare fondamentale qualsiasi lavoro stessimo facendo.

Ad aumentare l'alone di leggenda attorno alla sua figura c'era anche altro. Aveva giocato come terzino destro nel Fanfulla di Lodi per poi passare all'Ambrosiana, dove, nella prima partita di campionato, un incidente alla caviglia gli aveva troncato la carriera calcistica. (Per la verità oltre all'incidente sembra sia stato determinante anche il parere di Giulio Natta, suo maestro e amico che gli disse: "Devi scegliere: o il pallone o il Politecnico".) Era un uomo ricchissimo al punto che ogni anno, quando il Corriere riportava l'elenco dei maggiori contribuenti milanesi, controllavamo se aveva perso o guadagnato posizioni nella classifica dei primi dieci. Aveva una biblioteca di libri, codici e documenti antichi, alcuni appartenuti a importanti scienziati dei secoli scorsi, degna di un principe del Rinascimento. A 17 anni aveva conseguito la maturità classica, a 22 la laurea in ingegneria e a poco più 30 aveva vinto la cattedra.

Nel 1958 alcuni colleghi del CITCE, attraverso le rispettive accademie nazionali, lo avevano candidato al premio Nobel per la Chimica del 1959 che già da qualche tempo insistenti voci sussurravano che sarebbe andato ad un elettrochimico europeo. Ma quando un autorevole esponente della Reale Accademia delle Scienze Svedese chiese di venir a Milano per poterlo incontrare, lui, dopo avergli fissato un appuntamento, non si presentò all'incontro compromettendo, quasi di proposito, quella candidatura. Il Nobel andò ad un altro elettrochimico, il cecoslovacco Heyrovsky.

Conoscemmo presto anche i suoi difetti. Vivevamo giornalmente i suoi rapporti conflittuali con gli allievi che lo avevano lasciato per occupare un posto con uno stipendio decoroso; le critiche astiose nei confronti dei pochi suoi assistenti che erano andati in cattedra, peraltro senza il suo interessamento o il suo aiuto; le frecciate trasversali per questo o quel collaboratore spesso per futili motivi; le sfuriate improvvise con personaggi o personalità del mondo universitario. Era sospettoso e diffidente anche nei confronti delle persone più vicine a lui quasi temesse di venir tradito.

Nell'ambiente accademico, dove pure era molto stimato, aveva rapporti di amicizia con un numero ristretto di persone, e non faceva nulla per guadagnare la simpatia delle altre, anche se si trattava di scienziati di primo piano. Per esempio, quando gli proposero di far parte dell'Accademia dei Lincei, rispose con un biglietto lapidario e di certo non accattivante: "Non voglio figurare nemmeno come comparsa sulla ribalta dove si agitano i gigioni della scienza italiana". Qualche anno dopo, evidentemente, cambiò idea visto che accettò di esser cooptato in quella prestigiosa istituzione.

La stessa cosa, più o meno, succedeva in campo internazionale. Nel CITCE, accanto ad alcuni amici, c'erano studiosi che proprio non riusciva a sopportare. Per esempio non perdeva occasione per attaccare Bockris, un elettrochimico famosissimo in quegli anni. Un giorno un collega di Padova commentò: "Mi valgo diese, ti te vali cento, ma lassa campar anche quei che vale novantacinco".

Insomma aveva un caratteraccio e lo mostrava, anche se era un uomo timido.

Come era anticonformista nella ricerca, così era un conservatore in politica. Lo disturbava il fatto che nel suo Istituto ci potessero essere dei comunisti. Addirittura ci fu un periodo in cui credette alla presenza di spie pagate dal KGB. Lui era convinto di essere un perfetto liberale. In effetti non ammetteva tra i suoi collaboratori posizioni ideologiche e culturali diverse dalla sue, e neppure tollerava rivendicazioni sindacali.

Anche nella vita e nei costumi era un uomo all'antica. Anzi, per dirla tutta, oggi lo considereremmo un bacchettone. Una volta esaminando le candidate per un posto

di addetta alla segreteria dell'Istituto, l'unico criterio di selezione che propose alla commissione giudicatrice fu: "Non vogliamo Miss Italia". Per fortuna la timida diciottenne che si presentò alle prove ebbe l'intuizione o la furbizia di nascondere sotto un grembiulone nero le grazie che avrebbe mostrato in seguito. Venne assunta.

Giuseppe Bianchi

Giuseppe Bianchi si laurea al Politecnico di Milano, prima in ingegneria chimica e poi in ingegneria elettrotecnica, e qui inizia nel 1943 la sua carriera didattica e scientifica. Nel 1959 viene chiamato all'Università di Milano dove tiene la cattedra di Elettrochimica per più di trent'anni e dà vita all'Istituto di Elettrochimica e Metallurgia fino a farne uno dei principali centri europei di ricerca nel campo dell'elettrochimica e della corrosione.

È stato uomo di alta cultura e levatura morale, grande ricercatore e valente tecnico dell'anticorrosione, anzi è stato il primo vero corrosionista italiano. È una vocazione quest'ultima sempre presente nella sua attività, ma che diviene preminente a partire dagli anni '80 quando affronta prima il problema dell'affidabilità degli impianti in relazione al rischio di corrosione e poi quello del trasferimento della esperienza corrosionistica da lui maturata in campo ai nascenti sistemi esperti.

È stato anche un grande docente. Con le sue lezioni ha affascinato generazioni di studenti, di ricercatori e di tecnici. Ho avuto la grande fortuna di seguire da laureato corsi e seminari suoi e di altri tre formidabili maestri: Piontelli che teneva lezioni splendide ma a volte difficili da capire (quando il rigore della trattazione lo portava ad apportare il terzo o quarto indice attorno al simbolo di una grandezza lui stesso ironizzava: Bisogna essere chiari, ed intendeva dire rigorosi, a costo di non farsi



Giuseppe Bianchi

Bergamo - 13 novembre 1919

Bergamo - 21 agosto 1996

capire); T.P. Hoar intelligente e pieno di humour e infine N.D. Green che in maniera semplice sapeva trasmettere la cultura della scuola statunitense di Fontana e la sua esperienza di consulente industriale. Senza togliere nulla al valore degli altri tre maestri, Bianchi è stato il docente che più ho amato per sua straordinaria capacità di comunicare con gli ascoltatori di qualsiasi livello, e per la sua umanità, la sua cultura, la sua arguzia, la sua verve.

Grande capacità didattica traspare anche dal suo libro di corrosione (scritto con Francesco Mazza) e dalle sue splendide monografie: da quella sulla protezione catodica premiata dal Ministero dell'industria nel 1954, a quelle sulla corrosione e protezione nei circuiti di raffreddamento delle centrali termiche o nucleari degli anni '70. In questi lavori, la perfetta conoscenza dell'elettrochimica e del comportamento in esercizio dei materiali gli consentono di razionalizzare processi corrosivistici molto complessi e di poterli quindi prevedere e controllare.

Forse è stato un docente così completo anche perché ha sempre saputo porsi nella condizione di chi ha da imparare anche dagli altri. Io stesso con orgoglio e simpatia lo ricordo alunno diligente e curioso, in prima fila, in diversi corsi tenuti negli anni '80 nel Politecnico sulla protezione catodica o sulla corrosione nel calcestruzzo e come compagno di banco, lui ormai settantenne, ai corsi di aggiornamento sui sistemi esperti che seguiva con la stessa attenzione che aveva sempre prestato agli allievi che gli riferivano i risultati di una ricerca o ai tecnici che gli descrivevano casi di corrosione, per poi dare agli uni e agli altri, indicazioni o raccomandazioni, anche quando quelli non osavano richiederle esplicitamente. Anche per questa sua disponibilità è stato veramente il patriarca del popolo dei corrosivistici, come lui amava chiamarsi.

U.R. Evans e T.P. Hoar

Si attribuisce generalmente a De La Rive il merito di aver avanzato per primo, attorno al 1830, l'ipotesi che la corrosione si produca con meccanismo elettrochimico; ma di fatto è Evans, quasi un secolo più tardi, a dimostrarlo e a introdurre le metodologie elettrochimiche nello studio di questi fenomeni, compresi i diagrammi descritti in questo capitolo che portano il suo nome.

Ho avuto la fortuna di incontrare questo scienziato nel 1972, durante la mia permanenza nel Dipartimento di Metallurgia dell'Università di Cambridge. Era già in pensione da tempo ma almeno un paio di volte all'anno veniva a far visita al suo vecchio laboratorio e ancora ricordo l'emozione che in quelle occasioni prendeva tutti noi ricercatori.

I suoi meriti scientifici fanno parte della storia della corrosione. Qui vorrei ricordare solo un episodio che consente di tratteggiare la sua figura umana. Nel 1970 uno studente (che oggi è il professor Luciano Lazzari) chiese al collega Bruno Mazza di aiutarlo a trovare un laboratorio universitario straniero dove poter fruire di una borsa di studio che il loro collegio pavese - il Ghislieri - metteva a disposizione. Bruno pensò ad Evans che ben conosceva di fama, e gli scrisse sapendo che era ancora attivo nonostante avesse ormai quasi ottant'anni. A stretto giro di posta Evans



Ulick Richardson Evans

Wimbledon, Londra - 31 marzo 1889

Cambridge - 3 aprile 1980

rispose che era ben felice di accogliere lo studente nel *suo* laboratorio, anzi si mise direttamente in contatto con lui, concordò la sua visita e gli diede un appuntamento alla stazione degli autobus di Cambridge. Lo studente partì un po' preoccupato perchè non sapeva come avrebbe potuto riconoscere lo scienziato in un posto che supponeva molto affollato. Ma appena sceso dall'autobus vide un arzilla ottantenne alto e distinto con un grande cartello ben esposto con scritto EVANS. Fattosi riconoscere venne prima portato al King's College, di cui Evans era *fellow*, dove ebbe l'onore riservato solo agli ospiti di riguardo di passeggiare sul prato, e poi a casa sua per prendere un tè. (Lo vedete voi un docente nostrano alla stazione centrale che aspetta pazientemente con un cartello in mano uno studente dell'Erasmus, poi lo porta a fare un giro nei giardinetti del Poli e alla fine lo invita a casa sua a prendere il caffè?).

A Cambridge ebbi modo di frequentare un altro illustre scienziato, T.P. Hoar, che mi ospitò per quasi un anno nel laboratorio che aveva ereditato dal suo maestro Evans assieme alla posizione di *reader* di *Corrosione e protezione* all'interno dell'università. (Pare impossibile ma nessuno dei due diventò mai *Professor*). Anche lui aveva dato importanti contributi allo sviluppo della nostra disciplina e il suo nome era ben noto dentro e fuori il mondo accademico. L'anno precedente, per esempio, aveva prodotto per il Ministero dell'Industria di sua Maestà un importante documento sui costi della corrosione (noto appunto come rapporto Hoar) ancor oggi citato.

A dividerci i pochi metri quadrati dello storico laboratorio eravamo in cinque: io e quattro dottorandi, ormai prossimi al PhD, provenienti da Scozia, Argentina, Ceylon e Nuova Zelanda, di qualche anno più giovani di me. Sam - così lo chiamavamo - era ormai prossimo alla pensione. Era sempre stato un cultore di teatro ma da qualche tempo aveva deciso di farlo personalmente. Per questo da giugno a settembre e in altri periodi in cui non aveva impegni didattici se ne stava a Brighton e nella piccola compagnia di prosa della moglie faceva l'attore in ruoli secondari. Nelle sue prolungate assenze l'unico legame con lui erano le brevi telefonate che ci faceva un paio di volte alla settimana più che altro per avere notizie dei gatti che

aveva lasciato nella casa di Cambridge e che, ogni sera, a turno, i più fidati dei suoi ricercatori (io non ero tra questi) avevano il compito di accudire.

Ho avuto molto dal periodo passato con Sam. Anzitutto dal suo corso di corrosione. Da vero attore è proprio il caso di dire, impostava in modo impeccabile le sue lezioni che arricchiva con numerosi casi pratici e vicende della sua vita professionale, sempre con grande humor. Ricordo che ogni mattina entrava in aula puntualmente in ritardo esclamando: *“Sorry, terrible the traffic this morning, boys”*. Cosa improbabile nella tranquilla Cambridge di quegli anni. Poi dalla sua ricerca: al ritorno, ho portato a Milano diverse nuove tecniche di misura apprese a Cambridge e la decisione di affrontare lo studio sperimentale del comportamento corrosionistico dei materiali metallici nel corpo umano che lui, già da qualche anno, stava portando avanti. Infine dalle amicizie nate nel suo laboratorio in un anno di costretta vicinanza con colleghi di mezzo mondo e che ancora durano.

E forse non è finita. Chissà che il suo modo di passare gli ultimi anni prima della pensione alternando alla didattica e alla ricerca i suoi hobby senza sentirsi in colpa per il fatto di coltivarli, non finisca per metterlo in pratica anch'io? (I laureandi in tesi non si preoccupino: io di gatti non ne ho).

Dany Sinigaglia e il Professore

A partire dalla metà degli anni sessanta Dany Sinigaglia, che era uno sperimentatore bravissimo e infaticabile, affrontò lo studio della corrosione localizzata con metodologie e tecniche per quel tempo assolutamente innovative. Fu uno dei primi a proporre modelli teorici di interpretazione della corrosione in celle occluse, a mettere a punto metodologie di calcolo per evidenziare l'influenza dei fattori elettrochimici, geometrici ed ambientali nell'insorgenza e nello sviluppo delle forme di attacco localizzato, ad introdurre le metodologie della meccanica della frattura nello studio del cedimento ambientale. Con Dany ho lavorato per 15 anni e quindi ho potuto apprezzare le sue qualità di ricercatore e di docente (teneva il corso di metallurgia) ma anche la sua lealtà e intransigenza nel non accettare compromessi. Purtroppo una morte prematura gli impedì di mostrare appieno di quale tempra era fatto perché di certo sarebbe diventato un importante riferimento nel campo della corrosione e della metallurgia.

Dany, dunque, era fiero dei risultati delle sue ricerche e ambiva moltissimo, come del resto noi tutti, a mostrarli e a discuterli con il professor Piontelli, il capo carismatico dell'Istituto. Cosa che puntualmente avveniva quasi tutti i giorni.

Il Professore, come abbiamo già detto, aveva un caratteraccio e incuteva in tutti noi assistenti un timore reverenziale anche perché nelle sue reazioni, a volte non propriamente tranquille, era imprevedibile. Un bel giorno, al ritorno di uno dei tanti congressi cui partecipava, si mise a letto con l'influenza e lo fece sapere in Istituto. Riferii la cosa a Dany che lo aspettava ansioso e impaziente per mostrargli i risultati che aveva ottenuto nelle ultime settimane e capii che era molto dispiaciuto di questo contrattempo. Così mi venne l'idea dello scherzo. Lasciai passare un giorno e poi comunicai a Dany che il Professore aveva telefonato chiedendo di lui perché voleva sapere le novità della ricerca sulle celle occluse: "Siccome non ti ha trovato mi ha pregato di dirti di andare a casa sua. Anzi ha detto che devi insistere per entrare

perché i suoi famigliari lo vogliono tenere isolato dal mondo mentre lui sta bene e vuol conoscere gli ultimi risultati.”

Dany, con un pacco di appunti, grafici e tabelle, si precipitò a casa del Professore, che abitava in un palazzo del centro, e disse alla cameriera, che venne ad aprirgli la porta, che il professore lo voleva assolutamente vedere. Questa non lo fece passare ma chiamò la signora Piontelli la quale cercò di congedare Dany tentando di fargli capire che, date le condizioni del professore, quella visita era inopportuna. Tuttavia di fronte alle insistenze di Dany, andò a parlare con il marito e lui, sorpreso, dichiarò di non essere, in quel momento, per niente interessato a discutere i risultati ottenuti dal suo allievo. E così Dany fu cortesemente pregato di non insistere ulteriormente e di andarsene. Cosa che alla fine fece, dispiaciuto di non essere riuscito a superare il cordone sanitario imposto dalla famiglia attorno al Professore.

Appena tornò in Istituto gli raccontai tutto. Si arrabbiò moltissimo e si preoccupò. Debbo dire che anch'io passai la settimana con una certa ansia pensando a quello che sarebbe successo al ritorno del Professore.

Il lunedì successivo, puntuale come sempre, il Professore si presentò in Istituto e immediatamente si affacciò al laboratorio dove io lavoravo, che era contiguo al suo studio, e mi disse preoccupato: “Non riesco a capire Sinigaglia. È venuto a casa mia e ha insistito con mia moglie perché io vedessi i suoi risultati sul pitting. Ma che urgenza c'era: io ero a letto con la febbre.” Lo interruppi e gli raccontai tutto quello che era successo. Appena capì che si trattava di uno scherzo, scoppiò in una lunghissima risata. E la tensione che si era creata svanì in un attimo.



Dany Sinigaglia

Venezia - 8 luglio 1936

Milano - 10 luglio 1983

Dany Sinigaglia, sulla sinistra con gli occhiali scuri, assiste con alcuni colleghi ad una presentazione al Symposium on Offshore Corrosion & Protection a Parigi nel maggio del 1979

Bruno Mazza

Bruno Mazza è stato senza dubbio la persona che più ha influenzato il gruppo di corrosione che si è formato alla metà degli anni '60 al Politecnico di Milano, inizialmente costituito da lui, da Sinigaglia e da chi scrive. E lo è stato non tanto per i suoi lavori in questo settore, importanti ma non quanto quelli di elettrochimica, e neppure per il fatto che ha tenuto per un paio d'anni l'insegnamento del corso di corrosione anche se l'impronta delle sue lezioni la si ritrova nella prima parte del mio libro *Corrosione e protezione dei materiali metallici*. Bruno fu per trent'anni la nostra guida morale.

Si era laureato nel 1961 (medaglia d'oro come miglior laureato dell'anno). Nel 1965 aveva ottenuto il prestigioso incarico di Elettrochimica e nel 1968 la considerazione nei suoi confronti all'interno del nostro Ateneo era tale che il Consiglio di Facoltà di Ingegneria chiese e ottenne dal ministero una cattedra destinata a lui che aveva poco più di 30 anni. Ma nel '68 arrivò appunto il sessantotto e l'idillio con la Facoltà si trasformò in scontro.



Bruno Mazza

Torino - 27 ottobre 1936

Milano - 2 agosto 2004

Si capisce la sua rottura con le Autorità Accademiche solo se la si inquadra nella contestazione studentesca che raggiunse il Politecnico sei mesi dopo il maggio francese e in particolare nel loro atteggiamento di rifiutare ogni confronto con gli studenti e in quello opposto di Bruno che era attratto dalle loro richieste di cambiamento e dalla loro aspirazione a un mondo senza imposizioni, più giusto e solidale. Decisero di troncargli la carriera. Bloccarono il concorso per la cattedra che avevano chiesto per lui. Non riuscirono a togliergli l'insegnamento solo perché dal Parlamento arrivarono prima proroghe automatiche e poi la stabilizzazione degli incarichi. Ma gli tolsero la fiducia, il rispetto, addirittura lo diffidarono dal pubblicare. Pensavano di emarginarlo e di umiliarlo; ma di fatto, costringendolo a guardare anche di fuori del mondo universitario, gli diedero nuove opportunità.

Mazza si era reso conto che una parte dell'Elettrochimica era sempre stata tenuta fuori dalle aule universitarie. Era quella che colpiva la salute e a volte rubava la vita di chi lavorava negli impianti cloro-soda con celle a mercurio; nel settore dei trattamenti superficiali dei metalli, in particolare in quelli galvanici con bagni cianidrici o a base di cromati; nei reparti di decapaggio; nell'industria degli accumulatori al piombo o al cadmio. A questo punto, e siamo agli inizi degli anni '70, fece una scelta rivoluzionaria: portò i suoi allievi in questi luoghi documentando e denunciando le condizioni di lavoro inaccettabili e contrapponendo possibili soluzioni alternative rispettose della dignità e della salute di chi lavora. Quando penso ad un eroe civile penso proprio a Mazza in quegli anni: incurante dei richiami delle Autorità Accademiche, delle minacce di interventi giudiziari o polizieschi, delle lusinghe dei potenti, dei pericoli cui si esponeva, delle pressioni degli amici preoccupati, continuò a tirar dritto seguendo, senza alcuna esitazione, quello che riteneva fosse il suo dovere di docente e di uomo di scienza.

Oggi, quelle situazioni di drammatica nocività non ci sono più. Un'epoca è dunque terminata. Il merito è stato della crescita civile e tecnologica avvenuta negli ultimi quarant'anni; ma una spinta a questa crescita l'ha data soprattutto chi, come lui, ha messo in gioco se stesso per cambiare le cose. Per fortuna il tempo è galantuomo. Passeranno quasi due decenni e Mazza avrà la soddisfazione di avere la cattedra che

20 anni prima gli avevano negato, di diventare direttore del Dipartimento da cui lo volevano cacciare e di essere chiamato a ricoprire alcune delle più alte cariche dell'Ateneo.

Caro Bruno, molti di noi ricordano la tua figura di scienziato, la tua serietà e il tuo fascino di docente, il tuo impegno civile, la tua onestà intellettuale, il tuo disinteresse personale, il tuo coraggio, la tua coerenza, la tua disponibilità, la tua mitezza, la tua attitudine a considerare con lo stesso rispetto ogni persona, la competenza, la serietà e l'impegno nei tanti ruoli che hai ricoperto. Di te ricordiamo le lezioni magistrali, le dispense su cui abbiamo imparato l'elettrochimica, le ore che perdevi per spiegarci le cose che non ci erano chiare. Sei stato per noi soprattutto l'amico fraterno con cui abbiamo condiviso gran parte della strada che abbiamo percorso nell'università e nella vita.

Alcuni di noi hanno sperimentato, in scontri spesso durissimi, la tua determinazione nel difendere principi che ritenevi sacrosanti e la tua inflessibilità nel non accettare situazioni o imposizioni che non reputavi corrette. Nessuno ti ha mai visto impegnato in recriminazioni o in favoritismi. Nessuno ti ha mai visto fare o accettare una raccomandazione. Nessuno ti ha mai sentito annoiato o distratto quando si è rivolto a te. Negli ultimi anni ti ho spesso criticato perché mi sembrava ingiusto che facessi tanto lavoro di routine per gli altri - per gli studenti, per le segretarie, per i collaboratori, per il personale, per i colleghi, per il dipartimento, per il dottorato, per l'amministrazione - sottraendo tempo ed energie a quello che solo tu potevi fare. E non accettavo che tu non sfruttassi la tua posizione nell'ambito dell'Amministrazione, le tue capacità, la tua cultura e il tuo prestigio per procurare mezzi e persone in modo da bloccare la decadenza della tradizione elettrochimica del nostro dipartimento. Ma, alla fine, hai avuto ragione tu. Non hai messo allievi in cattedra, ma hai insegnato a tutti. Non hai lasciato una scuola di elettrochimica o di corrosione, ma centinaia di ingegneri ricordano il tuo insegnamento e si ispirano a te nel loro lavoro. Non hai mai fatto nulla per metterti in prima fila e ora tutti, di fronte a te, fanno un passo indietro.

Corrosione per tutti

Dal lessico dei medici le malattie dei metalli

La decadenza fisica dei metalli non è solo dominio dei corrosionisti. Si tratta di un universo che ha richiamato curiosità e interessi anche di poeti, scrittori, letterati e dell'Evangelista Matteo.

Coloro che in passato hanno operato nel campo della corrosione hanno spesso preso dal mondo della medicina e più in generale da quello della vita dell'uomo, parole, espressioni ed immagini per illustrare i loro problemi. Naturalmente, qualche volta è avvenuto anche il contrario. Ad esempio, il termine carie, cioè il processo distruttivo di un osso o più comunemente di un dente, deriva dal latino caries che vuol dire corrosione. L'aggettivo inossidabile, che è nato per definire la famiglia degli acciai che meglio resiste negli ambienti aggressivi, è oggi usato anche per indicare una persona che conserva la propria salute, la propria validità o il proprio prestigio nonostante il passare o il mutare dei tempi.

E il termine restauro, che in origine indicava l'operazione di ripristino di un'opera d'arte o di un oggetto di prestigio degradati, come un affresco, un palazzo, un vaso o un reperto antico, oggi si applica anche ad una struttura dentaria, ad un volto con troppe rughe oppure ad un seno troppo sensibile alla legge di gravità.

I "pazienti" non sono di carne e ossa

Ma torniamo al discorso iniziale richiamando alcune parole ed espressioni che i corrosionisti hanno ripreso dal lessico dei medici. I termini patologia, diagnosi, prognosi, terapia e prevenzione, che fin dai tempi di Ippocrate individuano i diversi settori e momenti dell'arte medica, sono da sempre utilizzati anche nel campo della corrosione. Ovviamente, in questo caso, non ci sono pazienti in carne ed ossa ma oggetti, apparecchiature o strutture prevalentemente metalliche. Da qualche tempo è entrata nell'uso anche l'espressione gerontologia delle apparecchiature (*equipment gerontology*) con riferimento soprattutto al degrado precoce di quelle elettroniche ed alla conseguente necessità di allungarne la vita operativa.

Il cancro del bronzo è una forma di corrosione che terrorizza i curatori dei musei in possesso di opere rimaste interrate per secoli e che nel corso degli anni sono state

ricoperte da una patina costituita da diversi strati di prodotti di corrosione. Quando tornano a contatto con l'atmosfera, se questa è umida ed inquinata, e se lo strato più interno è costituito da cloruro rameoso, possono venire deturpate irrimediabilmente perché questo cloruro si trasforma in un prodotto verde molto voluminoso, la paratacamite, che distrugge la patina.

La peste dello stagno è la trasformazione, che avviene a bassissime temperature, dello stagno bianco in stagno grigio. Tale processo provoca la polverizzazione del metallo e quindi la distruzione degli oggetti colpiti dalla peste. È ciò che successe nella disastrosa campagna di Russia ai bottoni delle giubbe dei soldati di Napoleone ed alle stoviglie di peltro dei suoi ufficiali. Qualche cosa di analogo accadde anche nel corso della spedizione antartica di Amundsen per le scatolette di carne di banda stagnata sigillate con saldature di stagno.

La sensibilizzazione degli acciai inossidabili è il processo per cui, in certi intervalli di temperatura, al contorno dei loro grani cristallini si ha la separazione di carburi di cromo. La conseguenza è che in ambienti normalmente non aggressivi nei confronti di tali acciai, questi materiali, una volta sensibilizzati, possono subire forti attacchi intergranulari che portano al loro *sgranamento*.

C'è una qualche somiglianza con quello che succede con particolari forme allergiche, proprie degli organismi viventi che sviluppano reazioni anormali se vengono a contatto con un allergene nei cui confronti risultano sensibilizzati.

La vaiolatura (*pitting*) è il tipo di attacco localizzato dei metalli ricoperti da film protettivi che lascia la loro superficie butterata più o meno come il vaiolo lasciava la pelle dell'ammalato. Per definirne la morfologia, si parla di ulcere, tubercoli, pustole; per precisare il ritardo con cui si manifesta dal momento del contatto con sostanze aggressive, di tempo di incubazione; per descrivere il modo con cui si blocca, si parla di ricatizzazione del film superficiale; per commentare il fatto che è molto più facile da evitare che da contrastare una volta innescata, si dice che è molto più semplice da prevenire che da curare.

Pietro Verri e l'elogio della prevenzione

Viene in mente un passo di Pietro Verri che, nel 1786, nel pieno della polemica tra coloro che erano favorevoli ad introdurre la vaccinazione obbligatoria proprio contro il vaiolo, al fine di immunizzare da quel flagello intere popolazioni, e quelli che invece erano contrari, su *Il Caffè* faceva l'elogio della prevenzione: “questa benefica medicina che non aspetta il male per risanarlo ma invigila ed anticipa perché non venga”. Per la verità, quando si è passati dalla fase delle osservazioni fenomenologiche e della classificazione delle forme di degrado, che potremmo definire di tipo linneiano, a quella del loro inquadramento razionale, molte espressioni di derivazione medica sono cadute in disuso.

Tra queste, il termine infezione con cui Evans indicava il contagio corrosivistico che in alcuni casi i prodotti di corrosione provocano nelle regioni attorno la zona attaccata; la parola sangue, che serviva ai corrosivisti tedeschi per indicare i prodotti della corrosione per sfregamento del ferro, a cui i loro colleghi di altre nazioni, meno sanguigni o probabilmente più golosi, avevano dato il nome più tranquillo di cacao; ed espressioni quali: carie verde (*green rot*), l'attacco a caldo che subiscono alcune leghe di nichel (ma questo, come abbiamo visto, è un ritorno di questa parola nel campo della corrosione), malattia verde (*green disease*) altro modo di chiamare il cancro del bronzo, butture e vaiolo varianti della vaiolatura; bacillo del cemento o di Candlot, il sale espansivo, oggi noto come ettringite, che si forma nelle strutture di cemento armato in seguito alla penetrazione al loro interno di soluzioni solfatiche; morbo di Byne (*Byne disease*) cioè l'appannamento del guscio calcareo delle conchiglie conservate nei musei a causa dell'acido acetico rilasciato dal legno delle teche che le contengono.

Almeno fino agli anni Cinquanta-Sessanta, il legame tra corrosione e malattia andava al di là dei singoli termini o delle particolari espressioni mediche utilizzate e veniva illustrato, anche dai maggiori scienziati del settore, in modo ancora più esplicito.

Ad esempio Felice De Carli nel libro *La vita dei metalli* (Vallardi, 1956) dedica un capitolo a *Patologia, profilassi e terapie metallurgiche* e così descrive la peste dello stagno: “Se si mantiene a temperature molto basse, lo stagno bianco accanto a un poco di

quello trasformato in polvere, si constata che il semplice contatto basta a stabilire un vero e proprio contagio per cui lo stagno bianco si ricopre rapidamente di macchie grigie e dopo poco tempo si ammala del tutto: precisamente come avviene nel corpo umano a causa delle più terribili malattie. Teoricamente lo stagno dovrebbe diventare cagionevole di salute e sensibile alla mortale infezione al di sotto dei 18°C, di fatto si ammala e deperisce a vista d'occhio solo quando la temperatura scende al di sotto dei -30 ÷ -50 °C”.

E Roberto Piontelli nell'introduzione del volume *Elementi di teoria della corrosione a umido dei materiali metallici* (Longanesi, 1962) così confronta il campo della corrosione con quello della medicina e definisce la figura del corrosionista: “Il campo della corrosione è con molta aderenza paragonabile a quello della medicina. Per i materiali metallici la corrosione è senza dubbio la più insidiosa causa di decadimento e di morte e al corrosionista si presenta il compito in genere assai arduo di diagnosticare il male, di stabilirne le cause, di prevenirlo ove possibile, altrimenti di reprimerlo o contenerlo entro i limiti accettabili... A questo scopo deve costruirsi il suo atlante di anatomia patologica dei materiali esposti ai più svariati ambienti aggressivi, edificare il corpus della sua diagnostica, sviluppare una sempre più efficace farmacologia anticorrosionistica”.

Quando Carlo Emilio Gadda scriveva della “malattia del Duomo”

Per la verità, non solo uomini di scienza ma anche scrittori e poeti hanno parlato della corrosione in termini di malattia. Alcuni lo hanno fatto per descrivere il fenomeno fisico, altri per illustrare la condizione umana. Nella prima categoria rientra, ad esempio, Carlo Emilio Gadda (*Restauro del Duomo* in *La lettura* n. 1, 1-1-1936, pp. 61-65) quando, da ingegnere anche se nel suo inconfondibile stile, descrive il degrado causato nelle statue del Duomo di Milano dalla corrosione di inserti di acciaio. Siccome non capita spesso di poter citare uno scrittore come Gadda per illustrare un caso di corrosione e le sue conseguenze, ci sia concesso di riportare quasi per intero il brano in cui parla di questo degrado. “Nella parte alta del Duomo di Milano un armonioso comando ha radunato e schierato la coorte sull'allineata

delle cuspidi: la coorte donatelliana dei santi, dei bianchi martiri [...] e Filippino ha disegnato le ogive per tutti i sogni e le preghiere dei secoli. Le ogive per il momento non danno luogo a preoccupazioni: ma i santi sono ancorati al capitello della guglia, (che li sorregge a guisa di plinto) da uno spinotto di ferro. La temperie, filtrando nella commessura d'appoggio, è venuta ad ossidare, a gonfiare il ferro. Per tal modo lo spinotto ha funzionato da cuneo, ha in crepato e talora spaccato netto il piedestallo: il santo è teoricamente libero di precipitare, diciamo ad un soffio di vento più veemente del consueto e che spiri dalla parte opportuna [...]. Un fatto uguale si verifica negli elementi della decorazione. Lo specioso fastigio ad archetti ogivali, terminanti in triangolo acuto con fiocco, intercalati da cuspidi (il qual fastigio è detto nel gergo *falconatura*), si mantiene per un legamento in ferro a chiave continua: questa chiave o passante, come un lungo stecco sul quale siano stati infilati uccelletti di gentil becco alternamente a lardelli e foglie di salvia, si gonfia negli anni come ogni rugginoso ferro dimenticato sui tetti: e spacca le parti portanti dell'ornatura nei punti staticamente vitali. Con questo, rende necessario il ricambio degli elementi del traforo: la corrosione del ferro è la malattia del Duomo!"

Nel momento in cui Gadda scriveva, probabilmente non sapeva che la stessa malattia si era già presentata a Londra nella cattedrale di San Paolo ed era già stata vinta, fin dal 1925, con la sostituzione dell'acciaio usuale con acciai inossidabili austenitici (probabilmente la prima applicazione di questi materiali nel restauro edilizio) e che stava provocando danni ingentissimi nei templi dell'Acropoli di Atene a causa di sciagurati interventi di ripristino effettuati all'inizio del secolo utilizzando inserti di acciaio al carbonio (e questa volta il problema fu risolto più tardi, ricorrendo ad inserti di titanio).

La corosion xe malerbeta ma anche na gran teta

Oggi, anche la malattia del Duomo è stata debellata e non solo i santi non sono più teoricamente liberi di precipitare ma non lo è neppure la Madonnina che li osserva dalla guglia più alta. Infatti gli spinotti e i lunghi stecchi in ferro sono stati sostituiti con altri d'acciaio inossidabile AISI 316. E così pure si è fatto con altri inserti di

acciaio presenti con funzione di rinforzo nelle statue o nell'edificio e, addirittura, nel caso della guglia più alta, quella della Madonnina, anche con l'intera struttura metallica che la sostiene.

Nella seconda categoria rientrano i poeti e gli artisti che parlano della corrosione pensando in effetti alla vita dell'uomo ed alla sua precarietà. Ad esempio Shakespeare nel *King Lear* accosta, nel momento culminante della tragedia, la rovina del re a quella della natura e del mondo: “*O ruin'd piece of nature! This great world shall so wear out to nought!*”. Oscar Wilde, nella solitudine e nella desolazione del carcere di Reading vede arrugginire la catena della vita (“*And thus we rust Life's chain / Degradated and alone!*”); l'evangelista Matteo, riportando il discorso della montagna, ammonisce: “non accumulatevi tesori sulla terra dove il tarlo e la ruggine logorano”; il cantante rock Neil Young, in uno dei suoi più importanti dischi *Rust Never Sleeps* (1979), canta l'angoscia per la vita che si consuma - perché, appunto, la ruggine non dorme mai - e il sogno dei romantici di tutti i tempi di viverla intensamente a costo di bruciarla (“*It is better to burn out than it is to rust!*”).

I corrosionisti ben conoscono la tendenza dei metalli a ritornare alla polvere dei loro ossidi e dei loro sali da cui la metallurgia li aveva estratti ed ogni giorno sperimentano come questo ritorno effettivamente si produca per il venir meno, sotto i colpi del tempo che passa, di condizioni di passività, di barriere protettive o di inibizioni elettrodiche. Per questo, sono i primi a capire perché tanti poeti, artisti o santi vedono nella vita dei metalli e nel loro ritorno alle condizioni iniziali, una metafora della propria vita e del proprio destino.

Ciononostante non guardano con timore a questo fenomeno. Per molti di loro la corrosione è un'occasione per scoprire, pensare, operare cioè per realizzarsi scientificamente o professionalmente. Per qualcuno è addirittura uno strumento per fantasticare e giocare, cioè per vivere. E comunque, per tutti, come lasciano intendere la filastrocca del collega inglese (*Things rust, no doubts about it / but most of us would starve without it*) e quella del giullare nostrano (*La corosion xe malerbeta ma anche na gran tetà*), è un mezzo per sopravvivere. Insomma, per gli addetti ai lavori è una medicina, altro che malattia!

La passività dei metalli: caratteristiche e diagrammi

Fondamentali quelli realizzati dal belga Pourbaix grazie ai quali è possibile determinare le condizioni che consentono la formazione dei film passivi.

La passività è la condizione in cui si trovano i metalli quando si ricoprono di strati protettivi di ossido o di altri composti. I materiali di per sé molto reattivi (come gli acciai inossidabili, l'alluminio e gli altri metalli del pianeta inossidabili come il titanio, il tantalio, lo zirconio), se correttamente impiegati, operano sempre in tale condizione; i materiali mediamente reattivi e quelli nobili, invece, solo quando sono a contatto con alcuni ambienti: ad esempio gli acciai al carbonio nel calcestruzzo e le leghe di rame in acqua di mare. La passività è un fenomeno molto importante e complesso.

Le condizioni in cui si instaura o viene meno sono difficili da prevedere se non si parte da un suo inquadramento generale.

Tre esempi molto significativi

Per mostrare questi aspetti ai lettori di un suo libro, che tratta in particolare di tale argomento (*Lectures on electrochemical corrosion*, Ed. Plenum Press, New York, 1973), Marcel Pourbaix riporta nel capitolo introduttivo i seguenti tre esempi.

Primo esempio. In una lavanderia si decide di addolcire l'acqua per limitare il consumo di sapone. Questa innovazione causa la corrosione del sistema di alimentazione dell'acqua e quindi produce macchie di ruggine sui capi che invece dovevano essere lavati.

Secondo esempio. In un ospedale si decide di fare la stessa cosa. L'impianto di distribuzione, in parte costituito da tubazioni di piombo, che fino a quel momento ha operato perfettamente, in breve tempo viene corrosato dall'acqua addolcita e questo porta a sintomi di avvelenamento dei pazienti.

Infine, terzo esempio. Prima di trasportare una serie di accumulatori al piombo una ditta di traslochi decide di eliminare il pericolo costituito dall'acido solforico, che gli

accumulatori contengono, sostituendolo con acqua distillata. In poche ore le piastre degli accumulatori vengono distrutte.

Dopo aver riportato i tre esempi, Pourbaix scrive: “La loro spiegazione sarà chiara durante la lettura del testo”. Non pretendiamo che sia così anche per i lettori di questa nota. Saremo soddisfatti se riusciremo a suscitare la loro curiosità e la voglia di approfondire l’argomento.

Cenni storici

Verso la fine del Settecento si nota che il ferro in alcune condizioni è in grado di spostare l’argento da soluzioni dei suoi sali, mentre in altre apparentemente simili non reagisce. La cosa non viene approfondita fino verso il 1840 quando lo studio delle condizioni di non reattività del ferro, già a quel tempo definite di passività, viene ripreso, tra gli altri, da Faraday. Lo scienziato inglese nota che questo metallo in acido nitrico concentrato (fumante) non subisce nessun attacco mentre in quello diluito si corrode violentemente e sviluppa delle bolle gassose di ossidi di azoto.

Osserva, tuttavia, che in acido nitrico diluito non si corrode se è stato precedentemente immerso in acido nitrico concentrato, purché la sua superficie non venga graffiata meccanicamente e che neppure si corrode se viene collegato con il polo positivo di una pila e scambia corrente in senso anodico con un catodo posto nell’acido. Sulla base di queste osservazioni Faraday attribuisce la passività alla presenza sulla superficie del ferro di uno strato di ossido.

Nei decenni successivi si scopre che il fenomeno non riguarda solo il ferro ma anche altri metalli quali il bismuto, lo stagno, il cromo. Anzi, si nota che quest’ultimo elemento, a differenza del ferro, si passiva anche per semplice esposizione all’aria. Finalmente - e siamo già nel 1911 - Monnartz evidenzia che anche leghe ferro-cromo con tenori di quest’ultimo elemento superiori al 10,5 per cento, cioè gli acciai inossidabili, si comportano in modo simile.

Quest’ultima scoperta trasforma la passività da curiosità scientifica in fenomeno con enormi implicazioni industriali e sollecita l’interesse dei ricercatori ma, per un vero

sviluppo delle conoscenze sull'argomento, si deve attendere qualche decennio. Tre sono state le pietre miliari di tale sviluppo.

La prima riguarda i diagrammi potenziali/pH più noti come diagrammi di Pourbaix (dal nome del già citato scienziato belga), che nell'immediato dopoguerra li ideò, li calcolò e, successivamente, li raccolse nell'atlante degli equilibri elettrochimici.

Questi diagrammi permettono, tra l'altro, di precisare le condizioni ambientali in cui alla superficie dei metalli è possibile la separazione di ossidi o di altri composti e quindi la formazione di film passivi e quelle in cui, viceversa, tale separazione è da escludere.

La seconda è relativa alle cosiddette curve caratteristiche anodiche e catodiche che danno al variare del potenziale la cinetica dei processi di ossidazione e di riduzione che possono aver luogo alla superficie dei metalli e, quindi, ne definiscono il comportamento corrosivistico.

La terza riguarda le caratteristiche strutturali, di composizione e di spessore degli strati protettivi. La conoscenza di queste caratteristiche, in linea astratta, avrebbe dovuto precedere le altre ma, a causa delle difficoltà derivanti dall'estrema sottigliezza di questi strati, in molti casi è arrivata dopo.

Caratteristiche degli strati protettivi

Gli strati protettivi si possono formare sulla superficie dei metalli per precipitazione di prodotti di corrosione da soluzioni nelle quali la loro concentrazione ha raggiunto i limiti di saturazione, oppure possono prodursi direttamente alla superficie metallica in seguito al suo funzionamento anodico. Il primo meccanismo dà luogo a strati spessi più o meno porosi e, in genere, non conduttori: ad esempio su piombo in acido solforico, su argento in soluzioni cloridriche, su rame o bronzo esposti all'atmosfera. Anche trattamenti superficiali come la fosfatazione dell'acciaio e la patinatura del bronzo danno luogo a strati di tale tipo.

Più importante è il secondo meccanismo, che interessa soprattutto metalli di transizione o loro leghe (ferro, cromo, molibdeno, tungsteno, titanio, zirconio e loro leghe e quindi gli acciai inossidabili) ed alcuni non di transizione come l'alluminio.

Fino agli anni Settanta si sono confrontate due scuole di pensiero in merito a questo secondo tipo di passivazione: una la attribuiva alla formazione di uno stato monomolecolare di ossigeno adsorbito, l'altra la riteneva prodotta da una pellicola vera e propria di ossido in grado di isolare il metallo dall'ambiente aggressivo.

Le tecniche di analisi superficiale come l'elissometria, che ha la capacità di mettere in evidenza la presenza di strati monoatomici, e la spettroscopia Auger, che è in grado di determinare i profili di composizione all'interno di strati di spessore di pochi nanometri, hanno permesso di chiarire le cose. Solo in pochi casi e condizioni si ha la formazione di film monoatomici di ossigeno adsorbito, che comunque tendono nel tempo a trasformarsi in strati più spessi. In generale si hanno vere e proprie pellicole trasparenti, con spessori tipici compresi tra 1 e 10 nm e spesso con le caratteristiche proprie dei semiconduttori.

Artificialmente si possono produrre strati di ossido anche notevolmente più spessi. Ad esempio, l'ossidazione anodica dell'alluminio consente di ottenere pellicole di ossido fino a 10 μm di spessore mentre quelle che si formano per esposizione naturale all'aria o ad altri ambienti non superano in genere i 10 nanometri. In questo caso le pellicole spesse offrono una protezione maggiore rispetto a quella data dai film sottili.

Ma non è sempre così. Nel caso degli acciai inossidabili, le pellicole di ossido che si possono osservare nelle zone termicamente alterate da processi di saldatura e che per il loro spessore di centinaia di nanometri producono colori di interferenza; o addirittura la scaglia nera, ancora più spessa, che si osserva in fabbrica alla loro superficie quando escono dai laminatoi o dagli impianti di trafilatura, non sono affatto protettivi. E infatti devono essere accuratamente eliminate con opportuni decapaggi in modo che possa formarsi, a partire dal metallo nudo e possibilmente in un ambiente opportuno, il film di pochi nanometri che invece risulta protettivo.

Situazioni diverse

Gli strati passivanti che si formano alla superficie di metalli puri sono costituiti da diversi ossidi (ad esempio su ferro si possono separare $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4) o da

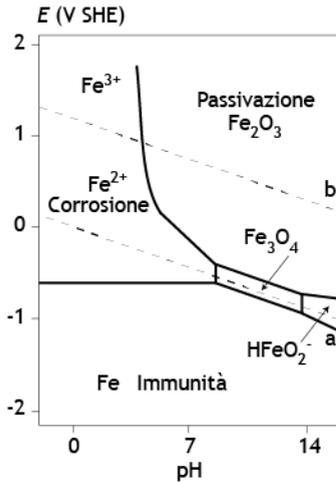


Diagramma di Pourbaix semplificato del ferro: in basso troviamo la zona dove il metallo non si corrode perché non ha alcuna tendenza a farlo (zona immunità), a sinistra e all'estrema destra le zone dove invece passa in soluzione rispettivamente come Fe^{2+} o come Fe^{3+} e come HFeO_2^- (zone di corrosione), a destra le regioni dove tende a ricoprirsi di magnetite (Fe_3O_4) o di ferrite (Fe_2O_3); nel diagramma sono riportate anche le rette che danno i potenziali di equilibrio relativi ai processi catodici di riduzione di ossigeno e di sviluppo di idrogeno

composti del metallo. La loro aderenza alla superficie metallica, e quindi il grado di protezione offerto, dipendono dalla rispettiva natura e struttura ma anche dalla composizione dell'ambiente a contatto con il metallo: ad esempio, i cloruri esercitano un'azione peptizzante nei confronti dei depositi che quindi tendono a disperdere nell'ambiente. E dipendono anche dal fatto che si separino, oltre ai prodotti di corrosione, anche depositi di altra natura: ad esempio, la separazione di carbonati sulla superficie di acciaio a contatto con acque tendenzialmente incrostanti favorisce l'aderenza degli ossidi di ferro che si formano alla superficie stessa e rende efficace la loro azione protettiva (facciamo presente che se non si formano questi ossidi di ferro, il deposito di carbonato di calcio non dà protezione sufficiente).

Nel caso delle leghe la situazione è più complessa perché si possono separare ossidi di diversi metalli. Spesso però è solo uno il costituente in grado di passivarsi, gli altri passano in soluzione per cui, di fatto, nello strato superficiale del materiale, prevale o addirittura rimane solo il costituente più resistente. Ad esempio, le analisi superficiali Auger mostrano che alla superficie degli acciai inossidabili si ha un forte arricchimento di cromo che consente la formazione di un film protettivo costituito essenzialmente da ossido di cromo (Cr_2O_3). Proprio in seguito a tale arricchimento, gli acciai inossidabili, che pur sono costituiti per la maggior parte da ferro e, spesso,

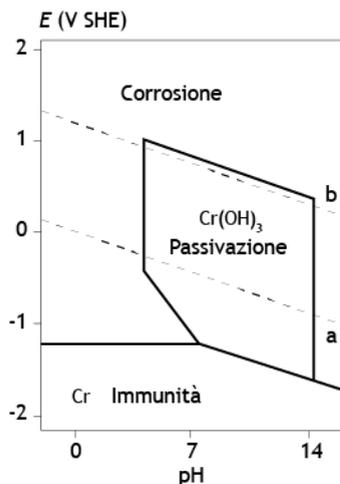


Diagramma di Pourbaix semplificato del cromo: si noti la sua maggior facilità a passivarsi rispetto al ferro ma anche uno dei punti deboli di questo metallo (e quindi degli acciai inossidabili) che può corrodersi in ambienti riducenti (bassi potenziali) anche in soluzioni vicine alla neutralità ed a potenziali molto elevati

contengono tenori sensibili di nichel, si comportano, per quanto riguarda la corrosione, come il cromo e quindi ad esempio resistono in molti ambienti acidi dove il ferro e il nichel invece sono facilmente corrosi.

I diagrammi potenziale/pH

Nel 1945 Pourbaix, a Delft, discute con successo la tesi *Termodinamica delle soluzioni diluite. Rappresentazione del ruolo del pH e del potenziale* che segna la data di nascita dei diagrammi potenziali/pH, più spesso indicati appunto come diagrammi di Pourbaix. Nei diagrammi di Pourbaix vengono dunque normalmente indicati, per ogni metallo, gli intervalli di pH e di potenziale in cui questo metallo si corrode, quelli in cui è immune da corrosione e quelli infine in cui è possibile la formazione di film superficiali che possono essere o meno protettivi. Sono anche riportati i potenziali di equilibrio dei processi catodici di riduzione di ossigeno e sviluppo di idrogeno che definiscono i valori massimi del potenziale cui si porta il metallo in ambienti ossidanti o invece riducenti.

Per evitare equivoci è opportuno precisare la differenza del termine passivazione, che troviamo nei diagrammi di Pourbaix ad indicare le zone in cui è possibile la separazione degli strati di ossido, da quello di passività finora da noi usato. Si dicono di passivazione i processi che portano alla formazione di strati. Questi processi danno luogo a condizioni di passività e quindi ad effettiva protezione del metallo,

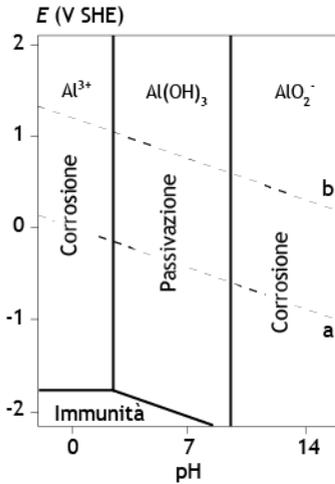


Diagramma di Pourbaix semplificato relativo all'alluminio: merita sicuramente notare in questo caso il comportamento anfotero di questo metallo che si può passivare solo nell'intervallo di pH attorno alla neutralità ma non in ambiente acido o alcalino sia in assenza sia in presenza di ossigeno

solo se avvengono su tutta la superficie e se producono strati aderenti, senza lacune o difetti. Se invece gli strati prodotti non hanno tali caratteristiche, come può succedere ad esempio nel caso degli acciai inossidabili o del ferro per la presenza di cloruri, non sono protettivi. In conclusione: le zone indicate nei diagrammi come zone di passivazione non sempre sono zone in cui si instaurano condizioni di passività, anche se sono le uniche in cui ciò può avvenire.

I diagrammi di Pourbaix occupano dunque nel campo della corrosione la posizione che i diagrammi di stato temperatura/composizione (ad esempio il diagramma Fe-C) hanno in metallurgia. Come questi ultimi diagrammi di stato stanno alla base della comprensione della struttura delle leghe, anche se poi in pratica la struttura è caratterizzata da fasi metastabili, così i diagrammi di Pourbaix danno le condizioni di formazione o di scomparsa di ossidi o di composti previste dalla termodinamica, anche se in pratica, in relazione a fenomeni strutturali o di superficie, queste condizioni non sempre sono rispettate.

Le curve corrente/potenziale

Sono dette curve caratteristiche anodiche e catodiche quelle curve che danno al variare del potenziale la cinetica dei processi di ossidazione e di riduzione che

possono aver luogo sui materiali. Queste curve consentono quindi di precisare il comportamento corrosionistico effettivo dei materiali e, pertanto, se è concesso di continuare l'analogia metallurgica precedentemente introdotta, nel campo della corrosione assumono il ruolo che in metallurgia hanno le curve TTT (temperatura, tempo, trasformazione), dette anche curve di Bain.

L'importanza di queste curve ed il modo di utilizzarle sono noti da prima della guerra, quando Evans le ha proposte. La loro determinazione sperimentale nel caso dei materiali passivi, venne di fatto, resa possibile solo negli anni Cinquanta allorché, grazie ai progressi dell'elettronica, entra nei laboratori di elettrochimica una speciale apparecchiatura, il potenziostato.

Le conseguenze della disponibilità delle curve sono immediate. La possibilità di valutare celermente e correttamente il comportamento alla corrosione dei materiali porta a miglioramenti nella composizione della struttura di materiali già affermati come gli acciai inossidabili, a quel tempo già impiegati da quasi mezzo secolo, ed alla previsione corretta delle possibilità di impiego in ambienti aggressivi di materiali a base di titanio, niobio, zirconio, tantalio appena apparsi sulla scena delle applicazioni dell'industria.

C'è di più. S'inventano nuovi materiali metallici con caratteristiche corrosionistiche fino ad allora ritenute impossibili, come ad esempio la lega titanio/palladio che ha la rara ed apprezzata caratteristica di resistere sia in ambienti ossidanti che riducenti. Si applicano nuove tecniche come quella della protezione anodica che consente di mantenere *artificialmente* passivi in ambienti fortemente aggressivi materiali come gli acciai al carbonio o gli acciai inossidabili ed il titanio. E finalmente si capisce come e quando i diversi fattori (elettrochimici, ambientali, meccanici e metallurgici) possono far venire meno le condizioni di passività e provocare attacchi localizzati che sono il punto debole dei materiali passivi. Insomma, tante cose nuove.

Si corroderà? Due diversi modi di porre la domanda

Infatti, il primo è quello semplice, piano e diretto; il secondo è di sicuro meno immediato ma pone al centro la conoscenza del meccanismo della corrosione

La prima domanda che un corrosionista si pone quando deve valutare il comportamento di un materiale metallico in un ambiente aggressivo è la seguente: “Il materiale può corrodersi?”. Se il corrosionista è anche un professore, la domanda che si pone è la stessa, ma il modo di esporla è meno immediato: “Esiste un lavoro motore disponibile perché il materiale passi dallo stato metallico a quello di combinazione con sostanze presenti nell’ambiente aggressivo?”. Purtroppo, la risposta è quasi sempre “sì”. Fa eccezione l’oro, che è più stabile dei suoi prodotti di corrosione: per fortuna, altrimenti non potremmo trovare le pepite. E possono fare eccezione anche materiali meno nobili dell’oro come l’argento, il rame o le loro leghe, ma solo in ambienti in cui l’ossigeno o altri ossidanti sono assenti o anche materiali poco nobili, come il ferro o il nichel, ma solo se protetti catodicamente.

Si tratta sempre, come si vede, di casi importanti ma isolati. In generale, i materiali tendono a corrodersi. Anche quelli che vengono considerati i più resistenti, come ad esempio gli acciai inossidabili, le superleghe, il titanio, il niobio ed il tantalio hanno questa tendenza; la velocità con la quale si corrodono è praticamente nulla solo perché si ricoprono di film protettivi costituiti dai loro stessi prodotti di corrosione.

La conoscenza dei fenomeni

La risposta alla prima domanda, che il professore chiamerebbe termodinamica, non aiuta dunque se non nei pochissimi casi in cui è negativa.

Non è infatti possibile scartare materiali che, pur potendosi corrodere, lo fanno con velocità bassissima per cui, ad esempio, occorrono tempi compresi tra qualche secolo e qualche millennio perché l’attacco penetri di frazioni di millimetro.

Il nostro corrosionista deve porsi allora una seconda domanda, che si potrebbe definire cinetica, e cioè: “se il materiale si può corrodere, con quale velocità si

corrode?”. Fino agli anni ‘60 la risposta a questa seconda domanda era in genere qualitativa, praticamente basata solo su conoscenze derivanti da precedenti esperienze o su prove empiriche. Oggi è quantitativa e si fonda sulla conoscenza dei fenomeni corrosivi e delle leggi che li regolano, che sono leggi elettrochimiche. Molte informazioni derivano da strumenti operativi semplici, quali quello delle curve caratteristiche anodiche e catodiche che consentono di valutare il comportamento dei materiali e di conoscere il potere ossidante dell’ambiente e quindi di precisare la velocità di corrosione o l’influenza dei fattori ambientali o di quelli relativi al materiale metallico.

In questa sede, dopo aver precisato il meccanismo del fenomeno corrosivo, descriveremo appunto queste curve ed i cosiddetti diagrammi di Evans, dal nome dello scienziato inglese che con i suoi studi, a partire dagli anni Venti, ha reso possibile tutto questo e le loro applicazioni.

Il meccanismo elettrochimico

I processi corrosivi si producono con meccanismo elettrochimico perché la reazione globale di corrosione è costituita da due reazioni elettrochimiche. La prima, detta anodica, trasforma gli atomi del metallo in ioni e, nello stesso tempo, libera elettroni all’interno del metallo. È la parte del processo corrosivo che noi vediamo: il ferro che arrugginisce o il rame, lo zinco, il cromo o il nichel che mandano in soluzione i loro ioni oppure si ricoprono dei loro prodotti di corrosione.

La seconda reazione, detta catodica, consuma tali elettroni per ridurre specie presenti nell’ambiente. In ambienti aerati, cioè a contatto con l’atmosfera, la reazione catodica più frequente è certamente quella di riduzione di ossigeno. In soluzioni acide, o comunque in assenza di ossigeno o di altre specie ossidanti, la reazione più frequente è quella di sviluppo di idrogeno. In condizioni particolari, possono prodursi anche reazioni di riduzione di altre specie ossidanti presenti nell’ambiente quali ioni ferrici, rameici, cromati, nitrici oppure cloro e così via.

Siccome il processo corrosivo non altera lo stato elettrico dell’insieme, il numero degli elettroni, che in ogni istante sono resi disponibili dal processo anodico, deve

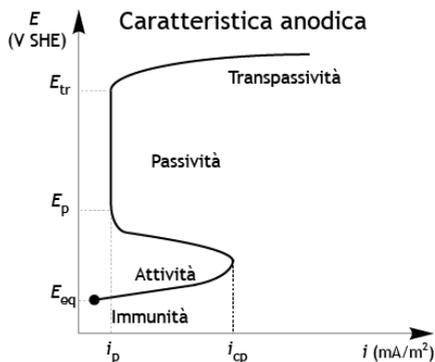
uguagliare quello degli elettroni che, nello stesso istante, vengono consumati dal processo catodico. Ciò significa: (1) che alla superficie del metallo vengono scambiate una corrente (i_a) in senso anodico (cioè una corrente che passa dal metallo alla soluzione) e una corrente (i_c) in senso catodico (cioè una corrente che passa dalla soluzione al metallo); (2) che tali due correnti i_a ed i_c devono risultare uguali, $i_a = i_c$. Di conseguenza, anche la velocità di ossidazione dei diversi elementi costitutivi il metallo e quella di riduzione dei vari reagenti catodici, misurate rispettivamente da i_a e i_c , devono risultare uguali tra loro. Questo valore comune è detto velocità di corrosione (i_{corr}): $i_a = i_c = i_{corr}$. Siccome la velocità con cui i due processi si producono dipende dal potenziale, il materiale si porta a quel potenziale (detto di corrosione, E_{corr}) a cui l'uguaglianza appena scritta risulta verificata.

Le curve di polarizzazione

Le curve che danno al variare del potenziale la velocità con cui si produce il processo anodico o quello catodico sono dette curve di polarizzazione o curve caratteristiche potenziale/densità di corrente (E/i) anodiche o rispettivamente catodiche. Queste curve assumono un ruolo importantissimo. Quella anodica dà la fisionomia corrosionistica del materiale nell'ambiente considerato: è una sorta di carta d'identità del materiale per quanto riguarda il suo comportamento alla corrosione. Quella catodica misura la capacità ossidante dell'ambiente. Le due curve messe assieme consentono di stabilire le condizioni in cui opera un materiale nell'ambiente considerato, in particolare la velocità con la quale si corrode ed il potenziale a cui si trova. Nella presente nota ci riferiamo solo al caso degli acciai inossidabili ma, ovviamente, le considerazioni che vengono sviluppate si possono estendere a tutti i materiali.

Curva anodica. Nel caso degli acciai inossidabili e, in generale, dei metalli che possono ricoprirsi di film protettivi tale curva presenta l'andamento in figura.

Il passaggio in soluzione del metallo può avvenire solo al di sopra di un potenziale detto di equilibrio (E_{eq}). Al di sotto di tale potenziale, l'acciaio è in condizioni di

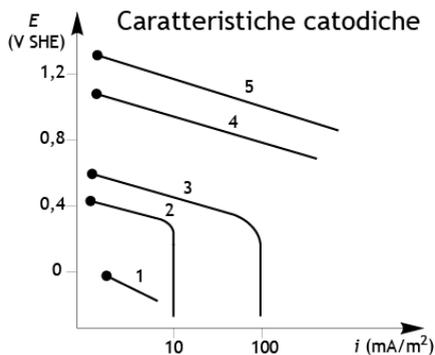


Andamento tipico della curva di polarizzazione anodica (caratteristica anodica) di un acciaio inossidabile

immunità cioè non ha la tendenza a passare in soluzione ma quella contraria a depositarsi.

All'aumentare del potenziale al di sopra di E_{eq} , in un primo intervallo di potenziali (detto di attività) il metallo passa in soluzione con velocità via via crescente (misurata dalla densità corrente i). Raggiunto il potenziale in corrispondenza al quale si ha la formazione di pellicole superficiali (fenomeni di passivazione), la corrente scambiata diminuisce drasticamente fino ad assumere valori quasi inapprezzabili (condizioni di passività). La corrente si mantiene su tali valori nel successivo intervallo di potenziali (detto di passività) per poi riprendere a crescere per potenziali molto elevati (detti di transpassività) che di nuovo portano alla distruzione del film.

Curve catodiche. Nella figura sono riportate le curve caratteristiche del processo di riduzione di ossigeno (due curve per due diverse concentrazioni di ossigeno nell'ambiente), di sviluppo di idrogeno e le curve tipiche di processi caratterizzati da



Andamento qualitativo delle curve di polarizzazione catodica (caratteristiche catodiche) di alcuni processi: 1 - sviluppo di idrogeno; 2-3 riduzione di ossigeno; 4-5 processi ad elevato potere ossidante

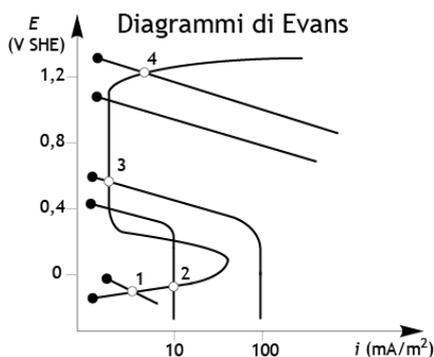
un potere ossidante molto elevato (relative ad esempio alla riduzione di ioni ferrici, cromati, nitrati e così via). Naturalmente, la posizione di tali curve dipende dalla concentrazione in soluzione delle varie specie che partecipano alla reazione e, spesso, anche dalle condizioni di agitazione della soluzione stessa.

I diagrammi di Evans. Sovrapponiamo ora le curve caratteristiche anodiche e catodiche per individuare le condizioni di funzionamento del sistema corrosivo acciaio inossidabile/ambiente. In assenza di ossigeno o di altre specie ossidanti, essendo lo sviluppo di idrogeno l'unico processo catodico possibile, le condizioni di funzionamento sono rappresentate dal punto 1 nella zona di attività.

Per aggiunta di ossigeno o di altre specie ossidanti, la velocità di corrosione dapprima cresce (punto 2) e poi, a partire dal momento in cui la caratteristica catodica non interseca più il ramo attivo di quella anodica, crolla ai valori bassissimi tipici del materiale ricoperto dalla pellicola passiva (punto 3). Infine, e solo in presenza di specie particolarmente ossidanti che portano il potenziale di corrosione a valori molto elevati (punto 4), la velocità di corrosione riprende a salire venendo il materiale ad operare in condizioni di transpassività.

I parametri che definiscono l'inossidabilità

Per definire compiutamente la fisionomia corrosionistica di un acciaio inossidabile, cioè per precisare la sua tendenza a ricoprirsi della pellicola protettiva e il grado di protezione offerto da questa, è indispensabile la conoscenza di tutta la curva di



Diagrammi di Evans per un acciaio inossidabile in ambienti con diversi processi catodici

polarizzazione anodica, vale a dire di tutta una serie di parametri ricavabili dai punti caratteristici di tale curva che è indicata nella nostra prima figura.

I parametri di cui trattasi sono:

- il potenziale di passività (E_p) e quello di transpassività (E_{tr}) che individuano gli estremi dell'intervallo di potenziale entro i quali il materiale si trova in condizioni di attacco trascurabile
- la densità di corrente di passività (i_p) che misura la velocità di tale attacco
- la densità di corrente critica di passivazione (i_{cp}) che definisce il valore minimo di densità di corrente che è necessario superare, al potenziale di passivazione primaria, per portare il materiale da condizioni di attività a condizione di passività.

È ovvio che il comportamento corrosionistico migliora quando diminuisce i_p e quando cresce l'ampiezza dell'intervallo ($E_{tr} - E_p$), ma migliora anche quando diminuisce i_{cp} per cui risulta facilitata la transizione dell'acciaio dal campo attivo a quello passivo.

I parametri che definiscono il comportamento corrosionistico degli acciai inossidabili (e in particolare: E_p , E_{tr} , i_p ed i_{cp}) dipendono ovviamente sia dalle condizioni ambientali sia dagli elementi di lega.

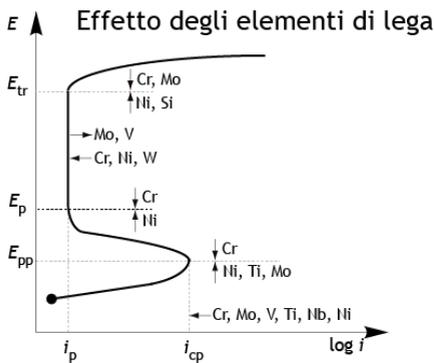
Influenza delle condizioni ambientali. Gli aumenti di temperatura, di acidità, di concentrazione degli ioni aggressivi, in particolare dei cloruri, fanno diminuire l'ampiezza dell'intervallo di passività ed aumentare i_p ed i_{cp} . In casi estremi, la curva anodica può perdere la tipica forma a S.

Influenza degli alliganti. Per quanto riguarda l'influenza della struttura, si riscontra un miglioramento dei parametri che definiscono il comportamento corrosionistico quando si passa dagli acciai martensitici agli acciai ferritici e, più ancora, agli acciai austenitici; o quando, tra questi ultimi, si aumenta il tenore di cromo o si passa da quelli senza a quelli con molibdeno o ci si muove verso le superleghe.

Il cromo è l'elemento essenziale ed insostituibile nella formazione del film passivo, anche se altri elementi possono contribuire a migliorarne le caratteristiche. Già con un tenore di cromo pari al 10,5 per cento si ha la formazione del film protettivo, il quale peraltro resiste solo in ambienti blandamente aggressivi come le atmosfere non

inquinata. Passando al 17-18 per cento, come nei tipi austenitici più usati, la resistenza cresce notevolmente, per raggiungere valori elevatissimi quando il tenore sale al 30 per cento come nel caso degli acciai superferritici o dei superaustenitici.

Il nichel stabilizza la struttura austenitica ed aumenta le caratteristiche meccaniche e di lavorabilità. Non modifica apprezzabilmente le condizioni di passività (cioè la i_p), ma riduce la corrente di passivazione primaria (i_{fp}) per cui favorisce il passaggio da condizioni di attività a condizioni di passività in ambienti acidi e riducenti. Il molibdeno e l'azoto, in combinazione con il cromo, sono estremamente efficaci nell'aumentare le proprietà protettive del film, specialmente in presenza di cloruri. L'illustrazione che segue riporta un'indicazione di massima dell'influenza dei diversi elementi alliganti su tali parametri.



Rappresentazione grafica dimostrativa dell'effetto di alcuni possibili elementi di lega di un acciaio inossidabile (ad esempio: cromo, nichel, molibdeno, azoto, tungsteno, rame, vanadio) sulla curva caratteristica anodica

Composizione dei materiali, fattore di corrosione

Sulla scena dei processi di corrosione recitano sempre due protagonisti: la natura del materiale metallico e la qualità dell'ambiente entro il quale lo stesso si trova. Esaminiamo il primo protagonista.

Sulla ribalta dei processi corrosivi due sono gli attori principali: il materiale metallico e l'ambiente. Il presente intervento riguarda il primo dei due protagonisti e vuole porre in evidenza come il comportamento alla corrosione dipende dalla composizione del metallo, cioè dalla sua natura, dal rapporto di presenza dei suoi costituenti e dalla qualità, e dal tenore delle impurezze in esso contenute. Il materiale interviene nei processi corrosivi anche attraverso la sua struttura, cioè attraverso il tipo di reticolo cristallino delle fasi che lo costituiscono, il tipo e la densità dei difetti in queste presenti, la morfologia e la dimensione dei grani e le caratteristiche microstrutturali del loro contorno; la natura, la densità, la ripartizione, la posizione, la forma e l'estensione delle inclusioni eventualmente presenti, lo stato di superficie e via elencando.

Non è sempre possibile separare gli effetti di corrosione legati alla composizione da quelli originati dalla struttura. Infatti, l'una può determinare l'altra. In questa occasione ci limitiamo a considerare i primi.

A volte sono più resistenti i materiali più reattivi

È ben noto che il ferro si comporta nei confronti della corrosione diversamente dal cromo o dal nichel, il titanio dal tantalio o dall'alluminio, l'oro dal rame o dall'argento, lo zinco dal piombo o dallo stagno, gli acciai basso legati da quelli inossidabili e così via.

Cambiando la natura o la composizione del materiale, cambia la sua nobiltà termodinamica cioè la sua tendenza a combinarsi con l'ossigeno o con altre sostanze presenti nell'ambiente. Ma, soprattutto, cambia quella che viene definita la cinetica del processo corrosivo, cioè cambiano gli *attriti* che si oppongono al procedere delle

reazioni anodiche e catodiche ed ancor più le caratteristiche protettive dei film di ossidi o di altri prodotti di corrosione che si formano sulla sua superficie.

In genere, sono gli effetti cinetici a prevalere. Così succede che i materiali più reattivi, che sono quelli che più facilmente si coprono di ossidi, spesso risultano essere i materiali più resistenti. Lo si vede anche nel gruppo di metalli appena citati. Se escludiamo l'oro, che nella maggioranza degli ambienti è immune da corrosione, i materiali che meglio resistono sono il titanio, il tantalio, il cromo, gli acciai inossidabili, cioè metalli e leghe che la termodinamica pone nei gradini più bassi della scala della nobiltà.

Formazione dei film protettivi

L'ostacolo che più frequentemente si frappone al prodursi del processo corrosivo, fino a bloccarlo del tutto, è senz'altro la formazione di film superficiali. Tutti i metalli che appartengono al *pianeta inossidabili* presentano un'ottima resistenza alla corrosione, proprio perché la loro natura e composizione consentono la formazione di tali film.

Nel caso delle leghe spesso è un elemento costitutivo del materiale che gli conferisce questa caratteristica. Ad esempio, il cromo, se presente in concentrazioni superiori al 12 per cento, rende *inossidabili* gli acciai in moltissime condizioni ambientali perché fa sì che l'intera loro superficie risulti ricoperta da un film di ossido di cromo.

Spesso, comunque, elementi secondari, ancorché presenti in piccole concentrazioni, entrano nella composizione del film superficiale - prevalentemente costituito dall'ossido di un altro metallo - e ne migliorano le caratteristiche. È il caso del ferro nel cupronichel, dello stagno o dell'alluminio negli ottoni, del molibdeno o dell'azoto negli acciai inossidabili. La loro presenza non fa variare soltanto la resistenza del materiale nei confronti della corrosione generalizzata ma anche quella a forme di attacco che provocano perforazioni o cricche come sono la corrosione per pitting, per turbolenza e quella sotto sforzo.

Gli elementi che portano alla separazione di fasi al contorno dei grani, o all'interno della matrice metallica, indeboliscono i film protettivi. Perciò, il loro contenuto non

deve superare valori critici molto bassi. È il caso, ad esempio, del carbonio negli acciai inossidabili austenitici: per evitare che durante le operazioni di saldatura si *sensibilizzino*, per cui il contorno dei loro grani cristallini perde la sua capacità di passivarsi, non deve superare lo 0.03 per cento; oppure è quello dello zolfo negli acciai al carbonio utilizzati negli ambienti *sour* dell'industria petrolchimica: per evitare il cracking da idrogeno deve essere tenuto al di sotto dei 20 ppm.

In qualche raro caso, le condizioni di passività vengono ottenute per presenza di elementi che non si ossidano e non entrano nella composizione del film protettivo. Si può qui rammentare che quando il palladio è presente nel titanio in tenori compresi tra 0.1-0.2 per cento, gli conferisce la rara ed apprezzata caratteristica di resistere sia negli ambienti ossidanti sia in quelli riducenti.

La funzione del palladio non è quella di migliorare le caratteristiche protettive del film di ossido di titanio, che sono già elevatissime, bensì quella di renderne possibile la separazione anche in ambienti poco ossidanti. E, paradossalmente, la ottiene stimolando la corrosione del titanio.

Una situazione analoga si produce, in particolari ambienti, anche con gli acciai inossidabili per accoppiamento o alligazione, anche se solo superficiale, con il platino.

E chi qualche anno fa facendosi la barba con le lamette denominate *platinum plus*, prodotte da una nota marca, si chiedeva a che cosa potesse servire il platino nell'acciaio inossidabile, può forse qui trovare una risposta.

Ci sono impurezze e impurezze

Gli aumenti o le diminuzioni delle dissipazioni che si verificano nei processi elettrolitici e la relativa azione accelerante o inibente sulla velocità di corrosione, si manifestano, soprattutto, quando il processo catodico è lo sviluppo di idrogeno.

La corrosione dei metalli poco nobili, come l'alluminio, lo zinco o il cadmio, in ambienti acidi avviene con un simile meccanismo. Tali metalli, come tutti i metalli bassofondenti, sono caratterizzati da alta sovratensione di idrogeno, cioè non catalizzano il suo sviluppo.

È il motivo per cui la loro corrosione ha luogo con velocità trascurabile, nonostante il lavoro motore disponibile per il prodursi della corrosione sia elevato per la loro bassa nobiltà.

Le cose cambiano se le impurezze sono di metalli altofondenti e quindi a bassa sovratensione di idrogeno. Basta la presenza di simili elementi, in tenori dell'ordine dello 0.1-0.2 per cento, per produrre aumenti della velocità di corrosione di vari ordini di grandezza. È quanto accade, passando da zinco o da alluminio purissimi a zinco e ad alluminio commerciali, a causa delle impurezze di ferro sempre presenti nei due ultimi materiali.

Proprio l'influenza negativa sulla resistenza a corrosione dovuta alla presenza di piccolissimi tenori di alliganti aveva fatto ritenere, fino a metà degli anni Venti, che un metallo perfettamente puro e senza imperfezioni di tipo strutturale, ammesso di poterlo produrre, sarebbe risultato anche incorrodibile.

In effetti, se il processo catodico non è lo sviluppo di idrogeno ma, ad esempio, la riduzione di ossigeno, come in genere succede negli ambienti naturali o in soluzioni aerate, l'influenza non sempre è negativa. Solitamente, anche in questo caso, i metalli purissimi presentano un comportamento migliore di quelli meno puri.

Già duecento anni orsono Fabbroni illustrava tale comportamento con due precise osservazioni: "Ho conservato per molti anni, scriveva, stagno puro senza osservare alcun cambiamento nel suo aspetto lucido che lo fa apparire simile all'argento, mentre varie leghe di questo metallo da me preparate per svariati impieghi hanno manifestato un comportamento diverso. E ho anche visto nel museo di Cortona iscrizioni etrusche su piastre di puro piombo perfettamente conservate. Invece a Firenze nella galleria detta *i Piombi* le medaglie dei vari papi, fatte di piombo con piccole aggiunte di stagno e forse di arsenico per renderle più belle e resistenti, si sono completamente decomposte in una polvere bianca o convertite in ossido, sebbene fossero avvolte in carta e conservate all'interno di una bacheca".

Tuttavia, se il processo catodico è la riduzione di ossigeno si trovano casi in cui le impurezze abbassano la velocità di corrosione. Questo succede soprattutto quando contribuiscono alla formazione di film protettivi. Ad esempio, gli anodi di zinco per

la protezione catodica di strutture marine si passivano se contengono ferro in tenore superiore a 14 parti per milione (50 parti nei casi in cui siano presenti nella matrice metallica anche cadmio e alluminio). E così pure le strutture di acciaio contenente piccoli tenori di rame, di cromo o di fosforo, esposte ad atmosfere poco inquinate, si ricoprono di patine protettive. Purché sia assente lo zolfo, che risulta esser sempre dannoso.

Arricchimenti, impoverimenti e attacchi selettivi

Alla superficie metallica avvengono arricchimenti o impoverimenti dei diversi costituenti, rispetto ai tenori presenti nel corpo del materiale. Consideriamo ad esempio un ottone costituito da rame (70 per cento) e da zinco (30 per cento). I due metalli sono completamente solubili l'uno nell'altro. A contatto con una soluzione aggressiva la composizione alla superficie della lega tende a modificarsi perché lo zinco ed il rame hanno una diversa tendenza a passare in soluzione.

In qualche caso, le modificazioni chimiche non si limitano alla superficie bensì penetrano in profondità dando luogo a quello che viene chiamato attacco selettivo. Questo fenomeno si produce con gli ottoni che possono perdere lo zinco (dezincificazione) mentre il rame rimane in una forma porosa; o con le ghise che, invece, possono mandare in soluzione il ferro (grafitizzazione).

I manufatti dezincificati o grafitizzati mantengono la forma, ma perdono le loro caratteristiche meccaniche e funzionali. Con i materiali oggi usati, questi due processi non si verificano più in modo massiccio. Si possono però ancora manifestare in forma superficiale con conseguente cambiamento del comportamento elettrochimico degli ottoni e delle ghise che diviene simile a quello del rame o del carbonio. E questo può causare corrosione per contatto galvanico nei confronti dei materiali con cui dovessero venire a contatto.

Seppur meno importanti, oltre a quelli citati esistono anche altri casi di attacco selettivo quali: la dealluminazione dei bronzi all'alluminio, la dissoluzione dello stagno in quelli al fosforo; l'attacco in altre leghe di rame del manganese, del nichel,

del cobalto e così via, o nelle leghe rame-argento, oro-argento o piombo-stagno rispettivamente del rame, dell'argento e dello stagno.

Sir Winston, arsenico... e vecchi merletti

L'importanza della composizione chimica, anche per quanto riguarda gli elementi presenti in piccoli tenori, può esser illustrata raccontando come si sono modificati - attorno agli anni Venti - i tubi dei condensatori raffreddati con acqua di mare. Oggi il problema della loro corrosione è risolto con l'impiego, oltre che delle tradizionali leghe di rame, anche di altri materiali, titanio compreso. Ma a quel tempo non era così.

In un suo intervento al parlamento britannico nel 1919 Winston Churchill - che allora era sottosegretario alla Marina - affermò che, durante la guerra da poco terminata, i danni ed i disservizi causati alle navi della flotta inglese dalla corrosione dei tubi dei condensatori avevano superato di gran lunga quelli loro inferti dalla marina tedesca.

L'importanza economica e militare, e quindi strategica, del problema era dunque tale da richiedere un impegno di ricerca speciale su questo punto.

La comprensione dei fenomeni corrosivi che mettevano fuori uso i condensatori consentì la messa a punto di nuovi materiali come l'ottone all'alluminio, i cupronichel ed un miglioramento del disegno dei condensatori per controllare condizioni di turbolenza e ridurre la possibilità di formazione di depositi. E infatti nella Seconda guerra mondiale l'indisponibilità delle navi per corrosione dei loro condensatori risultò irrisoria rispetto a quella riscontrata nel corso del conflitto precedente.

La svolta per la soluzione del problema la si ebbe nel 1924, allorché due ricercatori, Bengough e May, trovarono il modo per bloccare la più insidiosa delle tre forme di corrosione che allora si verificavano sugli ottoni: la dezincificazione.

Torniamo ai tubi dei condensatori in uso durante la Prima guerra mondiale. Questi erano di ottone monofasico con 70 per cento di rame e 30 per cento di zinco oppure metallo Muntz, una lega bifasica costituita dal 60 per cento di rame e dal 40 per cento

di zinco. Gli attacchi cui erano soggetti questi materiali erano essenzialmente di tre tipi: l'attacco selettivo dello zinco, la *dezincificazione* appunto, l'attacco sotto deposito e quello causato dalla turbolenza dell'acqua di mare.

La soluzione degli ultimi due tipi di corrosione in qualche modo si poteva intravedere, perché erano chiare le cause che la provocavano. Non così quella del primo tipo di attacco. Anzi il comportamento dei tubi per quanto riguarda la dezincificazione era un vero rebus.

In condizioni apparentemente identiche, su alcuni tubi si sviluppava una patina verde protettiva di atacamite formata da cloruro basico di rame; in altri casi, invece, cresceva un film bianco o marrone costituito da cloruro basico di zinco.

Sotto la patina verde l'ottone era integro. Sotto quella bianca o marrone si aveva invece la dissoluzione selettiva dello zinco con trasformazione dell'ottone in uno strato spugnoso di rame e questo processo poteva continuare fino ad interessare l'intera parete del tubo con la distruzione delle sue capacità meccaniche e funzionali. Il mistero venne svelato nel 1924 proprio dai due ricercatori prima citati che notarono come le patine protettive si formavano sui tubi ricavati da ottone contenente arsenico in tenori superiori allo 0.01 per cento, mentre quelle non protettive sui tubi partendo da un materiale che non lo conteneva. Insomma, come in un giallo degno di rispetto, tutto ruotava attorno all'arsenico: perché il diverso comportamento dell'ottone nei confronti dell'attacco selettivo dello zinco era dovuto alla sua presenza o alla sua assenza.

A questo punto, il rimedio divenne ovvio: l'aggiunta di piccole percentuali di tale elemento. Poco dopo si trovò che l'antimonio e il fosforo producevano effetti analoghi in tenori altrettanto modesti.

Quindi, si scoprirono gli effetti benefici delle aggiunte di stagno (1 per cento) e di alluminio (2 per cento). Nacquero così gli ottoni *Ammiragliato*, quello *navale*, quello all'*alluminio*. Poi vennero i tubi di cupronichel.

Quelli di titanio o di leghe inossidabili sarebbero arrivati molto più tardi.

Fenomeni di corrosione per contatto galvanico

Analisi condotta a tutto campo circa i problemi relativi all'attacco elettrochimico che può essere causa del degrado dei materiali.

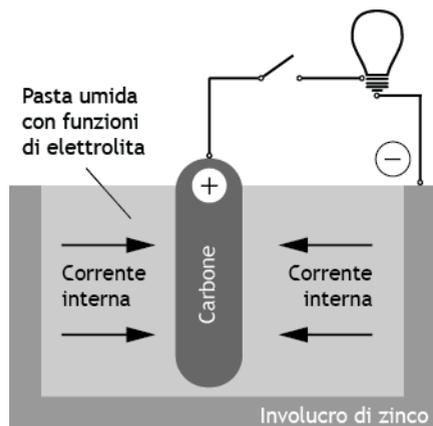
La corrosione per contatto galvanico si produce quando due materiali metallici di diversa nobiltà vengono a contatto in presenza di un elettrolita. Il metallo a potenziale più negativo - l'anodo - si corrode. Quello a potenziale più positivo - il catodo - risulta invece protetto. Non solo i metalli possono funzionare da catodo ma anche altri materiali dotati di conducibilità elettronica. Tra questi particolarmente importanti sono: la magnetite, che si forma sugli acciai in vicinanza delle saldature o durante la lavorazione a caldo (calamina o scaglia nera da laminazione); oppure la grafite, che può venire a contatto con i metalli per svariati motivi: ad esempio, perché utilizzata come lubrificante o per altre cause ancora. In casi specifici possono divenire importanti altri ossidi o solfuri o altri composti ancora.

Nella grande maggioranza dei casi, alla superficie catodica avviene il processo di riduzione di ossigeno. Tuttavia, in ambienti ed in condizioni particolari, possono prodursi altri processi come la riduzione degli ioni idrogeno a dare idrogeno o la riduzione di ossidi o di specie ioniche o neutre.

Funziona come una pila

Il sistema che dà luogo alla corrosione per accoppiamento galvanico funziona come una delle pile che usiamo ogni giorno. La corrente, all'interno dell'elettrolita, che è costituito dall'ambiente aggressivo, circola nel senso che va dal metallo che si corrode - il più negativo o il meno nobile dei due - a quello che è protetto - il più positivo o il più nobile - e in senso contrario nel circuito metallico esterno.

Proprio come nel caso di una pila, il lavoro motore che fa circolare la corrente è dato dalla differenza di potenziale che si può misurare - a circuito aperto - tra i due metalli (o i due elettrodi). Qui c'è però una differenza. Mentre la pila fornisce lavoro all'esterno - fa accendere la lampadina - il sistema che dà luogo alla corrosione per



La corrosione per contatto galvanico ha il funzionamento analogo a quello di una pila; nello schema - una comune pila Leclanché da 1,5 V - il carbone, elettrodo positivo che funge da catodo, agisce come il metallo nobile nell'accoppiamento galvanico; lo zinco, elettrodo negativo che funge da anodo, è quello meno nobile che si corrode; la pasta umida interposta costituisce l'elettrolita

accoppiamento galvanico è chiuso in corto circuito e quindi dissipa tutto al suo interno.

Appena un po' di storia

La corrosione per contatto galvanico o, meglio, i suoi effetti devono essere stati osservati già nell'antichità, se è vero che in certi relitti di navi romane sono stati trovati chiodi di bronzo utilizzati per fissare placche di piombo con la testa ricoperta da piombo. Questo accorgimento veniva effettuato per evitare gli effetti nocivi dell'accoppiamento galvanico. Non si vede altra spiegazione, visto che il bronzo è più resistente del piombo.

Alla fine del Settecento e nei decenni seguenti tale forma di corrosione gioca un ruolo importante nello sviluppo della scienza elettrochimica. È proprio l'osservazione dei suoi effetti che, nel 1792, permette ad un illustre scienziato toscano, Giovanni Fabbroni, "di fondare la teoria chimica del galvanismo e gettare le basi della teoria galvanica della corrosione ben dieci anni prima dell'invenzione di Volta". (Le parole sono del professor Roberto Piontelli che è stato un'autorità in materia).

Trent'anni dopo, nel 1824, sono gli studi sugli effetti degli accoppiamenti zinco-rame e ghisa-rame che consentono a Davy di raccomandare alla marina britannica di utilizzare anodi di zinco o di ghisa per proteggere le lamiere di rame che coprivano la parte immersa delle navi di legno del tempo. Naturalmente a Davy interessava più

la protezione esercitata dallo zinco o dalla ghisa sul rame che la corrosione che l'accoppiamento induceva su ghisa e zinco; il suo era cioè un caso desiderato di corrosione per contatto galvanico. Ma il fenomeno è lo stesso.

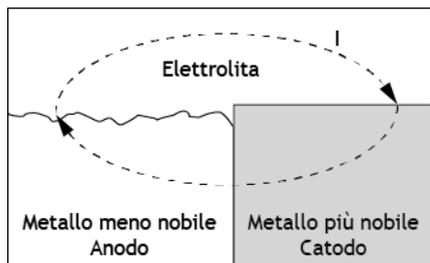
Effetti benefici

La corrosione per contatto galvanico può essere benefica anche se in questi casi non si parla di corrosione ma di pila o di protezione catodica. A proposito di casi desiderati di corrosione per accoppiamento galvanico, ne citiamo un altro, curioso e più casalingo, che serve per pulire l'argenteria che, come si sa, tende ad annerire. Si ponga dunque l'argenteria in una pentola di alluminio piena d'acqua. Si aggiunga del bicarbonato e, per accelerare il processo, si faccia bollire. Dopo un po' di tempo le macchie spariscono (o quasi). Magari con l'aiuto di un risciacquo. In effetti le macchie sono dovute a solfuro d'argento. La corrente prodotta dal contatto argento-alluminio causa la riduzione del solfuro ad argento e una leggera corrosione superficiale dell'alluminio. Non viene rimosso dunque l'argento - o meglio il solfuro d'argento - come succede quando l'operazione di pulitura viene fatta a mano. Naturalmente, al posto della pentola di alluminio, che ormai è difficile da trovare in cucina, si può utilizzare una vaschetta di tale metallo o porre un foglio di alluminio sul fondo del recipiente smaltato o di vetro. I più raffinati ed i più attrezzati, per aumentare gli effetti galvanici, sostituiscono l'alluminio col magnesio. Ma sempre di corrosione per contatto galvanico si tratta.

I quattro fattori principali

Scopo di questa nota è quello di illustrare i fattori principali che regolano la corrosione per contatto galvanico e, nello stesso tempo, di evidenziare il ruolo che i materiali inossidabili - inox in testa - giocano relativamente a tale tipo di corrosione in tutte le loro possibili applicazioni: non tanto perché subiscono l'attacco, quanto perché lo possono provocare sui materiali cui vengono collegati.

Questi fattori sono quattro: la differenza di nobiltà fra i materiali accoppiati; le proprietà catalitiche del metallo più nobile nei confronti della reazione catodica, la



Schema della corrosione per contatto galvanico: l'attacco si produce sul materiale meno nobile - quello più nobile rimane protetto - solo se la superficie è in presenza di un elettrolita; naturalmente, nella pila che in questo modo si forma, la corrente circola dall'anodo al catodo nell'elettrolita e dal catodo all'anodo nel circuito metallico; in effetti, nella soluzione la corrente è trasportata dagli ioni, nel metallo dagli elettroni

conducibilità elettrica dell'elettrolita, il rapporto tra le aree dei due metalli accoppiati effettivamente funzionanti da anodo e da catodo. Nella prima parte della presente nota consideriamo solamente il primo di tali fattori.

C'è nobiltà e nobiltà

L'accoppiamento di due materiali dà luogo a corrosione per contatto galvanico solo se la loro *nobiltà* è diversa.

La conoscenza dei valori che questa grandezza assume per i vari materiali nelle diverse condizioni operative - cioè la conoscenza delle scale di nobiltà dei metalli - è quindi di grande importanza per sapere quali materiali nelle varie condizioni si possono o, invece, non si possono accoppiare e, comunque, per sapere quale materiale nell'accoppiamento si corrode e quale, invece, risulta protetto.

In effetti, il nome di *nobiltà* si conferisce a due grandezze diverse.

Si definisce la *nobiltà termodinamica* di un metallo il potenziale di equilibrio che assume quando è posto in una soluzione. La scala delle nobiltà termodinamiche è data dalla serie elettrochimica dei potenziali che viene detta standard quando tutte le specie che prendono parte al processo hanno concentrazione unitaria. Sono detti nobili i metalli caratterizzati da un elevato potenziale e che quindi si collocano nelle posizioni alte della scala.

Questa scala può fornire qualche indicazione, ma non basta per valutare la possibilità di insorgenza o meno di attacchi corrosivi tra due metalli accoppiati. Per ottenere ciò occorre conoscere i potenziali che i metalli assumono nell'ambiente considerato nelle condizioni in cui effettivamente si trovano, che, di fatto, non sono mai di

equilibrio. Occorre cioè conoscere la *nobiltà pratica* dei diversi metalli misurata appunto dai loro effettivi potenziali perché questi - soprattutto quando i metalli si corrodono o sono ricoperti da ossidi - possono risultare anche molto diversi da quelli di equilibrio.

Purtroppo la *nobiltà pratica*, come il relativo potenziale che la definisce, dipende dalla composizione, dalla temperatura, dalla presenza di ossigeno o di altri ossidanti, dall'agitazione e, soprattutto, dalla presenza di film di ossidi o di altri composti alla superficie dei materiali stessi. Anche in un ambiente ben definito e per uno stesso materiale questa nobiltà può variare in un intervallo ampio.

Consideriamo ad esempio il caso classico di un acciaio inossidabile austenitico - contenente ad esempio il 18 per cento di cromo e il 10 per cento di nichel e con o senza molibdeno - immerso in acqua di mare. Se l'acqua è aerata, questo acciaio, finché si trova in condizioni di passività, assume una nobiltà non lontana da quella dell'oro, ma precipita a quella del ferro appena inizia a corrodersi. D'altra parte, se l'acqua di mare contiene poco ossigeno o addirittura è deaerata - come nel fango, ad esempio, del fondo marino, o dentro una formazione petrolifera, dove l'ossigeno non c'è mai stato o è stato consumato, oppure all'interno di un dissalatore dove l'ossigeno è stato di proposito tolto o, infine, in una salamoia satura di sale dove per la salinità vicina alla saturazione la solubilità dell'ossigeno si annulla - il potenziale a cui si porta questo inossidabile scende di diverse centinaia di millivolt fino a raggiungere, pur rimanendo l'acciaio passivo, il potenziale dell'acciaio al carbonio. Pertanto, nelle condizioni di assenza di ossigeno gli accoppiamenti inox - acciaio al carbonio non provocano nessuna corrosione su quest'ultimo materiale.

D'altra parte, in condizioni in cui anche il ferro è passivo - ad esempio in soluzioni alcaline oppure nel calcestruzzo - anche il potenziale del ferro risente di tutti i fattori che fanno variare il potenziale dell'acciaio inossidabile e quindi ferro passivo e inox finiscono per avere, pressappoco, lo stesso potenziale cioè la stessa nobiltà pratica. Pertanto, anche in queste condizioni gli accoppiamenti inox - acciaio al carbonio non provocano nessuna corrosione su quest'ultimo materiale. E questa volta indipendentemente dal fatto che l'ambiente sia aerato o meno.

Ma vediamo qualche... ribaltone

I materiali possono dunque cambiare posizione nella scala delle nobiltà pratiche. Anzi, come succede nella politica, si possono avere veri e propri ribaltoni. Con qualche differenza, però, perché nel caso dei metalli questi ribaltoni avvengono solo in ben precise condizioni che uno può conoscere a priori. Vediamo qualche esempio. Lo zinco, in genere, è meno nobile del ferro e quindi nell'accoppiamento si corrode e protegge il ferro. Tuttavia per temperature superiori ai 40°C in acque che consentono la formazione di un ossido con particolari caratteristiche semiconduttrici può rendere lo zinco catodico rispetto al ferro. In questi casi l'accoppiamento zinco-ferro provoca la corrosione di quest'ultimo metallo.

Un discorso analogo si può fare per lo stagno che in generale è catodico rispetto al ferro e quindi ne stimola l'attacco. Tuttavia, a contatto con acido ossalico o altre sostanze organiche che passivano il ferro, diventa anodico per cui è lui a corrodersi proteggendo il ferro. Benedetto ribaltone, questa volta: altrimenti, non avremmo potuto utilizzare la banda stagnata per le scatole della salsa di pomodoro o dei fagioli.

I fenomeni di assestamento

Per prevedere gli effetti del loro accoppiamento, la *nobiltà pratica* dei metalli deve esser valutata dopo che si sono esauriti i fenomeni di assestamento superficiale che si producono nei primi periodi di funzionamento. E questi sono legati sia alla formazione di film di prodotti di corrosione, sia ad un attacco selettivo di qualche costituente dei materiali stessi. L'uno e l'altro di questi processi possono portare a cambiamenti radicali della composizione e quindi del comportamento elettrochimico della superficie.

Ad esempio gli ottoni, anche se adeguatamente inibiti, possono subire una dezincificazione superficiale con conseguente produzione di un leggero velo di rame. Come conseguenza il loro grado di nobiltà, negli ambienti in cui questo succede, diventa pari a quello del rame. Una cosa simile si verifica con le ghise grigie, la grafite presenta una nobiltà pratica addirittura superiore a quella degli acciai inossidabili.

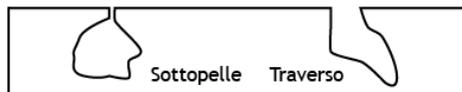
Per contro, fenomeni di turbolenza od abrasivi possono causare localmente la distruzione dei film superficiali e quindi provocare un trasferimento da condizioni passive ad attive e quindi una snobilitazione dei materiali non più ricoperti dai film. Di conseguenza effetti galvanici, assenti in condizioni di quiete, possono risultare non più trascurabili in presenza di moti turbolenti. Per questi motivi nello stesso ambiente si possono creare differenze di nobiltà pratica addirittura tra due materiali inizialmente identici.

Il pitting è forma grave di corrosione localizzata

Di tale condizione - che è nota anche con il nome di “vaiolatura” - è importante conoscere il meccanismo e al tempo stesso saper valutare la scelta dei materiali in relazione alle condizioni d'impiego

La vaiolatura, detta più frequentemente con il termine inglese *pitting*, è un tipo di corrosione localizzata e penetrante che produce cavità (*pit*) di diametro in genere inferiore a qualche millimetro ed in numero variabile da poche unità a molte centinaia per metro quadrato. In passato, in relazione alla loro forma, tali cavità venivano denominate come ulcere, crateri, caverne, camolature, punte di spillo ed altre ancora. Oggi, seguendo le indicazioni meno suggestive delle norme ASTM, si preferisce definirle estese e poco profonde (*wide and shallow*) o al contrario strette e profonde (*narrow and deep*), ellittiche (*elliptical*), trasverse (*undercut*), sottopelle (*subsurface*), verticali oppure orizzontali.

L'attacco per pitting è tipico dei materiali metallici ricoperti da film passivi, come il ferro, il rame, l'alluminio, il nichel e le loro leghe, in presenza di ambienti ossidanti e di cloruri. In questa sede si farà riferimento soprattutto al caso degli acciai inossidabili.



Rappresentazione grafica delle tipiche forme di pitting

Pericolosità della corrosione per pitting

La pericolosità dell'attacco vaiolante è dovuta al fatto che la profondità delle cavità può giungere in breve tempo ad interessare l'intero spessore della parete metallica. Per questo motivo, spesso, la corrosione per pitting causa la foratura di tubazioni o di apparecchiature con danni notevoli.

In qualche caso il pitting può avere anche conseguenze di tipo strutturale. Ad esempio, nelle costruzioni di calcestruzzo armato inquinate da cloruri può ridurre sensibilmente la sezione e quindi la capacità portante delle armature; nelle strutture tensionate o nei recipienti in pressione può innescare cricche da corrosione sotto sforzo o dar luogo a fenomeni di fragilimento da idrogeno.

A rendere ancor più pericoloso questo tipo di attacco contribuiscono anche la natura statistica del suo innesco, che conduce ad una sua localizzazione non sempre identificabile a priori, e la sua caratteristica puntiforme per cui la sua presenza può essere facilmente mascherata da depositi di varia natura e sfuggire ad una attenta ispezione fino al momento in cui produce danni irreparabili.

Ma anche quando l'attacco è poco profondo ed è chiaramente individuabile può avere conseguenze economiche non trascurabili.

È il caso, ad esempio, degli attacchi superficiali che si verificano su degli elementi costruiti con acciai inossidabili ed utilizzati in architettura che ne compromettono l'aspetto estetico; oppure di quelli che si producono sulle parabole di alluminio e ne riducono il potere riflettente.

Il meccanismo del fenomeno

L'innesco e lo sviluppo di ogni singolo *pit* produce una circolazione di corrente tra due zone distinte della superficie del metallo: la zona dove ha luogo l'attacco che tende ad assumere la forma di una cavità (zona anodica) e quella circostante dove si ha la riduzione di ossigeno o di altre specie ossidanti presenti nell'ambiente (zona catodica).

Tale circolazione dà origine ad una serie di reazioni ed a modificazioni chimiche che contribuiscono a stimolare ulteriormente l'attacco delle zone che già si corrodono,

cioè all'interno dei *pit*, e a proteggere quelle catodiche circostanti. Questo fa sì che la corrosione per pitting si produca con velocità crescente e non tenda ad espandersi alla superficie del materiale ma a penetrare al suo interno.

In particolare, all'interno della cavità si ha un notevole aumento dell'acidità ed una crescita del tenore di cloruri che la corrente trasporta dall'ambiente esterno.

Ad esempio, nel caso degli acciai inossidabili a contatto con soluzioni neutre con pochi grammi/litro di cloruri si possono misurare concentrazioni di cloruri e anche dieci-cento volte superiori e pH prossimi a zero. Viceversa, nelle zone attorno alle cavità la riduzione catodica dell'ossigeno produce un aumento di pH che rafforza le condizioni di passività già esistenti.

I prodotti di corrosione, che tendono a separarsi al confine tra la zona anodica e quella catodica, spesso formano una specie di opercolo attorno alla zona attaccata che non impedisce la migrazione elettroforetica dei cloruri dall'esterno all'interno del *pit* ma limita notevolmente i processi diffusivi in senso opposto. In questi casi, la separazione tra l'ambiente esterno e le zone interne, che vengono dette *celle occluse*, risulta ancor più netta e stabile.

L'innescò della vaiolatura

Nella corrosione per vaiolatura si distinguono due stadi: l'innescò del *pit* ed il suo accrescimento. L'innescò ha luogo dopo un periodo di permanenza del materiale nell'ambiente aggressivo variabile da qualche settimana a diversi mesi, a seconda delle caratteristiche dell'acciaio e delle condizioni ambientali (periodo di incubazione), e si produce là dove lo strato protettivo superficiale è debole o presenta difetti (ad esempio nelle zone di saldatura che possono risultare impoverite di elementi passivanti o ricoperte da ossidi non protettivi, nelle zone incrudite dove si verificano modificazioni strutturali, in corrispondenza ad inclusioni affioranti e così via); oppure dove, a causa di aumenti locali di temperatura o di concentrazione di specie aggressive, l'ambiente risulta più corrosivo.

Le condizioni stagnanti riducono il periodo di incubazione e quindi favoriscono l'innescò, mentre l'agitazione o la turbolenza dell'ambiente lo ostacolano. Ad

esempio, tubazioni di acciaio inossidabile AISI 316 sono soggette a pitting a contatto con acqua di mare stagnante ma non vengono corrose se la velocità dell'acqua è superiore a 1,5 m/s.

Un altro aspetto importante dell'innesco è illustrato dal seguente esempio relativo alle pentole di acciaio inossidabile.

Teoricamente, l'ambiente con cui vengono a contatto, che contiene cloruri, ossigeno ed è caratterizzato da alte temperature, è in grado di innescare attacco per pitting sugli acciai austenitici AISI 304, materiale con il quale, generalmente, le pentole vengono costruite.

Di fatto, l'innesco non si verifica perché, a fronte di tempi d'incubazione dell'ordine di mesi, la durata effettiva del contatto è solo di qualche ora o, al più, di qualche giorno, dal momento che ogni volta che la pentola viene lavata il processo di innesco riparte da zero (sempre che alla superficie dell'acciaio non rimangano incrostazioni o depositi o non siano presenti difetti metallurgici o fessure).

Considerazioni analoghe valgono per spiegare perché la resistenza al pitting dei reattori discontinui (reattori *batch*), utilizzati nell'industria chimica o in quella alimentare, che sostanzialmente vengono impiegati nello stesso modo delle pentole, risulta molto maggiore di quella dei reattori continui che operano nelle medesime condizioni ambientali.

L'avanzamento del pitting

Una volta che l'attacco si è innescato, il suo avanzamento è estremamente rapido e può, ad esempio, portare alla foratura di pareti di alcuni millimetri di spessore nel giro di qualche mese. L'agitazione, benefica nel prevenire l'attacco, lo accelera, invece, una volta innescato.

Quando il pitting è penetrato profondamente nel materiale è molto difficile da bloccare. Nel caso degli acciai inossidabili il ricorso a lavaggi con soluzioni alcaline non contenenti cloruri, ad esempio a base di carbonato di sodio, può fermare l'attacco solo se la sua penetrazione è modesta, ad esempio inferiore a 0,5 mm. In caso contrario hanno efficacia solo interventi drastici, spesso praticamente

impossibili da attuare e comunque costosi, che siano in grado di eliminare meccanicamente la zona corrosa.

È evidente quindi che il pitting si batte a priori con una opportuna scelta dei materiali ed un controllo dell'ambiente che ne eviti l'insacco. Assume pertanto grande importanza pratica la conoscenza delle condizioni elettrochimiche, metallurgiche ed ambientali in cui tale attacco si verifica.

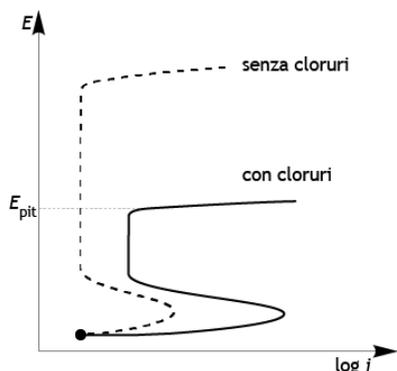
Le condizioni d'insacco

Gli acciai inossidabili subiscono attacchi per vaiolatura solo in presenza di ioni specifici. Nella grandissima maggioranza dei casi questi ioni sono costituiti da cloruri. Peraltro anche i bromuri (ma non i fluoruri e gli ioduri), gli ipocloriti, i solfuri e i tiosolfati in particolari condizioni possono causare l'attacco.

Consideriamo il caso, di gran lunga più importante, in cui l'attacco sia provocato dalla presenza di cloruri.

Questi anioni riducono l'ampiezza dell'intervallo di potenziali in cui l'acciaio inossidabile è passivo. Più precisamente abbassano il limite superiore di questo intervallo che è detto potenziale di pitting (E_{pit}).

Al di sopra di questo potenziale il film protettivo viene perforato rendendo possibile l'insacco del processo corrosivo. Pertanto l'attacco vaiolante si può produrre solo se il potenziale a cui si porta l'acciaio quando viene a contatto con la soluzione



Andamento tipico della curva caratteristica anodica di un acciaio inossidabile che mostra l'influenza della presenza dei cloruri ed individua il potenziale di pitting

aggressiva (che solitamente si indica con E_{corr}) risulta superiore al potenziale di pitting: cioè solo se $E_{\text{corr}} > E_{\text{pit}}$. Viceversa non si innesca se risulta verificata la disuguaglianza opposta: cioè se $E_{\text{corr}} < E_{\text{pit}}$.

È evidente quindi che al diminuire di E_{pit} l'intervallo di potere ossidante in cui gli acciai possono operare si riduce portandosi sui valori più bassi; mentre al diminuire di E_{corr} il gruppo di acciai in grado di resistere si allarga ai tipi meno resistenti.

Una volta che l'attacco si è innescato può avanzare anche a potenziali minori di E_{pit} . Per bloccarlo è necessario raggiungere il potenziale di protezione, indicativamente 300 mV più negativo del potenziale di pitting.

Il potenziale di corrosione

Il potenziale di corrosione E_{corr} a cui si porta un acciaio inossidabile (prima di essere, eventualmente, attaccato) dipende anzitutto dal potere ossidante della soluzione con cui è posto a contatto e quindi cresce con il tenore di ossigeno o di altre specie ossidanti eventualmente presenti (quali cloro, ioni ferrici, rameici ed altri). In acqua di mare a temperature inferiori a 32-40 °C, la presenza di attività batterica, che porta alla formazione alla superficie degli acciai inossidabili di un film costituito da sostanze biologiche, il cosiddetto biofilm, che catalizza la riduzione di ossigeno e fa aumentare E_{corr} di alcune centinaia di mV.

Naturalmente E_{corr} cresce se gli acciai vengono a contatto con materiali caratterizzati da potenziali più elevati come la grafite, oppure se scambiano corrente in senso anodico (cioè dall'acciaio all'ambiente). Viceversa diminuisce per contatto con materiali meno nobili come lo zinco, l'alluminio o l'acciaio al carbonio o per l'imposizione di una corrente dall'ambiente al materiale (come succede con la protezione catodica).

L'acqua di mare si presta bene a riassumere i concetti fin qui espressi. Quando l'acqua di mare è deareata il potenziale E_{corr} a cui si portano gli acciai inossidabili (prima di un loro eventuale attacco) vale circa -0,5 V (rispetto all'elettrodo di riferimento a calomelano, CSE); se non ha attività batterica, perché è sintetica o è stata resa sterile, circa zero V; se invece presenta questa attività, come succede per

tutte le acque di mare naturali, circa +0,4 V CSE; se contiene cloro in tenori compresi tra 0,5-1 ppm, perché è stata trattata per eliminare la sua carica biologica, come comunemente si fa nell'industria petrolifera, può raggiungere addirittura +0,6 V. Se poi nell'acqua di mare l'acciaio inossidabile è accoppiato con ferro, E_{corr} scende al di sotto di -0,4 V; se è accoppiato con zinco o alluminio anche al di sotto di -1 V. Naturalmente valori altrettanto negativi si possono ottenere quando si impone all'acciaio, con un generatore esterno, una corrente in senso catodico indipendentemente dal fatto che l'acqua sia naturale oppure deareata, sterile o clorata.

Il potenziale di pitting

Il potenziale di pitting E_{pit} dipende sia dalla composizione e dalla struttura dell'acciaio inossidabile sia dalla natura, composizione e temperatura dell'ambiente in cui il metallo si trova. Per quanto riguarda la composizione dell'acciaio cresce con il tenore di cromo, molibdeno, azoto e tungsteno e diminuisce con il tenore di zolfo e di manganese. Per quanto riguarda l'ambiente E_{pit} diminuisce al crescere del tenore dei cloruri, dell'acidità e della temperatura. Alcuni ioni, come gli acetati, i solfati o i perclorati, contrastano quest'influenza negativa dei cloruri; altri, come i solfuri e tiosolfati, la favoriscono.

Temperatura critica e tenore di cloruri critico

Per confrontare il comportamento di diversi materiali in determinate condizioni ambientali o quello di un materiale al loro variare, vengono spesso usate, oltre al potenziale di pitting, anche la temperatura critica ed il tenore di cloruri critico; tali grandezze esprimono le condizioni estreme di temperatura e, rispettivamente, di contenuto di cloruri a cui ogni materiale può resistere senza subire attacco (naturalmente fissate le altre condizioni ambientali e di potenziale).

Per dare qualche esempio di temperatura critica consideriamo gli acciai in una soluzione al 6 per cento di cloruro ferrico (spesso utilizzata come soluzione di prova per effettuare confronti tra il comportamento dei diversi acciai). In questo ambiente la temperatura critica è pari rispettivamente a 0 e 20 °C per l' AISI 304 e per

l'AISI 316, 75 °C per il superaustenitico 254 SMO (acciaio con elevato contenuto di cromo e molibdeno) e 100 °C per l'ancor più resistente 654 SMO. Questo significa che i diversi tipi di acciaio elencati non vengono corrosi in soluzione di cloruro ferrico al 6 per cento al di sotto delle temperature indicate.

Per dare invece qualche valore del tenore di cloruri critico consideriamo il caso del calcestruzzo esposto all'atmosfera ed inquinato da questi anioni. In questo ambiente il tenore critico vale: circa 0,5 per cento (in peso rispetto al cemento) per l'acciaio al carbonio; circa 1,5 per cento per le armature zincate; circa 2 per cento per gli inox ferritici tipo AISI 430; circa 5 per cento per l'inox AISI 304; e circa 8 per cento per l'inox AISI 316 (ma questi ultimi due valori scendono al 3,5 per cento se gli acciai vengono saldati senza aver cura di rimuovere al termine dell'operazione gli ossidi formati nella zona termicamente alterata). Gli ultimi dati indicano che le armature di acciaio inossidabile austenitico AISI 304 e 316 non sono soggette a pitting neppure quando il calcestruzzo si trova nelle peggiori condizioni di inquinamento da cloruri che si incontrano in pratica.

L'indice di resistenza al pitting

Per valutare in modo semplice la resistenza al pitting degli acciai si ricorre spesso al cosiddetto numero di resistenza al pitting o indice di pitting (*PREN = Pitting Resistance Equivalent Number*) che cresce al crescere della resistenza al pitting ed è così definito: $PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + x \cdot \%N$ dove x vale zero per gli acciai ferritici, 16 per quelli austenitici e 30 per gli austenoferritici.

L'indice di pitting tiene conto solo dell'influenza della composizione dell'acciaio (e solo limitatamente ai principali elementi) ma non della sua struttura cristallina e delle sue condizioni superficiali o della presenza di inclusioni.

Ad esempio l'impiego di acciai con *PREN* pari o inferiori a 18 (e tra questi il tipo AISI 304) è sconsigliabile anche in presenza di tenori bassissimi di cloruri, a meno che non si verificano condizioni particolari di funzionamento discontinuo, assenza di ossigeno ed altri ossidanti o effetti di protezione catodica per contatto galvanico

o per correnti imposte; oppure, nel caso che l'acciaio operi a pH elevati come nel calcestruzzo che ha pH 13.

Gli acciai con *PREN* almeno pari a 26, e tra questi il tipo AISI 316, possono essere utilizzati a contatto con acque salmastre con tenori di cloruri non superiori a qualche grammo/litro, purché non siano acide e la loro temperatura non superi i 20 °C. Questi acciai non sono soggetti a pitting in atmosfera marina, in soluzione fisiologica e quindi nel corpo umano. L'acqua di mare può produrre pitting su questi materiali anche a temperature tipiche dei mari freddi. Peraltro, gli acciai di questo gruppo protetti catodicamente mediante accoppiamenti galvanici con acciaio al carbonio oppure con anodi di zinco o di alluminio vengono comunemente usati in questo ambiente.

Gli acciai con *PREN* superiori a 40 non subiscono attacchi per pitting in acqua di mare sempre che non siano accoppiati con materiali carboniosi, non vengano polarizzati anodicamente e che l'acqua non abbia subito trattamenti di clorazione. In quest'ultimo caso, per eliminare la possibilità che si produca corrosione per pitting è necessario impiegare acciai con *PREN* superiori a 50 (come gli acciai superaustenitici o superduplex: tipo 6 molibdeno come il 254 SMO o tipo 7 molibdeno come il 654 SMO).

Corre l'obbligo di far presente che quando si deve effettuare la scelta del materiale vanno prese in considerazione tutte le forme di corrosione localizzata e non solamente, come qui si è fatto, il pitting. In particolare si ricorda che la corrosione in fessura, che presenta un meccanismo simile a quello del pitting, può insorgere anche in condizioni meno drastiche di quelle che provocano l'attacco per vaiolatura.

Differenti situazioni di corrosione sotto sforzo

Per ora limitiamoci a dare uno sguardo d'insieme al fenomeno che, a seguito della combinazione di diversi elementi, può costituire l'origine di collassi strutturali anche assai gravi.

L'azione simultanea di particolari ambienti di per sé poco aggressivi, o addirittura completamente non aggressivi, e di uno stato di sollecitazione di trazione, caratterizzato da sforzi di valore inferiore a quelli necessari per portare a rottura puramente meccanica, su certi materiali dà luogo a formazione di cricche che, penetrando al loro interno, ne possono causare il cedimento. Tale fenomeno è chiamato *corrosione sotto sforzo* (*stress corrosion cracking*) e rientra, assieme alla corrosione a fatica ed all'infragilimento da idrogeno, nel capitolo del cedimento assistito dall'ambiente o del cedimento ambientale e che la letteratura anglosassone chiama *environmental induced cracking* o *environment sensitive cracking*.

Soprattutto nel passato, al fenomeno sono stati dati nomi particolari, a seconda delle condizioni e dei materiali su cui si produceva: infragilimento caustico degli acciai al carbonio, cedimento stagionale degli ottoni, *cracking* da nitrati, *cracking* da idrogeno, infragilimento da metalli liquidi ed altri ancora.



Cedimento stagionale di una caffettiera di ottone stagnato mantenuta in atmosfera umida e satura di ammoniaca; gli sforzi che hanno provocato l'attacco, di origine interna, derivano dal fatto che il recipiente, dopo l'imbutitura, non ha subito alcun trattamento di distensione. Il nome *season cracking* fu dato al fenomeno alla fine del secolo scorso dai militari britannici di stanza in India perché l'attacco si manifestava prevalentemente durante la stagione delle piogge; l'azione congiunta dell'ambiente umido, dei sali di ammonio presenti nella polvere da sparo e degli sforzi interni residui della lavorazione provocava l'attacco; tale tipo di cedimento si verificò anche nel corso della seconda guerra mondiale.

Una forma di attacco molto pericoloso

Il fatto che i cedimenti provocati dalla corrosione sotto sforzo si manifestino spesso senza alcun preavviso rende questa forma di attacco estremamente pericolosa. Sono riportati in letteratura molti casi di collasso di strutture o comunque con danni molto gravi. Tra i molti, a titolo di esempio, ricordiamo, per l'acciaio al carbonio lo scoppio di caldaie e di apparecchiature chimiche di metanodotti in ambienti nitrici, caustici o a contatto con terreni particolari; per gli acciai ferritici ad alto limite di snervamento, il cedimento di ganci di sostegno, di funi, di armature o di barre a contatto con ambienti acquosi; dei *tubing* nei pozzi petroliferi *sour*; per quanto riguarda gli acciai inossidabili, la messa fuori uso di apparecchiature chimiche o petrolchimiche in soluzioni contenenti cloruri o in ambienti caustici; di reattori nucleari della filiera *PWR* a contatto per l'azione dell'acqua a 280 °C; per le leghe di rame o per quelle di alluminio, la rottura di parti a contatto rispettivamente con ambienti ammoniacali o con soluzioni cloridriche; e si potrebbe continuare a lungo.

In ogni caso l'attacco si produce solo per specifiche combinazioni materiale metallico/ambiente. Ad esempio, gli acciai inossidabili austenitici subiscono attacchi da corrosione sotto sforzo in ambiente cloridrico o caustico, ma non in ambiente ammoniacale o nitrico; gli acciai al carbonio in ambiente nitrico o caustico ma non in quello cloridrico o ammoniacale; le leghe di rame in ambiente ammoniacale, ma non in quello cloridrico.

Purtroppo, per certi materiali metallici, ad esempio per gli acciai ad alta resistenza, la specie chimica che può causare la corrosione sotto sforzo è l'acqua *pura*. È ovvio che in questo caso la specificità dell'ambiente non è di grande significato pratico.

I materiali metallici sono soggetti a corrosione sotto sforzo non solo in ambiente acquoso, ma anche in soluzioni organiche, in sali fusi, in metalli liquidi, in atmosfere gassose o sotto crosta salina. Ad esempio, il titanio può *crivellare* in metanolo, sotto crosta di cloruro di sodio a caldo o in atmosfera di ipoazotide.

D'altra parte, anche i materiali non metallici sono soggetti a forme di cedimento ambientale. In particolare, molti polimeri, tra i quali ad esempio il polietilene o le

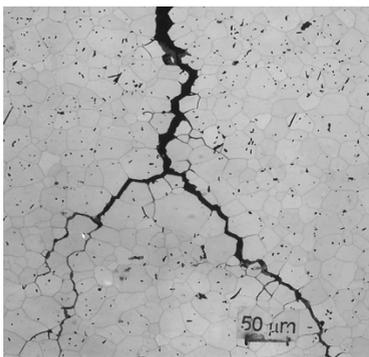
gomme naturali e sintetiche, si fessurano sotto l'azione combinata di sforzi meccanici e di ambienti in cui non sono solubili.

La morfologia e le condizioni di insorgenza

La rottura causata dalla corrosione sotto sforzo si manifesta spesso senza che si producano apprezzabili deformazioni plastiche nel metallo creando, ad una prima osservazione, l'impressione errata che il materiale che ha ceduto sia intrinsecamente fragile mentre possiede normali caratteristiche di duttilità.

Le cricche si producono in direzione perpendicolare a quella della sollecitazione di trazione massima.

A seconda del materiale metallico e dell'ambiente, dell'entità e della distribuzione degli sforzi, le cricche sono prevalentemente intercristalline o transcristalline e risultano più o meno ramificate. Ad esempio, gli acciai inossidabili austenitici in ambienti contenenti cloruri danno cricche transcristalline ramificate con il tipico aspetto a delta di fiume; mentre in ambiente caustico cricche intergranulari in genere non ramificate. Peraltro, pur presentando i vari accoppiamenti metallo-ambiente un andamento delle cricche prevalentemente intergranulare o invece transgranulare, si può verificare il passaggio da un tipo di frattura all'altro per variazione del livello degli sforzi applicati, delle condizioni strutturali del materiale metallico, della composizione chimica dell'ambiente, della temperatura o della stessa modalità di effettuazione delle prove.



Corrosione sotto sforzo di tipo intergranulare di un provino piegato ad "U" di acciaio inossidabile ferritico (21 Cr - 3 Mo) tenuto per 500 ore in una soluzione di NaOH (200 g/l) e di NaCl (10g/l) a 280 °C

L'innesco delle cricche

Nel processo che porta alla corrosione sotto sforzo possono essere individuati due stadi: un primo stadio di incubazione o di innesco delle cricche ed un secondo stadio di propagazione delle stesse, eventualmente fino al raggiungimento di condizioni in cui si ha la rottura meccanica di schianto del materiale.

L'ambiente può risultare *di per sé* in grado di nucleare fenomeni di corrosione sotto sforzo. In questo caso l'innesco delle cricche può aver luogo sulla superficie del materiale esente da irregolarità di forma o da difetti macroscopici a partire da imperfezioni o lacune del film protettivo che si riscontrano soprattutto in corrispondenza a difetti di origine metallurgica, in particolare ad inclusioni affioranti, oppure in corrispondenza a zone di tensionamento dell'ossido dovute all'affioramento di bande di scorrimento o, ancora, in corrispondenza dei bordi di grano o all'interfaccia tra fasi diverse; insomma, là dove il materiale mostra una maggior intrinseca suscettibilità all'attacco corrosivo.

Ovviamente, la presenza alla superficie del materiale di concentratori di tensione macroscopici, come intagli, raccordi, fori, chiavette, o la presenza di difetti, come ripiegature o difetti di saldatura, favorisce l'innesco dell'attacco.

Il tempo di incubazione dipende dalla composizione chimica del materiale e dell'ambiente aggressivo e quindi da: concentrazione salina, pH, tenore di ossigeno e di altre specie ossidanti, dal potenziale, dalla temperatura oltre che dall'entità delle sollecitazioni applicate e dalle sue variazioni nel tempo.

In pratica, al variare dell'accoppiamento materiale metallico/ambiente aggressivo esso può variare da pochi minuti a parecchi anni. Ad esempio, gli acciai inossidabili austenitici in cloruro di magnesio bollente mostrano segni di cricche già dopo poche ore di immersione. Al contrario, le superleghe di nichel utilizzate nella filiera PWR dei reattori nucleari a contatto con acqua ad alta temperatura (280 °C) mostrano, in molti casi, tempi di innesco dell'ordine di parecchi anni.

In genere anche per un ben definito accoppiamento le misure del tempo di incubazione risultano comunque caratterizzate da un elevato grado di dispersione legato alla fluttuazione di tutti i fattori sopraelencati, che non è trascurabile neppure

nelle più controllate prove di laboratorio e quindi, tanto meno, nelle condizioni di esercizio.

L'aggressività cresce con altre forme di corrosione

A volte l'ambiente *di per sé* non è in grado di promuovere fenomeni di corrosione sotto sforzo, ma lo diviene solo in seguito ad un aumento locale di aggressività, come quello che si verifica all'interno di attacchi localizzati per pitting o interstiziali.

Come è noto, tali forme di corrosione creano, all'interno delle zone corrose, le cosiddette *celle occluse* che sono caratterizzate da un ambiente completamente diverso rispetto a quello esterno, per presenza di anioni e di ioni idrogeno in concentrazioni molto più elevate, per assenza di ossigeno e quindi per potenziali inferiori.

Trova così spiegazione il fatto che l'innescò delle cricche spesso ha luogo in corrispondenza delle zone dove la corrosione interstiziale è favorita, cioè in corrispondenza a situazioni locali di esposizione schermata od occlusa, quali quelle indotte da depositi, da incrostazioni, da ripiegature superficiali, da difetti di saldatura, da giochi capillari tra inclusioni e matrice, piastra e piastra, piastra e tubo, tubo e diaframma, da guarnizioni, da schermi isolanti, da giunti, da supporti, da distanziatori e da altro ancora.

Anche in questi casi il tempo di innescò è in funzione dei parametri metallurgici, meccanici, elettrochimici ed ambientali sopraelencati per l'innescò delle cricche nel caso generale. Ma in più, dipende anche dai fattori che provocano aumenti di aggressività locali che sono legati alla geometria dell'interstizio, alle condizioni di agitazione dell'ambiente o alla sua tendenza a dare depositi o a mantenerli in sospensione.

L'avanzamento delle cricche

Una volta che la cricca si è innescata, la sua propagazione ha luogo per azione combinata dell'ambiente corrosivo e degli sforzi applicati e la sua velocità di avanzamento dipende dalle caratteristiche dell'ambiente, dal materiale metallico e dallo stato di sollecitazione.

In generale, essa assume valori compresi tra 10^{-11} e 10^{-6} m/s cioè può passare da valori di penetrazione al limite dell'apprezzabilità a valori elevatissimi. Ad esempio, nella parte medio alta di questo intervallo, cioè con valori di velocità di propagazione delle cricche nettamente superiori al mm/anno, si posizionano gli acciai inossidabili austenitici a contatto con soluzioni cloridriche acide; le leghe di rame in soluzioni ammoniacali o gli acciai al carbonio in ambiente di nitrati. Nella parte medio bassa dell'intervallo, cioè con velocità dell'ordine delle decine di micron/anno si colloca invece la superlega di nichel (lega 600) utilizzata negli impianti nucleari della filiera PWR a contatto con acqua a 280°C.



Corrosione sotto sforzo nell'impugnatura di un pennello da barba costituita da una lega zinco-alluminio; l'avanzamento della cricca è stato seguito per quattro anni, ogni mattina, dall'autore; lo stato di sforzo era indotto nella parte metallica dal rigonfiamento del nucleo centrale di legno; questo caso evidenzia bene uno degli aspetti più subdoli della corrosione sotto sforzo, cioè quello di potersi produrre per alcuni materiali - tipico esempio sono le leghe dei metalli leggeri contenenti particolari impurezze in tenori eccessivi o soggette a trattamenti termici errati - anche in ambienti apparentemente poco aggressivi o del tutto innocui

Museo di Corrosione @PoliLaPP

Cedimenti strutturali e corrosione delle armature

La corrosione delle armature è stata spesso causa o concausa di cedimenti strutturali in opere in calcestruzzo armato (c.a.) e calcestruzzo armato precompresso precompresso (c.a.p.). Nella quasi totalità dei casi il fenomeno è stato reso possibile dalla cattiva qualità del materiale cementizio, da copriferri inadeguati o addirittura localmente mancanti, da dettagli costruttivi fantasiosi, da mancanza di manutenzione e quindi, in definitiva, da errori o da negligenze commessi in sede di progetto, di costruzione o di gestione della struttura oppure nel confezionamento, messa in opera o maturazione del calcestruzzo. Situazioni di questo tipo si riscontrano soprattutto negli edifici costruiti nel periodo che va dal 1950 al 1975 quando nessuno si poneva il problema della durabilità delle opere che si andavano costruendo e non era raro l'impiego di calcestruzzi inadeguati “non solo in assoluto ma soprattutto in relazione alla consuetudine - allora assai diffusa – di identificare nelle ridotte dimensioni delle sezioni dei pilastri una ragione di economia per il costruttore ed una prova di abilità del progettista.”

Purtroppo non mancano gravi situazioni corrosive anche su opere terminate dopo il 1975. Ad esempio nel porto industriale di Manfredonia, collaudato nel 1979, la corrosione sta interessando pesantemente non solo l'armatura più esterna, ma ha già portato a rottura diversi cavi di precompressione; oppure nelle palazzine a Molfetta, consegnate ai proprietari nella seconda metà degli anni novanta (sic!), gli attacchi di corrosione sono ormai di entità tale da richiederne lo sgombero (in parte già avvenuto). *(Questa memoria è stata pubblicata per la prima volta nel 2003.)*

Va detto che anche le costruzioni in c.a. e c.a.p. perfettamente progettate e costruite non sono eterne come in genere si riteneva fino agli anni '70: la loro vita è limitata proprio dalla corrosione delle armature. Peraltro se l'ambiente non contiene cloruri non ci sono difficoltà a progettare strutture con vite di servizio fino 75-100 anni e forse anche più, almeno in climi temperati. Nel caso invece di presenza di questi ioni, come succede alle strutture marine o ai ponti su cui si utilizzano sali antigelo, si è in



Porto di Manfredonia: corrosione generalizzata delle armature e rottura per SCC delle armature ad alta resistenza

grado di evitare attacchi corrosivi nelle parte più sollecitate solo per trenta o al più quarant'anni. Per assicurare vite di servizio più lunghe è necessario ricorrere a speciali protezioni aggiuntive (armature resistenti a corrosione, prevenzione catodica, rivestimenti, inibitori e altro ancora).

Per inquadrare il problema dei cedimenti strutturali provocati dalla corrosione è necessario premettere alcune considerazioni generali sui fenomeni corrosivi nel calcestruzzo in relazione ai quali, dagli anni '90 del secolo scorso, è stato raggiunto un buon livello di comprensione.

La corrosione nelle opere in c.a. e in c.a.p.

In soluzioni alcaline con $\text{pH} > 11,5$ e in assenza di cloruri, il ferro si ricopre di un sottilissimo film protettivo di ossido di qualche nanometro di spessore. In queste condizioni, che sono dette di passività, il processo corrosivo non avviene. Nei confronti delle armature il calcestruzzo si comporta come una soluzione alcalina e quindi le protegge perfettamente. Purtroppo, nel tempo, il calcestruzzo può perdere questa sua caratteristica e il film protettivo viene distrutto. Questo succede anzitutto a causa della carbonatazione, cioè della reazione di neutralizzazione della soluzione presente nei pori capillari del calcestruzzo ad opera dell'anidride carbonica atmosferica; e, in secondo luogo, in seguito alla penetrazione dei cloruri, in genere provenienti da sali disgelanti o dall'acqua di mare. La conseguente distruzione del film protettivo, che nel primo caso avviene su tutta la superficie delle armature raggiunta dalla carbonatazione mentre nel secondo si produce solo localmente, è dunque la preconditione perché la corrosione possa avvenire. Perché poi la

corrosione si produca effettivamente è necessaria anche la presenza di acqua e di ossigeno.

Nella vita delle strutture in calcestruzzo armato si possono quindi individuare due fasi nettamente distinte: una prima di innesco della corrosione, in cui si producono i fenomeni che portano alla distruzione del film protettivo; e una seconda di propagazione dell'attacco che inizia nel momento in cui il film viene distrutto e termina una volta che la corrosione ha portato a danni non più accettabili. Il tempo di innesco dipende soprattutto dalle caratteristiche del calcestruzzo e dallo spessore di copriferro; il periodo di propagazione dalla velocità di corrosione a sua volta legata all'umidità del calcestruzzo e alla presenza o meno di cloruri.

La carbonatazione. La penetrazione della carbonatazione segue una legge parabolica del tipo: $s = k \sqrt{t}$ dove: s è lo spessore dello strato carbonatato, t il tempo. k è un coefficiente che dipende dalle caratteristiche del calcestruzzo e da fattori ambientali. La corrosione da carbonatazione avviene con velocità elevate in ambienti caratterizzati da elevata umidità relativa o alternanza di bagnamento e asciugamento. Se nel calcestruzzo carbonatato sono presenti cloruri, anche in tenori molto inferiori a quelli necessari per innescare la corrosione nel calcestruzzo alcalino, le cose cambiano. In questo caso la corrosione procede anche all'interno di edifici.

La corrosione da cloruri. I cloruri possono provocare la corrosione delle armature quando la loro concentrazione supera una certa soglia. In pratica il rischio di corrosione è basso per un contenuto di cloruri alla superficie delle armature inferiore a 0,4% (in massa rispetto al contenuto di cemento) ed elevato per tenori superiori a 1%. Nella maggioranza dei casi i cloruri provengono dall'esterno. Il periodo di innesco della corrosione - dato dal tempo necessario perché i cloruri diffondano attraverso il copriferro e si accumulino alla superficie delle armature fino a raggiungere il valore critico - dipende quindi dalla concentrazione superficiale dei cloruri, dalle caratteristiche del calcestruzzo e dallo spessore di copriferro.

L'attacco dei cloruri è localizzato e penetrante e, potendo raggiungere velocità anche di parecchie centinaia di $\mu\text{m}/\text{anno}$, è in grado di portare in pochi anni a riduzioni

inaccettabili della sezione delle armature. Per contrastarlo si deve quindi agire soprattutto sul tempo di innesco, utilizzando calcestruzzi di bassa porosità e permeabilità ai cloruri e spessori di copriferro sufficientemente elevati.

L'infragilimento da idrogeno. I metalli sotto specifiche condizioni metallurgiche, ambientali e di carico possono essere soggetti a fenomeni corrosivi che provocano cricche nel materiale, noti con il nome di corrosione sotto sforzo (*Stress Corrosion Cracking, SCC*). I fenomeni di *SCC* si producono solo in presenza di specifici accoppiamenti materiale metallico/ambiente. Purtroppo nel caso degli acciai ad alta resistenza uno degli ambienti che può provocare l'infragilimento è l'acqua, quella piovana in particolare, se rimane a lungo a contatto con l'acciaio all'interno di zone costrette, spazi chiusi, guaine non iniettate o malamente iniettate.

Nel calcestruzzo il meccanismo tipico di *SCC* è quello di infragilimento da idrogeno. Questo non si verifica se le armature sono ricoperte da calcestruzzo alcalino e senza cloruri. Si può verificare invece in presenza di difetti o di lacune nel calcestruzzo o laddove la carbonatazione o i cloruri hanno distrutto le condizioni di passività. Se la quantità di idrogeno e le sollecitazioni di trazione sono sufficientemente elevate, e il materiale è suscettibile all'infragilimento da idrogeno, in queste zone si formano cricche che avanzano finché non si perviene alla rottura di schianto del materiale.

Il numero dei cedimenti di strutture in c.a.p. dovuti all'infragilimento di idrogeno, rapportato con il numero delle applicazioni degli acciai ad alta resistenza, rimane molto basso e col passare degli anni lo diviene sempre più perché i materiali più suscettibili non sono più in produzione. Ciononostante ancora negli anni '90 si sono avuti diversi collassi strutturali di questo tipo soprattutto in Germania.

Le conseguenze strutturali della corrosione

La corrosione delle armature porta ad una progressiva riduzione dei margini di sicurezza su cui si fonda la progettazione strutturale. Infatti, anzitutto causa la riduzione della sezione resistente delle armature con conseguente diminuzione della loro capacità di sopportare i carichi statici o dinamici. In particolare la corrosione delle staffe, che sono le prime ad essere raggiunte dall'azione depassivante della

carbonatazione o dei cloruri, può comprometterne la capacità di confinamento e, quindi, instabilizzare le armature principali. La corrosione genera ossidi che occupano un volume molto maggiore rispetto a quello del ferro da cui provengono e che possono quindi causare fessure nel copriferro fino anche a provocarne l'espulsione o la delaminazione con riduzione della sezione resistente del calcestruzzo. Infine, in particolari condizioni, può produrre idrogeno atomico che può innescare su acciai suscettibili di infragilimento da idrogeno rotture fragili.

Consideriamo ora gli aspetti corrosionistici di alcuni cedimenti strutturali al fine di mettere in evidenza il preoccupante livello di vulnerabilità che le costruzioni in c.a. o in c.a.p. possono andare acquisendo nel tempo quando sono soggette a corrosione.

Il crollo dell'edificio di Via Pagano a Palermo (1999)

Alle 19.40 dell'11 marzo 1999, in via Pagano a Palermo, crollò un edificio di sei piani edificato nel 1969. A partire dalle 19.00 risultarono evidenti i segnali di cedimento (frantumazione dei vetri, fessurazioni delle pareti, rumori, rottura dei telai delle porte) per cui tutti gli inquilini si misero in salvo, tranne due pensionati abitanti nei piani alti del palazzo, che non riuscirono ad abbattere la porta blindata rimasta incastrata, e un vigile del fuoco che cercava di salvarli.

Ad una prima ispezione visiva delle macerie si notò una notevole ossidazione delle superficie delle armature per cui la commissione tecnica nominata dalla Procura venne allargata anche a esperti di corrosione e di materiali. Le indagini condotte consentirono di appurare che il crollo era stato innescato dal cedimento di uno o più pilastri dello scantinato che risultarono: sottodimensionati, costruiti con calcestruzzo di qualità scadente, fortemente indeboliti dalla corrosione, e alcuni soggetti anche a tardive opere di manutenzione straordinaria proprio per cercare di porre rimedio ai guasti provocati dalla corrosione peraltro evidenti da un decennio. (La richiesta di lavori di manutenzione straordinaria su parti dello scantinato in condizioni precarie era all'ordine del giorno dell'Assemblea condominiale già dal 1991; ma la litigiosità dell'assemblea, sfociata in una serie di ricorsi legali, ne impedì l'esecuzione in tempo



Crollo di via Pagano a Palermo: pilastro dello scantinato vicino a quelli che hanno originato il crollo

utile). Indagini geognostiche esclusero invece qualsiasi correlazione tra il crollo dell'edificio e il substrato di fondazione.

Le analisi del calcestruzzo dei pilastri del seminterrato indicarono che per il confezionamento del calcestruzzo erano stati utilizzati ridotti contenuti di cemento e elevati rapporti acqua-cemento e quindi si era ottenuto un materiale molto poroso, poco resistente e poco durevole. Nel calcestruzzo si rilevò anche la presenza di cloruri che si ritrovarono distribuiti in tutta la massa cementizia. Questo significa che erano stati immessi nell'impasto al momento della costruzione (probabilmente attraverso la sabbia prelevata in vicinanza del mare e non lavata). Il loro tenore era relativamente modesto e in genere inferiore alla soglia critica per innescare i fenomeni corrosivi nel calcestruzzo alcalino, ma sufficienti per far avvenire la corrosione nel calcestruzzo carbonatato dello scantinato del palazzo. Il copriferro risultò di spessore adeguato.

Analisi relative alla corrosione. Il copriferro di molti pilastri dello scantinato risultò fessurato e in ampie zone, soprattutto nella parte bassa, delaminato. La carbonatazione era penetrata all'interno del calcestruzzo fino a una profondità variabile ma comunque ben oltre le staffe e le armature principali. Sulle armature si riscontrò soprattutto nella loro parte più bassa un diffuso attacco corrosivo di tipo

uniforme, tipico della corrosione da carbonatazione con riduzione del diametro delle barre di armatura principali; un assottigliamento delle staffe con conseguente riduzione della sezione trasversale; la presenza di strati di prodotti di corrosione di diversi millimetri nelle zone più corrose delle armature; la riduzione tra il 25 e il 30% della sezione resistente di alcuni pilastri a causa del distacco del copriferro.

Al di fuori delle zone che avevano innescato il collasso, si osservarono anche sporadici attacchi localizzati tipo pitting prodotti dalla presenza di cloruri - il cui tenore in quei punti evidentemente superava il tenore critico - con riduzioni della sezione di alcune armature in qualche caso fino al 50%.

Alcune valutazioni. Lo sviluppo temporale dei fenomeni corrosivi nei pilastri dello scantinato venne ricostruito. La carbonatazione aveva raggiunto le armature principali dopo circa 11 anni, e pertanto la corrosione sulle armature era iniziata presumibilmente nel 1980. La velocità di corrosione fu stimata di almeno 25 $\mu\text{m}/\text{anno}$, valori questi notevolmente più elevati di quelli che si riscontrano in genere all'interno degli edifici, dovuti all'azione dei cloruri presenti nel calcestruzzo carbonatato. Si poté quindi dedurre che la totale perdita di aderenza armatura-calcestruzzo e la formazione nel calcestruzzo attorno alle armature delle prime microcricche si erano verificate dopo circa 8 anni, cioè nel 1988. In modo analogo nel caso delle staffe si ottenne un tempo di innesco di circa 8 anni; quindi si poté desumere che la loro corrosione era iniziata addirittura nel 1976.

Il crollo del ponte di Ponte di Santo Stefano presso Taormina (1999).

Nella notte del 23 marzo 1999, meno di due settimane dopo il collasso della palazzina di via Pagano a Palermo, vicino a Taormina dove la statale 114 corre a circa 50 metri dal mare, crollò il ponte di Santo Stefano: senza alcun avviso premonitore, senza che il ponte fosse stato in alcun modo sovraccaricato, anzi senza che alcun automezzo venisse coinvolto e quindi, fortunatamente, senza vittime. Anche per questo la stampa nazionale non ne diede praticamente notizia. Il ponte era una struttura postcompressa ottenuta unendo conci prefabbricati in opera. La postcompressione era stata applicata nell'ultima fase della costruzione introducendo

tiranti d'acciaio ad elevata resistenza in condotti di 40 mm di diametro ottenuti per perforazione dei conci. L'opera, progettata da Morandi, era stata costruita nel 1954. Era costituita da quattro campate con luci di 18,50 m, per una lunghezza complessiva di 78 m e una larghezza di 12,50 m. Per la sua particolare ubicazione il lato est del ponte era spesso soggetto a forti venti spiranti dal mare verso terra.

Dalle prime investigazioni fu subito evidente che almeno parte dei condotti in cui erano alloggiati i trefoli in acciaio costituiti da fili di 5 mm di diametro di acciaio ad alta resistenza non erano stati correttamente iniettati con boiaccia cementizia, anzi in alcuni tratti il riempimento mancava del tutto. Ciononostante i trefoli presentavano modesti segni di corrosione tranne in alcune zone dal lato mare, dove il copriferro raggiungeva i valori minimi, risultava contaminato da cloruri e presentava fessurazioni longitudinali; e in corrispondenza ai giunti tra i conci precompressi. In queste zone l'attacco aveva ridotto drasticamente la sezione resistente del trefolo fino anche, in alcuni punti, a distruggerlo completamente.

Il calcestruzzo del copriferro nella zona dei tiranti risultò di buona qualità ma di spessore disuniforme tanto da non superare in alcuni punti il centimetro di spessore. La disuniformità era causata dal fatto che gli alloggiamenti dei tiranti per la postcompressione non risultavano correttamente allineati.

Le analisi di laboratorio consentirono di escludere la presenza di cricche nelle armature e quindi anche l'ipotesi di corrosione sotto sforzo per infragilimento da idrogeno che, per gli acciai ad alta resistenza, va presa a priori in considerazione.

Dalle analisi precedenti risultò che le cause che avevano portato al crollo erano da ricercare in errori soprattutto nella fase di costruzione dell'opera, intollerabili in una struttura progettata per operare in vicinanza del mare, quali: condotti non allineati con conseguenti copriferri localmente ridotti; parziale e, in alcuni tratti, totale assenza di riempimento; non corretta sigillatura dei giunti; inesistenza di manutenzione e di controlli.

Alcune considerazioni. Il crollo del ponte di S. Stefano dà l'occasione per alcune considerazioni. La prima riguarda la maggior vulnerabilità dei ponti precompressi a conci, a causa delle difficoltà che si incontrano nel mantenere nel tempo i tiranti in

condizioni di completa protezione nella zona dei giunti tra i vari conci e in corrispondenza agli ancoraggi. Addirittura soprattutto in seguito al crollo di Ynys-y-Gwas del 1985 e ad altre situazioni critiche prodottesi su altri ponti sempre a causa alla corrosione da cloruri dei tiranti nella zona dei giunti, il Ministero dei trasporti del Regno Unito nel 1992 proibì nuove costruzioni di questo tipo. Il bando venne abrogato nel 1996 per le strutture a conci gettate in luogo ma è ancora operante per quelle a conci prefabbricati. Queste restrizioni non furono e non sono invece ritenute necessarie nelle altre nazioni. (Peraltro da qualche anno la costruzione dei ponti di questo tipo è stata vietata dalla *Japan Highway Public Corporation*, l'ente che controlla la maggioranza delle autostrade giapponesi).

I progettisti e i costruttori riuniti in un Congresso sulla durabilità dei tiranti delle strutture post-comprese tenutosi a fine degli anni '90 in Belgio hanno sostenuto, sulla base dell'esperienza degli ultimi 50 anni, l'affidabilità di queste strutture se correttamente progettate e costruite. Il problema è che non sempre, in passato soprattutto, le cose sono state fatte correttamente. E purtroppo non esistono ancora tecniche di monitoraggio o di ispezione in grado di valutare le condizioni dei tiranti dentro le guaine dei ponti in esercizio.

La seconda considerazione riguarda la banalità degli errori che spesso hanno causato catastrofici cedimenti strutturali indotti dalla corrosione che si sono verificati anche su altre tipologie di ponti. Ad esempio il crollo inaspettato del ponte sul fiume Schelde in Belgio, avvenuto con conseguenze drammatiche nel 1992, si è verificato a causa di un dettaglio costruttivo messo in opera pensando di rendere più elegante la struttura. A questo fine nei pilastri venne effettuato un intaglio che ha favorito il ristagno dei cloruri provenienti dalla soletta, ridotto localmente lo spessore di copriferro e quindi provocato la corrosione delle sottostanti armature ad alta resistenza e, alla fine, il crollo. È questo uno dei tipici cedimenti da corrosione che Peter Schiessl chiama SIC (Stupidity Induced Cracking o, se preferite, Stupidity Induced Corrosion). Anche da noi gli *abbellitori* di strutture non mancano. C'è ad esempio chi, forse per superare Ictino e Callicrate, si ispira nel progettare i pilastri dei ponti alle colonne scanalate del Partenone. Altri prediligono intagli trasversali.

Probabilmente costoro non sanno che laddove una scanalatura o un intaglio riduce il copriferro ad esempio del 25%, il tempo di innesco della corrosione da carbonatazione praticamente si dimezza; anzi, se la struttura è inquinata da cloruri, a dimezzarsi è addirittura la vita di servizio.

La terza considerazione riguarda le protezioni aggiuntive. Nel caso di uso massiccio di sali antigelo o nelle zone più critiche di strutture marine spesso non basta evitare gli errori per avere affidabilità sufficiente per l'intera vita di servizio prevista. A volte può risultare necessario, almeno per le parti più sollecitate, ricorrere a misure di protezione aggiuntiva le quali spesso richiedono controlli e manutenzione più ancora della struttura stessa. Alcune richiedono anche di essere attivate. Ricordo a questo proposito che alla fine degli anni '80 - inizio anni '90, su più di 120.000 m² di nuovi viadotti e ponti autostradali, soprattutto alpini, a conci prefabbricati postcompressi, ufficialmente al fine di "rendere durevoli manufatti costosi, ridurre al minimo l'onere della manutenzione ed eliminare gli elevati costi sociali derivanti dai cantieri di lavoro che ostacolano il traffico sulle carreggiate in esercizio", ma in effetti anche per ridurre la vulnerabilità dei tiranti nella zona di giunzione tra i conci, venne installata la cosiddetta prevenzione catodica, con costi tutt'altro che indifferenti. *(I criteri di applicazione di questa tecnica sono stati definiti nei primi anni '90 da Pietro Pedeferra e sono stati in seguito recepiti nelle normative internazionali. I diagrammi che illustrano questi criteri sono oggi chiamati Diagrammi Pedeferra.)*

L'aumento di affidabilità conseguito grazie a questa innovazione venne a lungo reclamizzato. Ma nella grande maggioranza dei casi gli impianti predisposti per la prevenzione, anche se pronti per entrare in funzione (allora), non vennero attivati: forse per evitare complicazioni di gestione o forse per una cultura della prevenzione tipica del mondo dell'ingegneria civile che stenta a vedere nelle costruzioni opere che negli ambienti aggressivi modificano in peggio le loro proprietà nel tempo e quindi richiedono per contrastare questo degrado e contenerlo entro limiti accettabili, competenza e cura nelle fasi di progetto e di costruzione ma anche monitoraggi e controlli in quella successiva di gestione dell'opera.

Lascio infine che il lettore tragga l'ultima considerazione, che si ricollega peraltro anche al punto precedente, una volta che avrà letto i due punti seguenti ripresi dalle conclusioni di due interventi tenuti dai delegati statunitense e canadese al convegno sulla durabilità già citato. Il primo: "Le normative sono state migliorate, ora rimane la sfida di avere maestranze qualificate e di istruirle." Il secondo: "I progettisti dovrebbero ricevere un'istruzione più approfondita sulla durabilità sia durante i corsi universitari sia successivamente nell'ambito dei corsi di istruzione permanente."

I crolli di Berlino (1980) e di Zurigo (1985)

Negli anni '80 due cedimenti strutturali causati dalla SCC impressionarono particolarmente l'opinione pubblica e il mondo degli esperti.

Il primo si verificò il 21 maggio 1980, quando, improvvisamente e senza alcun preavviso, crollò una parte della copertura della Congress Hall di Berlino. L'edificio, dono degli Stati Uniti alla città divisa dal muro, era stato costruito in calcestruzzo armato e precompresso, a partire dal 1957 e inaugurato nel 1961 dal presidente Kennedy in occasione della sua famosa visita a Berlino in piena guerra fredda. Il crollo fortunatamente avvenne di notte con l'edificio chiuso al pubblico, per questo causò *solo* una vittima. L'inchiesta appurò che il cedimento ebbe luogo in seguito alla rottura per infragilimento da idrogeno di alcuni tiranti di precompressione temprati e rinvenuti (cioè del tipo più suscettibile) nella zona di giunzione tra i pannelli precompressi che costituivano il tetto e l'anello ovale in calcestruzzo armato a cui erano ancorati. Il processo che portò alla rottura venne ricostruito nel modo seguente. Il calcestruzzo di ricoprimento delle guaine, criccato e permeabile, subì nel



Congress Hall di Berlino dopo il crollo

giro di pochi anni un rapido processo di carbonatazione. La conseguente corrosione delle guaine, in lamierino di acciaio, consentì all'acqua di penetrare al loro interno dove, malamente protetti in parte da un incompleto strato di calcestruzzo e in parte da un rivestimento bituminoso, erano alloggiati i tiranti. La conseguenza fu l'insacco in questi ultimi di cricche da SCC e la loro propagazione fino a provocare il collasso della struttura. Il fatto impressionò molto non solo per l'importanza dell'edificio, che era stato spesso additato a modello delle nuove costruzioni in precompresso, ma soprattutto perché fino a poche ore prima del crollo nell'edificio si era tenuto un affollato concerto.

Il secondo incidente avvenne a Zurigo nel 1985 e provocò il crollo del controsoffitto di duecento tonnellate in calcestruzzo armato di una piscina costruita 13 anni prima, causando 12 vittime e molti feriti. Il controsoffitto era appeso alla copertura con tiranti di acciaio inossidabile AISI 304 incrudito per aumentarne la resistenza. La causa del crollo fu identificata nella SCC dei tiranti che si era prodotta là dove questi fuoriuscivano dal calcestruzzo (se fossero stati immersi non sarebbe successo niente). L'analisi dei tiranti in prossimità della zona fratturata mostrò la presenza di molte cricche ramificate all'interno delle quali fu facile evidenziare la presenza di cloruri.

Per capire le cause di questo collasso è necessario ricordare che la piscina era riservata per tre giorni alla settimana a portatori di handicap. In questi tre giorni la temperatura dell'acqua era mantenuta a 37 °C. Per il resto della settimana veniva invece riportata a 27°C. Nei giorni in cui l'acqua era a 37 °C si produceva una forte



Crollo del controsoffitto della piscina di Zurigo

evaporazione del cloro utilizzato per disinfettare l'acqua, che poi condensava al disopra del controsoffitto alla superficie dei tiranti per accumularsi alla loro base, nella zona di contatto con il calcestruzzo, e dare luogo a cloruri e ipoclorito. Ed è lì che le cricche si sono prodotte.

L'incidente alla Fiera di Milano (1997)

Il giorno di capodanno del 1997 nei nuovi padiglioni espositivi alla Fiera di Milano in fase di ultimazione al Portello, si produsse, senza alcun segno premonitore, la rottura di schianto di una barra di acciaio ad alta resistenza di sostegno delle solette dell'ultimo piano. Risultato: una piastra di 400 m² si inclinò paurosamente. Nei giorni successivi una seconda barra e poi una terza seguirono le sorti della prima. A questo punto il fenomeno apparve in tutta la sua gravità e ne parlò anche la stampa cittadina. L'Ente Fiera corse energicamente ai ripari e fece mettere in sicurezza tutte le solette a rischio con un'imponente operazione di puntellatura. Poi fece sostituire tutte le barre, ben 800, e questa volta, per non sbagliare, impose una doppia protezione: uno speciale rivestimento per le barre e il riempimento con cera delle guaine.

Le barre erano rimaste per quasi due anni senza protezione all'interno di guaine non iniettate che si erano subito riempite di acqua piovana. Alla loro superficie si era sviluppata una modesta e di per sé innocua corrosione generalizzata. Si erano però anche innescate diverse microcricche da infragilimento da idrogeno, la maggiore delle quali ben presto degenerò in una cricca instabile con conseguente rottura di schianto.

I danni diretti, legati ai costi per la puntellatura delle solette e per la sostituzione delle barre, ammontarono a parecchi miliardi di vecchie lire, e quelli indiretti, dovuti al ritardo di più di sei mesi nell'utilizzo dell'immobile e alle penali per le fiere saltate, a parecchie decine di miliardi. Senza contare il danno di immagine. Fortunatamente il cedimento non causò vittime.

Alcune domande con appendice. Per fortuna, come si è detto, il cedimento non causò vittime. Ma ci si chiese, non senza qualche brivido: "Cosa sarebbe potuto succedere se la rottura delle barre non si fosse prodotta un mese e mezzo prima della inaugurazione dei



Cedimento di barre ad alta resistenza presso la Fiera di Milano: sezione di frattura di una barra. La piccola zona dove i fenomeni corrosivi hanno creato l'innesco è visibile in alto

nuovi padiglioni quando la struttura era ancora vuota e non caricata, ma dopo l'inaugurazione con i saloni affollati da migliaia di visitatori e il tetto dell'edificio, adibito a parcheggio, pieno di macchine?" E poi: "È mai possibile che un cedimento di quel tipo sia successo in un'opera così importante progettata da ingegneri famosi, con il collaudo in corso d'opera da parte luminari di prestigio, seguita da direttori di lavoro qualificati, costruita da società di livello internazionale? È mai possibile che una società tedesca, leader mondiale nel suo settore, abbia potuto commercializzare e la normativa italiana accettare barre che una cricca da corrosione di dimensione millimetrica può portare al collasso quando la sollecitazione applicata è ancora lontana dallo snervamento?" È possibile, è possibile. O meglio, è stato possibile. Tanto è vero che è successo.

C'è ancora una parte della storia che merita di essere raccontata e, visto che l'incidente non è terminato in tragedia, ci sia consentito di farlo scherzandoci sopra. Dunque eravamo rimasti al punto in cui tutte le ottocento barre a rischio erano state sostituite con altre nuove, protette e con le relative guaine accuratamente sigillate. E così per quanto riguarda i padiglioni non ci furono più problemi. Ma per un ponte esterno le cose andarono diversamente. Infatti l'anno seguente, verso la metà di giugno, una delle barre di sostegno del sovrappasso a tre livelli, che unisce due padiglioni della Fiera attraversando viale Teodorico, si ruppe di schianto come le precedenti. La rottura questa volta non fece notizia se non per le fastidiose conseguenze sul traffico che dovette essere interrotto per qualche giorno; ma attivò i responsabili del Portello, forse già un po' tesi, che fecero subito montare da una parte e dall'altra del sovrappasso due potenti puntelli fatti di travi di acciaio al

carbonio (“Basta con materiali che possono dare infragilimento da idrogeno!” devono aver detto) ben ancorati nel bel mezzo del marciapiede sottostante da gettate di calcestruzzo non certo tali da non farsi vedere. Lo scopo di sostenere il sovrappasso in caso di bisogno e quindi di renderlo durevole e sicuro era finalmente raggiunto! Certo la scelta estetica del progettista, che aveva previsto tre ponti sospesi e non invece puntellati, veniva penalizzata. Ma era ora che qualcuno facesse prevalere le esigenze della sicurezza e della durabilità sulle pretese dell'estetica! Chi transita in via Teodorico può vedere ancora questi puntelli con le travi colorate di giallo. Sembra quasi che si sia voluto dar loro la massima visibilità. Giusto! Alla fine sono loro a dare al sovrappasso la certezza di rimanere tale, e a provare che le vie alla durabilità, come quelle del Signore, sono infinite. E poi sono il simbolo di come troppe volte si affrontano i problemi della sicurezza e della durabilità. E cioè: dapprima li si ignora, o quasi. Poi, quando si sono manifestati, si cerca in qualche modo di metterci una pezza. Anzi un puntello. Sempre che non sia già successo l'irreparabile.



Uno dei due sostegni (in giallo) dei sovrappassi tra due padiglioni alla Fiera di Milano

Storie di Vita e Corrosione

Corrosione ed emozioni

Il proprio mestiere regala al corrosionista vere e proprie emozioni

Chi studia la corrosione è spesso affascinato dalla bellezza del fenomeno. “La bellezza” scriveva Pasolini “può passare per le più strane vie, anche quelle non codificate dal senso comune”. E la corrosione lo conferma. A me ha sempre fatto piacere conservare, quando possibile, i casi che ho avuto modo di trattare, classificarli a seconda della morfologia dell’attacco, del tipo di materiale e dell’ambiente, osservarli al microscopio (e qui si apre un altro mondo meraviglioso). Con i reperti che ho raccolto un po’ dovunque nel corso degli anni, ho costruito un archivio, che ho pomposamente chiamato *Museo di corrosione*. È certamente il più ricco d’Italia ed è a disposizione degli studenti. Come succede per ogni museo che si rispetti, alcuni pezzi sono pregiati nel senso che riguardano casi rari o oggetti del passato; altri pezzi documentano invece fenomeni molto comuni, ma sono ugualmente importanti per dare completezza alla raccolta.

A volte le emozioni sono legate, più che al fenomeno in sé, all’importanza dell’opera su cui la corrosione si produce. Determinare lo stato di conservazione di un bronzo dorato del rinascimento o di un reperto etrusco o di una scultura che si è già avuto modo di ammirare sui libri di storia dell’arte, non è certo come affrontare i problemi di corrosione che si producono su uno scambiatore di calore o su un cavalcavia dell’autostrada. Anche una protesi ortopedica estratta da un paziente coinvolge più



Museo di Corrosione del Politecnico di Milano
@PolilaPP

di un componente prelevato da una pompa. Purtroppo a volte l'emozione deriva dalle conseguenze drammatiche e finanche luttuose che, per fortuna di rado, la corrosione può provocare, come il crollo di un palazzo, lo scoppio di un gasdotto o di un reattore, la rottura della fune di un impianto di risalita, lo schianto di un palo della luce su una strada trafficata.

Altre volte è il modo avventuroso con cui si raggiunge il posto di lavoro a emozionare, oppure il posto di lavoro stesso. A me è capitato di infilarmi nei doppi fondi di una nave, all'interno di un generatore di vapore o in un forno crematorio; di entrare in un serbatoio tanto grande da poter contenere un campo di calcio; di accedere a parti off-limits di un monumento famoso, di una galleria d'arte o di una centrale nucleare; di battere i denti in una desolata landa del Kazakistan o di cuocere sotto il sole dell'equatore; di osservare l'alba o il tramonto in mezzo alle dune del deserto; di provare un senso di vertigine dall'alto della Sidney Opera House, dalla copertura dello stadio di San Siro o della Stazione Centrale; di atterrare con un elicottero su una piattaforma off-shore e poi da questa, con speciali gommoni, passare ad altre vincendo le onde lunghe dell'Atlantico (e la paura). Una sera, nel Congo Francese, con Alberto, sulla strada del ritorno in albergo, fummo addirittura arrestati: un'emozione anche questa!

Infine emozionante può essere l'attività vera e propria del corrosionista che interviene per diagnosticare il degrado e contrastarlo come una sorta di medico. Mentre il paziente collabora nel ricostruire le cause del suo male, qui il malato non parla per cui il corrosionista, a volte, si trasforma in investigatore. In questi casi risolvere un problema di corrosione è come risolvere un piccolo giallo.

La prima consulenza non si scorda mai

Dany ed io eravamo assistenti freschi di nomina al Politecnico di Milano: lui di siderurgia, io di chimica-fisica. Gli stipendi erano da fame per cui facemmo subito un patto. Se si fosse presentata l'occasione di una consulenza l'avremmo sfruttata assieme: se la consulenza avesse avuto carattere prevalentemente elettrochimico o corrosionistico, lui si sarebbe prestato a farmi da assistente; la stessa cosa avrei fatto io nei suoi confronti se invece avesse riguardato problemi metallurgici.

Dopo qualche tempo arrivò in Istituto dalla vicina Brianza la richiesta di un parere per un non meglio specificato caso di corrosione. Partimmo subito. Durante il viaggio Dany, che temeva evidentemente la mia inesperienza, cercò di istruirmi su come avrei dovuto comportarmi, e mi disse: "Ti raccomando se dovessimo capire subito come risolvere il problema nessuno se ne deve accorgere. Non dico di fare come il mio ex capo, però qualcosa da lui dobbiamo imparare. Quando l'anno scorso siamo andati al "siderurgico" di Taranto per la corrosione degli scambiatori di calore e si capì immediatamente la causa il problema e quali rimedi consigliare, lui si fece dare i disegni delle apparecchiature e i manuali per il loro funzionamento, fece fotografare tutto quello che era possibile fotografare, prese campioni di acqua e di metallo, mi costrinse a misurare improbabili potenziali di corrosione e poi, rivolgendosi agli ingegneri che ci seguivano ansiosi di avere subito una risposta, sentenziò: "Il caso è interessante e complesso. Merita analisi e indagini di laboratorio approfondite. Ci sentiamo tra due o tre settimane". Portammo tutto a Milano e solo dopo 20 giorni, inviò una relazione in cui, dopo una lunghissima premessa ricca di foto, grafici e tabelle ma perfettamente inutile, in poche righe diceva quello che avevamo capito fin dal primo momento. Assieme mandò una parcella commisurata alla "complessità del caso".

Intanto eravamo arrivati e al proprietario che ci venne incontro Dany mi presentò come professore. Il nostro datore di lavoro non mi parve molto impressionato. Ci portò subito all'interno della fabbrica e ci mostrò un grande cilindro cromato inserito

in un impianto per la produzione, se non ricordo male, di pellicole fotografiche. “Vedete” disse “un’emulsione viene stesa sulla superficie cromata del cilindro. Mentre questo ruota alcuni getti d’aria calda fanno evaporare il solvente e l’acqua per cui alla fine rimane solo una pellicola cellulosica. È la quarta volta che il cilindro si corrode e sempre nello stesso modo e nello stesso posto. Dopo un paio di settimane la parte destra perde la sua lucentezza e la pellicola comincia a non essere più perfetta. Dopo un mese si formano addirittura dei crateri e la pellicola è da buttare. Il cilindro deve essere smontato e rimandato in Germania per essere risistemato. Ogni volta questo scherzetto mi costa un occhio della testa. Senza contare i tempi morti. Voi non siete i primi esperti che chiamo. Ne ho fatto già venire uno da Bergamo. Aveva anche un pendolino, ma non mi ha dato la dritta giusta”. “Forse ci voleva anche un cornetto”, dissi sottovoce strizzando l’occhio a Dany mentre salivamo sull’impianto per osservare da vicino il cilindro.

Io ebbi la fortuna o meglio la sfortuna di capire subito la causa del fenomeno. Per la verità fui aiutato da due indizi che erano sfuggiti al collega con il pendolino. Seppi che la resistenza riscaldante del soffiatore, che buttava aria calda sulla parte del cilindro che subiva l’attacco, era bruciata diverse volte senza alcun motivo apparente. Notai anche che l’elemento soffiante era fissato al sistema che distribuiva l’emulsione sempre sulla stessa parte del cilindro. Collegando le cose mi parve subito ovvio che questo sistema prendeva corrente dall’elemento riscaldante, evidentemente non ben isolato, e attraverso l’emulsione e il cilindro la scaricava a terra provocando l’attacco della superficie cromata. Allora conoscevo poco il problema della corrosione per interferenza da corrente alternata per cui non ebbi dubbi. Oggi sarei molto più cauto. Comunque ne parlai a Dany e anche a lui la mia ricostruzione parve corretta, anche per la particolare localizzazione dell’attacco e per i tempi brevissimi che impiegava a prodursi. Improvvisamente, disattendendo le sue istruzioni e sotto il suo sguardo allibito, riferii al proprietario la mia diagnosi e gli diedi anche le istruzioni per risolvere il problema. Dopo meno di un’ora eravamo già sulla via del ritorno. Dany, furente, non mi rivolgeva la parola.

Lasciammo passare due o tre settimane e poi telefonammo per chiedere notizie. Il proprietario, soddisfatto, rispose che il problema sembrava risolto. Pensammo allora di chiedere 200.000 lire che poi ci saremmo fraternamente divise. A quel tempo senza dubbio era una bella cifra. Ma non ci sembrava esagerata: eravamo andati in due, gli avevamo risolto il caso e fatto risparmiare un sacco di soldi. E così mandammo la parcella. Il mese seguente invece dell'assegno arrivò una lettera in cui il gentiluomo brianzolo sostanzialmente ci diceva che il lavoro di due neolaureati durato meno di mezz'ora non valeva più di ventimila lire. Dopo un anno di trattative decidemmo di accettarne quarantamila. Da allora Dany, nelle poche consulenze che abbiamo fatto assieme, ha sempre voluto che fossi io a fagli da assistente e a chiamarlo professore.

Prodotti di corrosione davvero speciali

Nel 1967 sotto la direzione del professor Roberto Piontelli sto studiando la velocità di corrosione del rame in soluzioni di solfamato di rame che si presenta molto più elevata del previsto. Mentre cerchiamo la causa di questa anomalia troviamo che in presenza di ioni sodio o potassio alla superficie del rame si formano dei prodotti rameosi bianchi in forma di bianchi cristalli aghiformi che non si alterano all'aria. Una rarità, perché i sali rameosi, in genere, non sono stabili. L'analisi chimica e di diffrazione di raggi X mostra che si tratta di due nuovi composti: solfamato doppio di rame e di sodio e, rispettivamente, di rame e di potassio. Troviamo il modo di produrli in grande quantità e a basso costo stimolando la corrosione con corrente continua o alternata. A questo punto pensiamo di brevettarne una serie di applicazioni. Tra queste il loro impiego, in sostituzione del solfato di rame, per la preparazione della bordolese (*fungicida rameico utilizzato in agricoltura e nel giardinaggio*). "L'attività anticrittogamica degli ioni rameosi è certamente maggiore di quella dei rameici", ci siamo detti, "E se usiamo il sale di potassio, il prodotto, svolta la sua azione primaria, potrebbe trasformarsi in concime." Insomma una brillante idea, anzi di più, un successo sicuro. E poi finalmente un caso di corrosione costruttiva! Dal momento che nell'acido solfamico si possono mettere tranquillamente le mani, mentre in quello solforico è sconsigliabile farlo, a nessuno dei due sorge il dubbio che gli anioni solfamici possano risultare nei confronti dei vegetali molto più aggressivi di quelli solforici. Ad ogni buon conto mandiamo all'Istituto di Fisiopatologia Vegetale dell'Università di Pavia alcuni campioni per le prove di fitocompatibilità. Tanto una certificazione ufficiale ci dovrà pur essere quando si passerà alla fase commerciale, cioè ad incassare le royalties.

Intanto, per accorciare i tempi, decidiamo di fare noi stessi delle prove. Preparo questi sali e ci assegniamo i compiti. Il Professore deve portarli al suo giardiniere e convincerlo ad irrorarli sulle ortensie della sua villa a Santa Margherita Ligure. Io, più modestamente, devo darli allo zio Antonio e far sì che li provi su un filare di viti e su un campo di patate in quel di Mese, in Valchiavenna.

Riusciamo nel nostro intento. La settimana successiva avviene il disastro. Il nuovo prodotto in pochi giorni distrugge le ortensie del Professore e le viti e le patate dello zio. Anzi brucia anche le zucchine dell'orto perché, per far piacere al nipote o per l'orgoglio di partecipare ad una prestigiosa ricerca del glorioso Politecnico, lo zio, incauto, ha pensato di allargare la sperimentazione che possiamo proprio dire in campo.

Dopo un mese arriva il responso ormai inutile dell'Università di Pavia. Su carta intestata e con tanto di bollo, i sali vengono ufficialmente dichiarati letali anche per gli arbusti più resistenti. Insomma, roba da far concorrenza ai defolianti che in quei giorni venivano usati in Vietnam.

Gli unici a non rimanere sorpresi dal tardivo verdetto sono il giardiniere e lo zio che hanno subito capito che l'anticrittogamico è in realtà un diserbante. Purtroppo l'idea che il Progresso della Scienza possa richiedere anche sacrifici personali non li sfiora nemmeno. Al contrario, dal giorno del fattaccio, masticano amaro e non lo nascondono. Il primo fa ripetutamente capire al professore quello che pensa. Ogni volta che lo incontra aggiunge a una sorta di saluto un sarcastico: "Tou chi ü professü". Lo zio, carissimo, non perde occasione per chiedere al nipote se sono sempre così interessanti e utili le ricerche di punta che svolge al Politecnico. E un giorno che l'ingenuo gli racconta che la coltivazione delle patate era stata probabilmente introdotta anche in Valtellina e in Valchiavenna, come era avvenuto nel vicino Comasco, da Alessandro Volta, risponde: "Sarà. Vuol dire che a quei tempi gli elettrochimici facevano nascere le patate. Oggi, dove passano, non cresce più l'erba."

Così, il Professore e io per un po' di mesi, ogni lunedì, al ritorno in Istituto, ci confessiamo con complicità quello che nel week-end, lui a Santa Margherita e io in Valtellina, abbiamo dovuto subire. E ci si scherza sopra. In fondo poteva andar peggio. Se invece di una sostanza anticrittogamica ne avessimo trovato una, poniamo, antiinfluenzale, ci poteva venire l'idea di farla provare al giardiniere o allo zio. Anzi, visto che si stanno comportando veramente male, magari l'avessimo trovata! E si ride. Un po' a denti stretti per la verità.

Che sia ringraziato Allah!

Alla fine degli anni '70 venni contattato da una società milanese che aveva progettato per l'Amoco, la compagnia petrolifera araba, un impianto per filtrare l'acqua di mare necessaria per raffreddare i condensatori di una centrale termica. L'impianto era stato da poco costruito in una zona del Golfo Persico. La Shell ne aveva seguito il progetto e la costruzione per conto del committente. L'impianto era sostanzialmente costituito da un enorme cilindro in acciaio inossidabile AISI 321 di più di 10 metri di diametro che girava lentamente attorno al suo asse impiegando circa un'ora per ogni giro. Il cilindro era solo per meno della metà immerso in acqua: di conseguenza ogni punto della sua superficie rimaneva per meno di mezz'ora a contatto con l'acqua e per un periodo più lungo con l'atmosfera.

Dopo pochi mesi dalla costruzione il filtro già presentava pesanti segni di corrosione. La cosa fu contestata alla società milanese che era la responsabile della scelta del materiale e questa chiese la mia collaborazione per cercare di porre rimedio al disastro che si stava producendo. Pensai che l'unica possibilità di intervento fosse quella di applicare una particolare protezione, la cosiddetta protezione catodica per passività (a quel tempo qualcuno la chiamava catanodica, altri la confondeva con la protezione anodica) così da ripassivare l'acciaio inossidabile. Oggi questo tipo di protezione è largamente impiegato per esempio per proteggere le tubazioni di acciaio inossidabile nelle applicazioni off-shore, in particolare nel Mare del Nord. Ma a quel tempo esistevano su questa tecnica solo poche indicazioni di laboratorio e molti dubitavano che potesse essere realmente efficace in campo in presenza di fessure proprio dove più evidente era la corrosione. Ma c'era di più. Il fatto che il cilindro fosse solo in parte immerso e ruotasse lentamente poneva altri dubbi perché la protezione avrebbe operato solo nei periodi in cui l'acciaio era immerso in acqua. E degli effetti secondari che prolungano gli effetti di protezione per qualche tempo dopo che la circolazione di corrente viene interrotta, si sapeva molto poco. Si trattava quindi di una protezione di nuovo tipo non ancora collaudata e, per giunta, intermittente.

Dissi tutto questo ai dirigenti della società milanese sottolineando bene il fatto che non mi sentivo di dare alcuna garanzia sulla buona riuscita dell'intervento. "Certo", dissi loro, "se questa protezione fosse stata applicata fin dall'inizio non avrei dubbi sulla sua efficacia perché è molto più semplice prevenire la corrosione che non bloccarla una volta innescata. Sono sicuro che su un nuovo filtro funzionerebbe perfettamente." E benché affermassi una cosa sacrosanta, capii che solo il sentir parlare di un nuovo impianto li metteva di malumore. Proprio per scongiurare questa eventualità mi spedirono all'Aja presso la sede centrale della Shell assieme al responsabile italiano della commessa per sostenere l'intervento che ormai ero pentito di aver loro proposto. Lì incontrammo alcuni tecnici olandesi e arabi. Facendo largo uso dei diagrammi di Evans, cercai di convincerli della bontà della proposta, ma non ci riuscii, forse anche perché io ero il primo ad avere dei dubbi. "Comunque", dissero, "se insistete a voler operare in quel modo, accomodatevi. A nostro parere sono soldi buttati. E alla fine sarete voi a pagare tutto." I dirigenti milanesi non si arresero e decisero di dare il via all'operazione protezione catodica, anche perché non avevano nessuna via di uscita. In poco tempo furono montate sulle razze del cilindro che si stava sempre più corrodendo una serie di anodi di zinco.

Non seppi più niente per diversi mesi e neppure osavo chiedere informazioni pur essendo molto ansioso di sapere cosa stesse avvenendo e, per la verità, anche preoccupato. Un pomeriggio il direttore della società fornitrice degli anodi mi telefonò per dirmi che due ingegneri arabi di passaggio a Milano desideravano incontrarmi per parlare di un filtro in acciaio inossidabile. Capii subito di quale filtro si trattava e, con molta apprensione, mi precipitai da loro. Fui introdotto in uno studio dove mi aspettavano due dei tecnici che avevo incontrato all'Aja. Si alzarono in piedi e con grandi sorrisi e inchini mi vennero incontro. Uno di loro disse: "Sia ringraziato Allah che ha fermato la corrosione!" E poi tutti due, parlandomi con grande cordialità, aggiunsero che il filtro ormai si comportava in modo perfetto. Anche nelle fessure. Cercando di non palesare la mia felicità e con l'aria di chi non aveva mai avuto il benché minimo dubbio, aggiunsi "È proprio quello che ci aspettavamo."

Quella sera, tornando a casa, anch'io ringraziai Allah.

P.S. Di recente, e del tutto casualmente, sono venuto a sapere che dopo quel primo cilindro ne sono stati progettati e costruiti diversi altri. Tutti in acciaio inossidabile AISI 321 con tanto di anodi di zinco. Nessuno me l'aveva detto. Evidentemente non serviva più che andassi all'Aja per convincere i clienti arabi e i controllori della Shell della bontà del metodo.

Una figuraccia bella e buona

Durante i miei primi anni di insegnamento del corso di corrosione coinvolgevo gli studenti in molte esercitazioni pratiche. Due riguardavano anche la corrosione in fessura. La prima aveva lo scopo di far loro osservare il fenomeno. Un tubo o una piastra di acciaio inossidabile (di solito di AISI 304), attorno al quale era stato avvolto un elastico, era posta in una soluzione cloridrica concentrata e già dopo qualche giorno, sotto l'elastico, si poteva osservare l'attacco. La seconda doveva trasmettere loro il messaggio che anche soluzioni apparentemente poco aggressive, in tempi lunghi ed in presenza di fessure, potevano produrre attacchi. Nella seconda esperienza il tubo o la piastra, con avvolto il solito elastico, venivano immersi in una soluzione di cloruro di sodio diluito in modo che la corrosione si potesse produrre prima della fine dell'anno accademico. E infatti, dopo qualche mese, quando ormai le lezioni volgevano al termine, si andava a verificare se, sotto l'elastico, si era effettivamente prodotto l'attacco corrosivo.

La prova nei primi anni riuscì sempre perfettamente. Addirittura, una volta, un tubo venne letteralmente tagliato in due. Così, all'inizio di ogni corso, nel descrivere agli studenti l'esperimento che si accingevano a fare, con l'orgoglio ingenuo del docente principiante ed entusiasta, che crede di svelare chissà quale meraviglia, anticipavo con molta sicurezza quello che sarebbe successo. Ma un anno le cose non andarono come previsto. Nonostante fossero passati quasi sei mesi, l'acciaio, sotto l'elastico, rimase perfettamente lucido ed inattaccato. Feci tutti i controlli sul tipo di materiale utilizzato, sulla concentrazione dei cloruri e sul pH della soluzione, sull'aderenza dell'elastico al metallo ma non riuscii a capire per quale motivo la corrosione non si fosse prodotta.

Di fronte ai risultati incontrovertibili della prova qualche studente mi fece osservare che ero stato quanto meno incauto nell'anticipare quello che sarebbe dovuto succedere perché, evidentemente, i fenomeni di corrosione non erano poi così prevedibili come avevo sempre mostrato di ritenere. Qualcun altro rincarò la dose, sostenendo che il corso che avevo tenuto era da considerare un insieme di

osservazioni empiriche sul comportamento dei materiali piuttosto che una disciplina tecnico-scientifica vera e propria. Un altro ancora, senza peli sulla lingua, aggiunse: “Come può ancora parlare di scienza della corrosione e di metodi razionali per prevenirla, se poi lei non è in grado nemmeno di prevedere il comportamento di un acciaio inossidabile fasciato da un elastico?”.

Colto di sorpresa da quella corale contestazione e incapace di trovare una spiegazione plausibile al mancato attacco, con imbarazzo, dovetti ammettere che, evidentemente, il fenomeno corrosivo non era così prevedibile in tutti i suoi aspetti. E per cavarmela, parafrasando il professor Piontelli, docente di grandissimo prestigio presso gli studenti che mi contestavano, balbettai: “In effetti, il campo della corrosione, che è nato dall’empirismo ed è tuttora suo suddito devoto, forse non se ne potrà mai del tutto emancipare”.

Una vigliaccata, perché il professor Piontelli, pur partendo dalle stesse premesse aveva sempre tirato le conclusioni opposte ed io stesso, durante il corso, avevo tuonato più volte che non era più tollerabile che questo settore, con tutti i suoi risvolti tecnici, economici e sociali, fosse ancora dominato, come purtroppo succede ancora oggi, da praticoni e da tromboni, con cattedra o senza.

Insomma una figuraccia. Solo un anno dopo, da alcuni studenti in tesi, seppi dello scherzo che mi era stato fatto. Per impedire che l’attacco potesse innescarsi, alcuni di loro a turno quasi giornalmente e per tutta la durata della prova, avevano spostato l’elastico posto sulla superficie dell’acciaio. E, alla fine, avevano organizzato la finta contestazione.

Ora che ci ripenso, credo di poter dire che quella non fu un’esercitazione mal riuscita. Anzi. Gli studenti, evidentemente padroni del meccanismo del fenomeno, avevano escogitato il modo per impedirne l’insorgenza e per sei mesi hanno giocato a metterlo in pratica. Probabilmente, ancora oggi, anche quelli di loro che hanno operato in altri campi dell’ingegneria, ricordano il modo di prevenire la corrosione in fessura solo perché non hanno dimenticato lo scherzo fatto al loro ingenuo professore alle prime armi.

Da qualche tempo ripropongo l'esperienza e, ogni anno, spero che gli studenti ci riprovino ad imbrogliarmi. Purtroppo, scostando l'elastico, a maggio, compare sempre, vistosa e un poco oscena, la corrosione in fessura.

Corrosione e Somalia

A partire dal 1975, ad anni alterni, ho insegnato per cinque semestri presso l'Università di Mogadiscio. Soprattutto nei primi tre semestri mi sono occupato di corrosione viaggiando sia al Nord che al Sud del paese. Se è ancora vivo il ricordo di quei viaggi non è solo per i fenomeni di corrosione che ho avuto modo di vedere - anche se questi, quando si producono nei paesi tropicali specialmente lungo la costa, par che lo facciano per sfidare il corrosionista, tanto violenti sono i loro effetti e, mi verrebbe da dire, tanto osceno il modo con cui li esibiscono - ma soprattutto per il fascino e la straordinarietà dei luoghi.



Johar, vasca per la concentrazione di soluzioni zuccherine

Come il Villaggio del Duca degli Abruzzi, a Johar, dove ho discusso più volte con i tecnici dello zuccherificio che puntualmente cambiavano - nel giro di qualche anno agli italiani subentrarono i cubani e quindi i somali - ma non cambiò mai la loro preoccupazione per la corrosione e per la difficoltà di trovare pezzi di ricambio. La residenza del Duca degli Abruzzi era poco distante dallo stabilimento: una villa modesta circondata da buganville, trasformata in un piccolo museo che raccoglieva, oltre agli arredi da lui utilizzati, i cimeli delle sue esplorazioni e suoi oggetti personali. Poco più in là, il lindo cimiterino bianco con la sua tomba. A fianco l'Uebi Scebeli, con gli ippopotami.

Oppure, come la parte meridionale della Somalia, dove passai una settimana per valutare lo stato di conservazione di una *meat factory* non lontana dal Giuba,

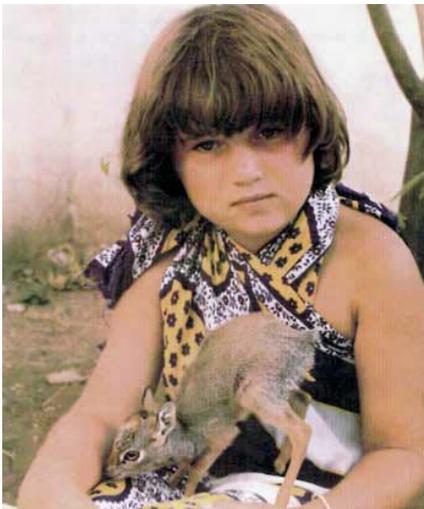
abbandonata dai tecnici russi dove tutto - strutture, autoclavi, caldaie, impianto per il trattamento dell'acqua, lamiere di banda stagnata ancora in magazzino pronte per essere usate - era corrosivo, e per capire le cause di attacchi perforanti in apparecchiature quasi nuove in una fabbrica 60 chilometri più a Nord, vicino al cippo che segna la linea dell'equatore. La mattina si partiva da Chisimaio e si tornava alla sera per passarvi la notte. Lungo la pista di terra rossa, nell'atmosfera incantata dell'alba e del tramonto, si vedevano gazzelle, baobab goffi e maestosi, misteriose carovane di cammelli sempre in movimento (e una sera anche una famiglia di elefanti).

Oppure come la cittadina di Brava, bellissima, con la sua storia araba e portoghese. La prima volta ci arrivai nel '75 con un elicottero dell'esercito russo. L'atterraggio sulla spiaggia fece fuggire in modo buffo i cammelli che, con una zampa anteriore legata, sostavano sotto le palme. In quello stesso luogo due anni più tardi ho assistito ad una scena che sembrava una citazione di Hemingway: un vecchio che su una barca minuscola a gran fatica raggiunge la riva e poi trascina nella sabbia un enorme blue marlin. Sono tornato diverse volte su questa spiaggia da sogno che è anche un monumento alla corrosione marina. Nel mare gli avanzi di quello che era un pontile in acciaio costruito dagli italiani negli anni '30; nella zona che la bassa marea porta all'asciutto, un cannoncino della seconda guerra mondiale con le parti in acciaio quasi scomparse e lo scheletro di una nave, probabilmente naufragata dopo essere andata a sbattere contro la barriera corallina; poco distanti apparecchiature elettriche in rame, alluminio e acciaio abbandonate dai militari infestate dalla corrosione galvanica; al limitare della spiaggia un edificio da mille e una notte degli anni '20 o '30 completamente distrutto in tutte le sue parti in calcestruzzo armato. Il confronto con il discreto stato di conservazione delle vecchie case in pietra distanti poche decine di metri era più istruttivo di qualsiasi lezione sulla durabilità delle costruzioni in ambiente marino.

Oppure come a Merca, dove dalla casa degli amici Licia e Giulio, che dominava l'Oceano Indiano, la sera guardavamo le stelle: al porto, arrugginiti, c'erano ancora gli anelli a cui fino a non molti decenni prima legavano gli schiavi prima di imbarcarli.

O come ad Adale dove, sulla duna davanti all'Oceano, l'Università aveva realizzato una stazione di monitoraggio della velocità del vento e costruito un mulino a vento sperimentale che servì per pompare da un pozzo acqua sufficiente per tutto il villaggio fintanto che la corrosione non lo rese inutilizzabile. Per raggiungerla si attraversava la pianura delle gazzelle, la zona dei miraggi, War Shek, per poi proseguire nella boscaglia lungo un'interminabile pista attraversata in continuazione dai dick-dick. O ancora come a Gesira con le dune di sabbia per cui sembrava bella perfino la raffineria arrugginita e l'impianto per la produzione di fertilizzanti che non entrò mai in funzione. O come a Baidoa o a Burakaba, lontano dal mare, dove la velocità di corrosione non si poteva neppure misurare, tanto poco inquinata era l'atmosfera e asciutto il clima.

Nei paesi in via di sviluppo spesso si osservano, vicino alle aziende, macchinari o attrezzature fuori uso, serbatoi per l'acqua con il fondo bucato, vecchi trattori o autocarri sfasciati. Li ricopre uno strato di ruggine che assume toni rossastri quando è porosa e spessa, mentre diventa marrone scuro quando è aderente e compatta come spesso avviene sulla ghisa. Può anche capitare che alcune zone abbiano ancora il colore bianco-grigio dello zinco o conservino qualche traccia rossa di minio o di verde per la presenza di parti di rame. Anche in Somalia la non convenienza di



MariaPia Pedferri ha accompagnato il padre nei viaggi di studio e di lavoro in Somalia: nella foto mentre accarezza un dick-dick

recuperare apparecchiature o macchinari dismessi lascia sul campo monumenti di archeologia agricola o industriale che proprio la ruggine fa entrare in armonia con il paesaggio. Il corrosionista di solito guarda questi rottami con curiosità e deformazione professionale. Osserva l'entità e la morfologia dell'attacco, il comportamento delle saldature o delle zone chiodate, la distribuzione e la morfologia dei prodotti di corrosione, spesso di mistificante bellezza, e dà giudizi tecnici, peraltro tardivi e non richiesti, sulla scelta dei materiali o sui particolari costruttivi. Ma in qualche caso in lui prevalgono le emozioni.

A un centinaio di chilometri a nord di Mogadiscio, sulla via di Belet Weyne, in una zona disabitata, non lontano dai resti di una foresta pietrificata, c'è un vecchissimo trattore a vapore con tanto di ruote di acciaio e di fumaiolo da sembrare una vecchia locomotiva. Il passare del tempo l'ha ricoperto di uno strato di ruggine uniforme e attraente come una finitura. È emozionante vederselo apparire improvvisamente davanti; ma più ancora venire a sapere che in quella zona subito dopo la prima guerra mondiale diverse famiglie di coloni veneti si erano impegnate per impiantare un'azienda agricola e che, dopo alcuni anni, colpite dalla malaria e dagli stenti, dovettero desistere. La vegetazione ha cancellato ogni segno di quell'impresa. È rimasto solo il trattore a testimoniarla.



Brava, resti di una nave sulla spiaggia



Somalia, vecchio trattore a vapore sulla via di Belet Weyne

Molto più a Sud, c'è un altro rottame che ricorda un'avventura ancor più drammatica e antica. Io non l'ho visto di persona, me ne ha parlato un collega. Nel 1864 una spedizione tedesca guidata da Claus von der Decker con due modernissimi battelli a vapore di acciaio con il fondo piatto cercò di risalire il Giuba, con l'intenzione di penetrare il più possibile all'interno, per poi raggiungere a piedi l'Etiopia. Uno dei due mezzi naufragò proprio alla foce, l'altro, raccolti i superstiti, risalì il fiume per più di cento chilometri, ma poco dopo Bardera si arenò. Venne assalito da una banda di guerriglieri e tutti gli esploratori furono sterminati. L'imbarcazione rimase in un'ansa interrata del fiume. Nel corso degli anni lo scafo, totalmente corroso è sparito, ma in mezzo alla vegetazione ancora si vede, o meglio ancora si vedeva, arrugginito, il fumaio. Dentro c'era cresciuta una pianta.

Fantasia: qualità indispensabile per un ricercatore

Durante il mio soggiorno presso l'Università del Connecticut nel 1978, fu ospite del prof. N.D. Green il prof. M. Stern che poco più di vent'anni prima aveva introdotto assieme al suo collaboratore Geary la legge (detta appunto di Stern e Geary) e il metodo della polarizzazione lineare che consente in modo semplice ed elegante di misurare la velocità di corrosione. A quel tempo Stern non operava più in università: aveva lasciato l'insegnamento e la ricerca per assumere una posizione di vertice in una grande multinazionale. Durante il pranzo Stern raccontò come era nata la legge che l'aveva reso famoso. Il giorno dopo Green mi riferì più o meno quello che qui di seguito riporto.

Verso la metà degli anni cinquanta alcuni studenti di Stern ottengono una borsa per un soggiorno di studio di un anno in Germania presso i laboratori di un noto elettrochimico del tempo (K.F. Bonhoeffer) per studiare il comportamento alla corrosione dei metalli. Una volta in Europa gli studenti iniziano il lavoro procurandosi le strumentazioni e i reagenti. Ma dopo qualche settimana partono per un lungo giro turistico in Inghilterra, Francia e Italia. Solo a un paio di mesi dalla fine della borsa tornano nei laboratori, dove si rendono conto di non avere più il tempo necessario per portare a termine il programma che avrebbero dovuto svolgere che prevedeva misure di perdita di peso per diversi metalli in diversi ambienti. Non si perdono d'animo e decidono di inventare queste misure che sono lunghe e noiose. Più precisamente, per dar loro una sorta di coerenza, pensano di ricavarle da misure elettrochimiche che si possono invece fare velocemente. Immersi i campioni da studiare nelle varie soluzioni, applicano una prefissata corrente anodica e registrano le variazioni di potenziale. Poi attribuiscono alle velocità di corrosione valori inversamente proporzionali alle polarizzazioni misurate e riportano questi dati nella relazione finale, accanto ai risultati delle misure elettrochimiche, spacciandoli come "velocità di corrosione determinate con misure di perdita di peso".

Tornati negli Stati Uniti gli studenti consegnano la relazione. Stern, a cui non sfugge il legame tra polarizzazione e velocità di corrosione, non immagina che gli studenti

se lo siano inventato. Ne intuisce la grande importanza e, aiutato dal suo collaboratore Geary, rifà le misure su altri materiali e ambienti e, con grande sorpresa e sollievo di chi aveva inventato i dati, conferma la relazione tra polarizzabilità e velocità di corrosione e ricava anche teoricamente quella che sarà poi detta la legge della polarizzazione lineare o di Stern-Geary. Pubblica poi il tutto su un numero dell'*Electrochemical Society* del 1957.

Intanto nel laboratorio di Stern vengono ripetute le misure elettrochimiche fatte in Germania e si trova che in buona parte sono errate. Gli studenti oltre alle perdite di peso si erano inventati anche molte di queste misure. Sono costretti a confessare ma, forse per i risultati e gli onori che Stern ha nel frattempo ottenuto anche grazie al loro imbroglio, non vengono puniti. In fondo un grosso contributo alla scoperta della legge della polarizzazione lineare l'avevano dato loro.

Questo è quello che mi sembra di ricordare del discorso di Green. Ma forse qualcosa l'ho inventato anch'io.

Corvi, civette e grilli parlanti

C'è un tipo di consulenza che ho sempre fatto malvolentieri anzi, che evito, se possibile, di fare. È quella di perito nelle cause giudiziarie o in arbitrati o in commissioni in cui si discute su chi debba rispondere dei danni causati da fenomeni corrosivi e in quale misura. Il clima è di solito litigioso: anche gentiluomini tranquilli e pacati in quelle sedi possono trasformarsi in esseri intolleranti. La loro missione non è la ricerca della verità, ma la vittoria dei propri assistiti. E le due cose in genere non coincidono.

Spesso i periti sono persone equilibrate ed esperte di corrosione, ma a volte non ne sanno nulla. In questi casi il peggio succede quando uno di loro vuole discolpare comunque la parte che rappresenta per cui le spara grosse. E tanto più le spara grosse tanto maggiore è la sicurezza che ostenta nel farlo. “Lei forse non ha mai sentito parlare della protezione catodica” mi sono sentito dire una volta da un sedicente corrosionista che sosteneva che un attacco atmosferico si sarebbe potuto evitare applicando questa tecnica. E in un'altra occasione un collega assicurava che quella in discussione era certamente una corrosione da contatto galvanico perché l'elettrolita interposto tra i due metalli (tra loro isolati) era particolarmente conduttivo. Quando non trovano altro, rimane l'arma delle correnti disperse. Alcuni esperti le vedono dappertutto e se si cerca di esprimere un'opinione contraria, lasciano intendere che solo alcuni tecnici, e tra questi evidentemente loro, sono veramente esperti in questo campo.

Le cose non vanno sempre bene neppure quando il corrosionista, parlo di quello serio, tenta di convincere il tecnico nominato dal giudice o il giudice stesso su cose che sembrano ovvie a chi conosce questo argomento: per esempio, che sono sufficienti piccole variazioni della struttura del metallo o della composizione dell'ambiente per rendere labili le condizioni di passività o possibili attacchi corrosivi, o che l'acqua non sempre è la sorella acqua di San Francesco molto utile *et pretiosa et casta*, ma che quando ristagna nelle guaine delle strutture in calcestruzzo precompresso o all'interno di apparecchiature dopo un collaudo idraulico può

trasformarsi nella più perfida matrigna. Non sono esempi che mi sto inventando ma casi reali che hanno formato oggetto di interminabili discussioni nel corso di perizie giudiziarie a cui io ho partecipato.

In queste riunioni si crea spesso l'atmosfera surreale che Collodi ha descritto quando la Fata dai capelli turchini, dopo aver fatto togliere Pinocchio dalla quercia a cui era stato impiccato, manda a chiamare i medici più famosi del vicinato e cioè: il Corvo, la Civetta e il Grillo Parlante, per sapere se il burattino è vivo o morto. "Il Corvo facendosi avanti per il primo tastò il polso a Pinocchio: poi gli tastò il naso, poi il dito mignolo dei piedi e quando ebbe tastato ben bene pronunziò solennemente queste parole: A mio credere il burattino è bello morto, ma se per disgrazia non fosse morto allor sarebbe indizio sicuro è sempre vivo! Mi dispiace, disse la Civetta, di dover contraddire il Corvo mio illustre amico e collega: per me, invece il burattino è sempre vivo; ma se per disgrazia non fosse vivo allora sarebbe segno che è morto davvero. E lei non dice nulla?" domandò la Fata al Grillo Parlante: "Io dico che il medico prudente quando non sa quello che dice, la miglior cosa che possa fare è quella di star zitto." Nelle cause giudiziarie mi è capitato spesso di incontrare Corvi e Civette, raramente Grilli Parlanti.

Scrittori e pitture

Due importanti scrittori italiani hanno avuto a che fare con il mondo delle pitture protettive: Italo Svevo e Primo Levi. Svevo all'inizio del secolo scorso fu direttore commerciale della Società *Veneziani* di Trieste (di proprietà del suocero) a quel tempo leader nel campo dei rivestimenti protettivi sottomarini. In quegli anni Trieste era austriaca e la *Veneziani* era nota in particolare come fornitore della Marina Austriaca di una speciale vernice antivegetativa per la protezione delle chiglie delle navi da guerra, che si chiamava *Moravia*. Dopo il 1918, passata Trieste all'Italia, lo stesso prodotto fu fornito alla Marina Italiana. Svevo, per poter trattare con l'Ammiraglio Britannico, prese lezioni d'inglese nientemeno che da James Joyce che a quel tempo insegnava a Trieste. L'autore di *Ulisse* divenne amico di Svevo e lo aiutò nella pubblicazione delle sue opere e fu per breve tempo anche dipendente della *Veneziani*. Primo Levi che racconta parte di queste cose nell'appendice del suo *Il sistema periodico* (Ed. Einaudi, 1975), a proposito della vernice *Moravia* precisa: "La coincidenza con lo pseudonimo del noto scrittore italiano non è casuale: sia l'industriale triestino che lo scrittore romano, ricavarono questo nome da una loro comune parente dal lato madre."

E ora veniamo a Primo Levi. L'autore di *Se questo è un uomo*, al ritorno dalla terribile esperienza nei campi di sterminio nazisti, operò per molti anni in una fabbrica di vernici prima come chimico di laboratorio e poi come direttore. Diversi riferimenti a questa sua professione si trovano nelle sue opere. Ci permettiamo di fare due citazioni da *Il sistema periodico*.

La prima aiuta a capire le complicazioni che il processo di solidificazione delle pitture può presentare. "Una vernice è una sostanza instabile per definizione: infatti a un certo punto della sua carriera, da liquida deve diventare solida. È necessario che questo avvenga al momento giusto nel luogo giusto. Il caso opposto può essere sgradevole e drammatico: può avvenire che una vernice solidifichi (noi diciamo brutalmente *parta*) durante il soggiorno in magazzino, e allora la merce va buttata; o che solidifichi la resina di base durante la sintesi, in un reattore di dieci o venti

tonnellate, il che può volgere al tragico; o invece, che la vernice non solidifichi affatto, neppure dopo l'applicazione, e allora ci si fa ridere dietro, perché una vernice che non *asciuga* è come un fucile che non spara o un toro che non ingravida.”

La seconda consente un commento. “Quella dei verniciari è un’arte antica, e perciò nobile: la sua testimonianza più remota è in Genesi 6.14, dove si narra come, in conformità ad una precisa specificazione dell’Altissimo, Noè abbia rivestito (verosimilmente a pennello) con pece fusa l’interno e l’esterno dell’Arca. Ma è anche un’arte sottilmente fraudolenta, come quella che mira ad occultare il substrato conferendogli il colore e l’apparenza di ciò che non è: sotto questo aspetto è imparentata con la cosmetica e l’adornamento, che sono arti altrettanto ambigue e quasi altrettanto antiche (Isaia 3.16 e seg.).” Anche l’arte di applicare i rivestimenti protettivi si può rivelare in qualche caso un’arte sottilmente fraudolenta. Questo succede quando la scelta dei materiali, del ciclo di protezione, la preparazione dei fondi, o le modalità di applicazione della pittura non sono effettuate in modo corretto. Di conseguenza il rivestimento ottenuto ricopre la superficie metallica sottostante ma non garantisce la protezione richiesta per la vita di servizio prevista.

Corrosione del piombo e caduta dell'Impero Romano

Un'ingestione giornaliera di poche decine di microgrammi di piombo può provocare un avvelenamento progressivo con conseguenze molto gravi: da un iniziale mal di testa e perdita di appetito, si passa ad anemie, coliche addominali, sterilità maschile e femminile, cecità, disturbi mentali ed epilettici fino alla pazzia. Il saturnismo (così è detto questo tipo di avvelenamento) in passato era anche una malattia professionale che ha fatto vittime tra i lavoratori nel campo dell'estrazione e della raffinazione e della lavorazione del piombo, tra i tipografi quando la stampa usava ancora i caratteri di piombo, tra i lavoratori dell'industria degli accumulatori, tra i pittori che usavano giornalmente minio o biacca (*matto come un pittore* si diceva). Alcuni storici hanno indicato tra le cause della caduta dell'Impero Romano anche l'avvelenamento da piombo della classe dominante. Altri storici contestano questa ipotesi. In questa sede vediamo in che modo, secondo gli storici del primo gruppo, l'aristocrazia romana avrebbe ingerito piombo riprendendo le notizie soprattutto dalla memoria *Lead Poisoning and the Fall of Rome* di S.G. Gilfillan (J. of Occupational Medicine 7, 2, 1965). Ovviamente i Romani non avevano certo cognizione del fatto che il piombo poteva portare all'avvelenamento anche se già nel II secolo a.C il saturnismo era stato individuato come malattia professionale degli addetti all'estrazione e lavorazione di questo metallo e soprattutto Vitruvio in epoca augustea aveva messo in guardia circa i possibili rischi per la salute dovuti al piombo ingerito attraverso l'acqua. Scrisse infatti nel suo *De arte edificatoria* (8,6,10): "L'acqua dei tubi di argilla è più sana di quella dei tubi di piombo, questo metallo sembra infatti nocivo alla salute perché produce biacca. Se dunque vogliamo un'acqua tollerabile per la nostra salute sembra consigliabile non farla passare per tubi di piombo."

Torniamo ai Romani: il piombo era da loro ingerito attraverso l'acqua, le bevande, soprattutto il vino, e i cibi contaminati dai recipienti o dalle stoviglie di piombo in cui erano conservati o preparati.

Partiamo dall'acqua. Se l'acqua, portata all'interno delle case attraverso tubazioni di piombo, era dura e alcalina la quantità di piombo disciolto era trascurabile (basti pensare che la sostituzione delle tubazioni in piombo in alcune città europee con acqua dura e alcalina è avvenuta solo da pochi decenni). Quando invece l'acqua aveva bassa durezza e pH, per esempio si trattava di acqua piovana che ha entrambe queste caratteristiche, la quantità di piombo disciolto non era affatto trascurabile soprattutto se l'acqua era stata raccolta e conservata in serbatoi di piombo.

Passiamo al vino. La sorgente maggiore del piombo ingerito era costituita dal vino e dai suoi derivati (consumati praticamente solo dalla classe aristocratica e questo spiega perché solo i ricchi erano colpiti dal saturnismo). Gilfillan elenca 14 modi in cui questo metallo poteva passare nel vino. Ne citiamo solo due. Il vino, soprattutto se acido, poteva corrodere il piombo di cui erano fatti gli otri dove era conservato. Una quantità maggiore vi entrava attraverso uno sciroppo d'uva che veniva normalmente aggiunto. Questo sciroppo era ricco di piombo perché si otteneva concentrando il mosto d'uva prima della fermentazione in pentole rivestite appunto di piombo. La presenza nel vino del metallo di Saturno era apprezzato perché gli conferiva un gusto dolce e ne aumentava la conservabilità. Di fatto coloro che si potevano permettere di bere vino a pranzo e a cena assumevano una dose giornaliera di piombo sicuramente maggiore dei 45 μg indicati dall'Organizzazione mondiale della sanità come limite da non superare.

Lo sciroppo di cui sopra non veniva impiegato solo come aggiunta al vino ma anche per la conservazione delle olive e di vari tipi di frutta e per la preparazione di cibi. Piatti di lusso che utilizzano questo sciroppo sono descritti nei libri di Apicio (l'Artusi del tempo).

Studi su ossa ritrovate in tombe romane confermano la presenza di piombo in personaggi della classe dominante. D'altra parte gli storici ci tramandano che molti esponenti di questa classe, imperatori compresi, manifestano sintomi tipici del saturnismo. Claudio, per esempio, di cui era nota la propensione per il vino, soffriva di disturbi nella parola, aveva problemi alle articolazioni, era colto spesso da prolungati attacchi di riso del tutto ingiustificati, pativa di ricorrenti attacchi di mal

di stomaco ed era soggetto a disturbi mentali che lo portarono più volte sull'orlo del suicidio. Anche Tiberio, Caligola, Nerone, Galba e Nerva, e quasi tutti gli imperatori del tardo impero, noti come forti bevitori di vino, presentarono alcuni di questi sintomi.

La patina nobile

Il nome di patina nobile è riservato alla patina verde creata dalla corrosione del rame o del bronzo. Alcune delle più antiche osservazioni e riflessioni sul fenomeno corrosivo riguardano proprio questa patina. Plutarco nel *De Pythiae Oraculis* parla di una statua posta all'entrata del santuario di Apollo in Delfi che, pur vecchia di secoli, si presenta coperta di una patina di un brillante colore uniforme; e si chiede se questa sia stata prodotta dagli antichi maestri scultori con speciali miscele o lavorazioni, o se invece si sia formata per azione dell'atmosfera che penetrando nel bronzo ne ha spinto fuori la corrosione; o, infine, se è il bronzo stesso che, invecchiando, l'ha prodotta.

Nel mondo greco e romano, per le opere in bronzo, si preferisce una finitura che faccia risaltare il colore naturale del metallo e quindi, di solito, il problema è quello di evitare la formazione di ruggine (*aerugo*, ruggine del bronzo) con periodici interventi di pulitura e di oliatura. A volte, però, l'artista rompe la tradizione e cerca l'attacco corrosivo anziché impedirlo. Sui cavalli di San Marco, per esempio, intaglia la doratura della criniera per attenuare la lucentezza dell'oro con il colore del bronzo sottostante o, meglio, dei suoi prodotti di corrosione. Addirittura, in qualche caso, non utilizza il processo corrosivo solo per dare finitura a un'opera sostanzialmente già compiuta, ma anche per esprimere sentimenti e stati d'animo. Racconta Plinio come lo scultore Aristonide, nel rappresentare Atamante sconvolto per aver gettato il figlio Learco da una rupe, utilizzasse una lega di rame e ferro in modo che il ferro, arrugginando all'interno della brillante superficie del metallo, potesse esprimere la vergogna e lo sgomento dell'uomo.

Nel Rinascimento parte della fusione del bronzo risorge e nasce la patinatura artificiale. Scrive il Vasari nel suo trattato sulla scultura: "Il bronzo piglia con il tempo per sé medesimo un colore che trae in nero e non in rosso come quando lo si lavora. Alcuni con l'olio lo fanno venire nero, altri con l'aceto lo fanno verde ed altri con la vernice li danno il colore di nero tale che ognuno lo conduce come più gli piace". La diffusione della patinatura artificiale su larga scala avviene solo nella prima metà del

secolo scorso. Anche se si moltiplicano i trattamenti e le ricette usate e quindi i colori ottenuti, la patinatura continua ad essere un'arte basata sulla maestria e la creatività di coloro che la eseguono, più che sul loro sapere tecnico. E infatti spesso sono gli artisti stessi a realizzarla.

E nemmeno successivamente si trasforma in un'operazione in grado di portare a risultati completamente prevedibili e riproducibili, se uno scultore del calibro di Henry Moore, ancora nel 1967, la definisce un intervento molto eccitante ma dai risultati incerti. Scrive infatti: "Il bronzo quando è esposto all'aria aperta, in particolar modo se si è in vicinanza del mare, si ricopre nel tempo di una bella patina verde. Ma qualche volta non si può aspettare che la natura faccia il suo corso, per cui cerchi di accelerare i tempi trattando il bronzo con acidi vari che producono effetti diversi. Alcuni rendono nera la superficie, altri rossa. Io, di solito, quando preparo il calco ho un'idea della finitura del bronzo che voglio scura o chiara e ho un'idea del colore che intendo ottenere. Quando il getto torna dalla fonderia passo a dare la patina e questa qualche volta viene bene ma qualche volta tu non riesci a rifare quello che hai già fatto in altre occasioni. È molto eccitante ma poco riproducibile questa operazione di patinatura del bronzo."(H. Moore, *Henry Moore on Sculpture*, 140, Philip James, New York, 1967).

L'Arte della corrosione

Leopoldo Nobili e la metallocromica arte

Leopoldo Nobili, uno scienziato quasi dimenticato dell'inizio del secolo diciannovesimo che diede importantissimi contributi nel campo dell'elettromagnetismo, della termoelettricità e dell'elettrochimica, è stato il primo ad occuparsi di colorazione dei metalli mediante ossidazione anodica sia per scopi scientifici sia per prestar mano alle arti. Le sue ricerche in questo campo si svolgono a Reggio Emilia a partire dal 1826 e vengono bruscamente interrotte nel 1831 quando, dopo l'insurrezione della sua città contro il Duca Estense e la successiva restaurazione imposta dalle truppe austriache, deve lasciare Reggio e riparare a Parigi. L'anno seguente, anche per l'intervento di un gruppo di amici fiorentini, il Granduca Leopoldo II lo chiama a Firenze e, nonostante i suoi trascorsi liberali e repubblicani, lo nomina professore dell'Imperial Regio Museo di Fisica e di Storia Naturale permettendogli in tal modo di riprendere in pieno la sua attività di ricerca proprio nel laboratorio del Museo. Purtroppo passano solo tre anni e si riacutizza un vecchio male da lui contratto durante la campagna di Russia - fu capitano di artiglieria al seguito di Napoleone - per gli stenti sofferti nella disastrosa ritirata e soprattutto nella breve ma drammatica prigionia. Muore prematuramente il 17 agosto 1835. Viene sepolto in Santa Croce dove sulla sua tomba si può leggere: "A Leopoldo Nobili [...] con alta teoria ed ammirati ritrovamenti della fisica scienza promotore, della metallocromica arte inventore e maestro."



Leopoldo Nobili

Trassilico - 5 luglio 1784

Firenze - 22 agosto 1835

Padre della metallocromica arte

Scrive dunque Nobili nel 1830: “Scopersi nel 1826 una nuova classe di fatti a cui diedi il nome di apparenze elettrochimiche. Uno degli esperimenti principali consiste in questo: si dispone una punta di platino sopra una lamina di questo stesso metallo. La punta insiste verticalmente sulla lamina, la quale ha la posizione orizzontale sul fondo di un vaso di vetro o di porcellana. Si versa dentro questo recipiente una soluzione di acetato di piombo. Si pone alla fine in comunicazione la punta con il polo negativo di una pila e la lamina con il polo positivo; e si vede, all'atto istesso in cui si compie il circuito, formarsi sulla lastra, precisamente al disotto della punta, una serie d'anelli colorati consimili a quelli che compariscono in mezzo alle lenti di Newton. Questo fatto, che sorprende la prima volta chiunque l'osserva, mi condusse alla scoperta di parecchi altri.”

A questo punto è forse opportuno interrompere il racconto di Nobili per fornire qualche informazione ausiliaria. Il passaggio di corrente tra due elettrodi metallici immersi in una soluzione di acetato di piombo produce alla superficie dell'elettrodo positivo, che funziona da anodo, una pellicola di biossido di piombo che dà origine al fenomeno dell'interferenza e quindi sulla superficie appaiono colori diversi a seconda dello spessore della pellicola. Pertanto se la geometria del sistema utilizzato - e cioè dell'anodo, del catodo e della cella - è tale per cui la corrente risulta distribuita in modo uniforme alla superficie anodica, si ottiene un film di spessore e quindi di colore uniforme. Se questo non succede, lo spessore è diverso in ogni punto della superficie e varia come la densità della corrente locale. Di conseguenza variano anche i colori che realizzano in tal modo una mappatura cromatica dello spessore e della densità di corrente: le apparenze appunto.

Torniamo al racconto di Nobili. “Previdi fin dal primo momento il partito che potevano ricavare le arti da questo nuovo metodo di colorare i metalli, ma non fu poi che verso la fine del 1827 che cominciai ad occuparmi seriamente di questa applicazione. Trascorro sui primi tentativi per fermarmi un momento sui prodotti che ottenni nel corso del 1828 e che presentai in novembre dello stesso anno all'Istituto di Francia. Consistevano questi in molte lamine colorate che per la bellezza delle tinte, per la precisione de' contorni e la dolcezza delle sfumature

attirarono a sé gli sguardi di tutta quell'illustre assemblea. L'arte era ormai giunta al segno di prender posto fra le altre: le conveniva un nome per distinguerla; fu scelto quello di metallocromia per consiglio degli stessi dotti dell'Istituto." (Francesco Bordè, nipote di Nobili scriverà qualche anno dopo: "E furon i dotti di quell'illustre consesso piacevolmente sorpresi e gradevolmente meravigliati che dall'elettrico, il quale nel fulmine risponde di sì orrida luce, potesse aver origine tanta vaghezza e così delicata armonia di tinte").

La scala cromatica di Nobili

Nobili realizza ben 44 tinte distinte su altrettante lastre metalliche e le dispone nella scala cromatica riportata nella figura ("il cembalo dei colori" nel suo immaginoso linguaggio).

"[Nella scala cromatica] le tinte sono disposte secondo l'ordine dei veli, o lamine sottili, da cui derivano. Il colore del velo più sottile è il N° 1, indi vengono man mano i colori prodotti dai veli più grossi. [È chiaro], dunque, che questi colori sono prodotti da veli o lamine sottili [proprio come] i colori delle bolle di sapone e degli anelli osservati da Newton intorno al punto di contatto di due vetri o lenti leggermente convesse. L'ordine dei colori dovrebbe combinare esattamente con quello della mia scala: combina difatti."

Così definisce le sue tinte del primo, del secondo, del terzo e del quart'ordine a seconda che corrispondano al primo, secondo, terzo o quarto anello di Newton. Poi va oltre. Ricorre alle tavole dello scienziato inglese per definire gli spessori dello strato di ossido che danno i diversi colori supponendo "che la refrazione dei veli

SCALA CROMATICA

44	Lacca rosea	(30)	IV. ^o ORDINE
43	Verde-giallo rossiccio	(28)	
42	Verde-giallo	(27)	
41	Verde	(26)	
40	Violaceo-verdognolo	(25)	III. ^o ORDINE
39	Lacca-violacea	(24)	
38	Lacca-rosea	(23)	
37	Rancio-roseo		
36	Rancio-verde	(21)	
35	Verde-rancio		
34	Verde-giallo	(20)	
33	Verde-giallognolo		
32	Verde	(19)	II. ^o ORDINE
31	Porpora-verdognola	(18)	
30	Lacca turchiniccia	(17)	
29	Lacca-purpurea	(16)	
28	Lacca accesa	(15)	
27	Lacca		
26	Lacca-rancia	(14)	
25	Rosso-rancio		
24	Rancio-rosso		
23	Rancio-rossiccio		
22	Rancio	(13)	I. ^o ORDINE
21	Giallo-rancio		
20	Giallo acceso		
19	Giallo		
18	Giallo chiarissimo	(12)	
17	Celeste-giallognolo		
16	Celeste		
15	Blu chiaro	(11)	
14	Blu		
13	Blu carico		
12	Indaco	(10)	
11	Violetto	(8)	
10	Rosso-violaceo	(7)	
9	Ocria-violacea		
8	Ocria		
7	Rosso di rame	(6)	
6	Fulvo acceso		
5	Fulvo		
4	Biundo acceso	(5)	
3	Biundo d'oro		
2	Biundo		
1	Biundo argentino	(4)	

“I piccoli numeri tra parentesi sono presi dalla Tavola di Newton, trascurate le frazioni, e sono quelli che appartengono alle lamine sottili d'acqua.” L'unità di misura è il milionesimo di pollice inglese.

La scala cromatica è descritta da L. Nobili nelle *Mémoire sur le couleur en général et en particulier sur une nouvelle échelle chromatique déduite de la métallochromie à l'usage des sciences et des arts*, Bibl. Univ., 49, pp. 337 and 50 pp.35, Genève, 1830 in italiano in *Antologia*, Firenze, 39, 117, 1830

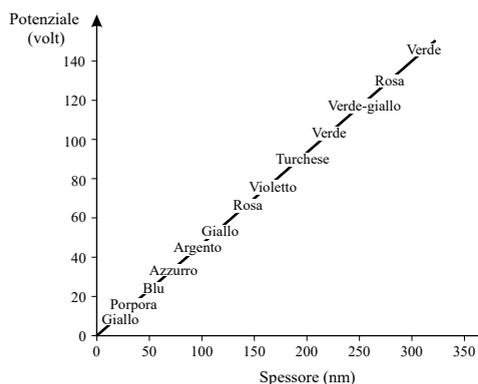
elettro-chimici fosse la medesima di quella dell'acqua" e li riporta nella scala, accanto alle varie tinte. Utilizza come unità di misura il milionesimo di pollice inglese, che corrisponde a circa 25 nanometri e precisa: "La nostra scala comincerebbe dunque da un velo uguale in grossezza a quattro di quelle unità (circa 100 nm), e terminerebbe con uno uguale a trenta delle stesse unità (circa 750 nm)".

Oggi tutti parlano di nanomateriali. Nobili studiava le proprietà dei nanofilm e ne misurava lo spessore già prima del 1830 ma nessuno lo ricorda.

Le *apparenze* di Nobili hanno un posto nella storia dell'elettrochimica perché hanno aperto gli studi sulla distribuzione di corrente nei sistemi galvanici e fornito materia di meditazione a numerosi matematici ed elettrochimici venuti dopo di lui (e per citare solo i più illustri: Marianini, Becquerel, De La Rive, Riemann, Mach, Volterra) interessati alla soluzione di problemi di campo che come quello elettrico sono retti dall'equazione di Laplace. Le *apparenze*, infatti, non sono altro che la soluzione grafica, o per meglio dire cromatica, dell'equazione di Laplace. La sua metallocromia non è invece mai giunta al segno di prender posto fra le altre arti come il suo inventore sperava.

Ossidazione creativa su titanio

Solo due metalli sono di per sé colorati: l'oro e il rame. Tutti gli altri, una sessantina presentano tonalità tra il grigio e il bianco. Spesso, tuttavia, le loro superfici appaiono colorate. A volte questo si verifica perché si ricoprono di patine di prodotti di corrosione; altre volte perché si rivestono di un velo di ossido sottilissimo e trasparente, in grado di riflettere e rifrangere la luce e quindi di produrre il fenomeno noto con il nome di *interferenza*. È quello che succede al titanio ossidato. Infatti se alla superficie di questo metallo si produce una pellicola di ossido, facendo per esempio passare una corrente continua dal titanio ad un controlettrodo attraverso opportune soluzioni (cioè ossidando anodicamente il metallo), la superficie assume colori che dipendono dallo spessore di questo film il quale, a sua volta, dipende dal potenziale applicato. Più precisamente portando questo potenziale da qualche volt a 140 V, lo spessore passa da qualche nanometro, cioè da qualche milionesimo di millimetro, a più di 300 nm, e i colori cambiano secondo la sequenza: giallo – porpora – blu – azzurro – argento – giallo – rosa – violetto – turchese – verde – verdegiallo – rosa – verde con un'infinità di tinte intermedie. Sono colori altrettanto belli di quelli dei fiori, degli animali, dei minerali o degli spettacoli naturali come l'arcobaleno, le aurore o i tramonti.



Relazione tra potenziale applicato e spessore del film

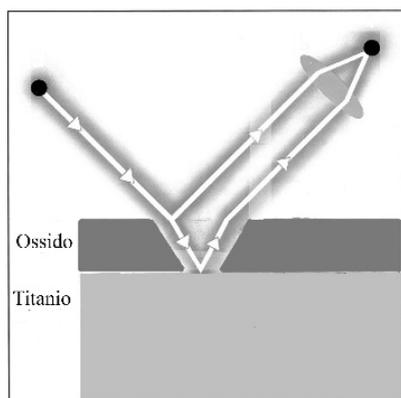
Potenziali, spessori della pellicola d'ossido e colori della prima scala su titanio

I film di ossido che danno colori di interferenza non si producono solo per ossidazione anodica, anche se questa rimane la via maestra per ottenerli. Film di questo tipo si possono ottenere anche ad alta temperatura per reazione con l'ossigeno; e non solo su titanio ma su molti altri metalli. Sono di interferenza, per esempio, le tinte che si vedono spesso in vicinanza delle saldature, sulla superficie dei trucioli prodotti dalla lavorazione al tornio, sui pezzi sottoposti a trattamenti termici. E, se lasciamo il campo dei metalli, sono di interferenza anche i colori iridescenti dei film di olio sull'acqua, delle bolle di sapone, delle piume di certi uccelli (quelle del pavone per esempio), delle ali di certe farfalle o del corpo di certi pesci e insetti.

Fenomeno dell'interferenza

Quando osserviamo una superficie di titanio ricoperta da una pellicola di ossido, il nostro occhio è raggiunto da due onde luminose sovrapposte: una riflessa dalla faccia superiore del film che è a contatto con l'atmosfera e l'altra dalla faccia inferiore che è invece a contatto con il metallo. La seconda onda luminosa effettua in più, rispetto alla prima, un doppio attraversamento dell'ossido. Se supponiamo che la superficie del titanio sia illuminata con luce monocromatica quest'onda esce in fase con l'altra solo se tale percorso addizionale contiene un numero intero di lunghezze d'onda; in caso contrario risulta fuori fase, oppure, addirittura, in opposizione di fase. Quando fra le due oscillazioni vi è una perfetta sincronia le due onde sovrapponendosi si rafforzano. Quando invece le due oscillazioni sono in opposizione di fase, sommandosi si annullano. Nelle situazioni intermedie si potrà avere, a seconda dei casi, un'interferenza additiva o invece sottrattiva e quindi rafforzamento o invece affievolimento di certe bande di colore. Di conseguenza, se illuminiamo la lastra superficie del titanio con luce bianca, che come noto contiene tutti i colori, le due onde per un determinato colore, cioè per una certa lunghezza d'onda, arrivano al nostro occhio in concordanza di fase e quindi vi è un rafforzamento, mentre per un altro colore risultano in opposizione di fase e quindi vi è estinzione. Per tutti gli altri

colori a seconda dei casi si ha rafforzamento o affievolimento. Naturalmente al variare dello spessore del film variano sia i colori che si rafforzano sia quelli che si indeboliscono o addirittura si annullano, e pertanto varia la tinta che l'osservatore percepisce.



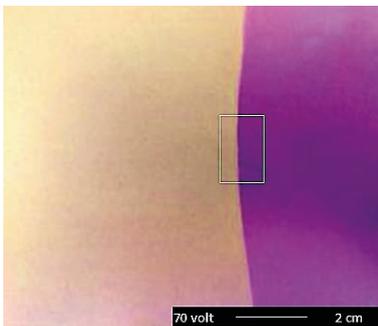
Fenomeno dell'interferenza alla superficie del titanio ossidato

Memoria del titanio

Per ottenere colori intensi e preziosi le cose sono un po' più complicate di come le abbiamo espone sopra. Per chiarirle è necessario ricordare un particolarissimo comportamento di questo metallo. Si tratta di un comportamento che sembra quasi ricollegarsi più al mondo vivente che a quello inorganico e che può essere visto come una sorta di imprinting. Come il primo oggetto in movimento che gli anatrocchi di Lorenz vedono appena usciti dal guscio ne condiziona il comportamento per tutta la vita, così il valore del potenziale che il titanio vede negli istanti iniziali della sua ossidazione condiziona le proprietà dell'ossido con cui verrà poi ricoperto. E come quello degli anatrocchi, anche questo *imprinting* è precoce, nel senso che il codice di comportamento che il potenziale trasmette al metallo può essere registrato solo nei primissimi istanti della crescita dell'ossido, anche se manifesta i suoi effetti a crescita ultimata; ed è irreversibile, perché non può essere variato una volta inserito. Si possono così avere tre situazioni a seconda che negli istanti iniziali (cioè nei primi millesimi di secondo) l'ossidazione si produca a potenziali uguali, superiori o inferiori ad un valore critico che dipende dall'ambiente

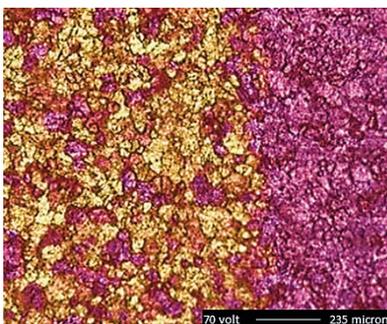
in cui si opera. Se l'ossidazione inizia proprio al potenziale critico si ottiene un film il cui spessore cresce con il potenziale fino a superare i 300 nanometri attraverso tutta la scala dei colori prima descritta. Visti al microscopio questi colori sono perfettamente uniformi e distribuiti su tutta la superficie. Questa scala è la più ricca di tinte e presenta le tonalità più intense, per questo la chiamiamo prima o principale. Gli spettri di diffrazione di raggi X e quelli Raman provano che i film di ossido di questa scala hanno una struttura amorfa come quella del vetro.

Se l'ossidazione inizia a valori inferiori al potenziale critico solo alcune facce dei grani cristallini che costituiscono il metallo si ricoprono dello stesso film amorfo. Sulle altre si forma invece un film bianco di struttura non ben definita. Si ottiene quindi ancora la scala cromatica principale ma più sbiadita della precedente e tanto più sbiadita quanto più il potenziale iniziale si discosta da quello critico. Infine se l'ossidazione inizia a potenziali maggiori al potenziale critico si formano ossidi cristallini che danno luogo ai colori della *seconda* scala cromatica, meno ricca di tinte della prima, con colori che passano dal rossastro, al turchese, al bianco per assumere una tonalità marrone oltre i 100 volt. Dopo l'istante iniziale, è dunque possibile



Titanio anodizzato con colori della prima (a destra) e della seconda scala (a sinistra) a livello macroscopico e microscopico

Museo di Corrosione @PoliLaPP



cambiare i colori ma solo all'interno della prima o, rispettivamente, della seconda scala, ma non è possibile passare da tinte dell'una a tinte dell'altra scala. Questo comportamento può a prima vista sembrare addirittura una limitazione come quella di un pianoforte che attiva soltanto i tasti bianchi o soltanto quelli neri a seconda che la prima nota sia prodotta da un tasto bianco o invece nero. Ma non è affatto così. Diverse applicazioni sono basate su quanto *l'imprinting* del titanio preclude non meno che su quanto consente.

Applicazioni decorative

La disponibilità dei colori della prima e della seconda scala in una gamma molto ampia di tonalità, la possibilità di ottenere superfici con colorazioni perfettamente uniformi o con gradazioni continue o, al contrario, di localizzare le tinte sulla superficie del titanio per esempio ricorrendo a schermi opportuni apre al titanio il mondo del design e della gioielleria. La possibilità di ricorrere a un pennello imbevuto di soluzione salina e opportunamente adattato per trasportare la corrente elettrica; fanno sì che l'ossidazione anodica del titanio possa diventare una tecnica di pittura che potremmo dire tradizionale, o quasi.

Apparenze

Il titanio consente di ottenere immagini di origine diversa per definire le quali è giusto ricorrere al nome di apparenze, introdotto nel 1827 ai primordi dell'elettrochimica, da Leopoldo Nobili, l'inventore della metallocromia. Queste apparenze mostrano aspetti invisibili di alcuni fenomeni già avvenuti o di altri mentre si producono sulla superficie del titanio. Abbiamo chiamato le prime *di campo*, le seconde *di movimento*. Le apparenze del primo tipo si ottengono quando si ossida il titanio con correnti distribuite in modo disuniforme. Esse costituiscono la mappa degli spessori degli ossidi prodotti o della carica scambiata. In condizioni particolari e con qualche approssimazione danno anche la distribuzione della corrente sulla superficie del titanio e il campo elettrico nelle sue immediate vicinanze: in questi casi, rappresentano la *soluzione cromatica* dell'equazione di Laplace relativa appunto al campo elettrico che li ha generati. Queste apparenze fotografano dunque il paesaggio



Palle (omaggio a Leonardo da Vinci)
1996
40 x 40 cm

nanostrutturato degli ossidi e i vari colori, come le curve di livello, ne danno l'orografia. Possono ovviamente essere variate nelle forme e nei colori cambiando la distribuzione di corrente, le condizioni operative o quelle al contorno. Ma sempre portano a paesaggi immobili, eterei, stupefatti. E, anche se descrivono il mondo infinitamente piccolo e complesso ove operano le nanotecnologie, trasmettono visioni astrali e sensazioni di levità, di sospensione, di calmo incantesimo direbbe Calvino.

Le altre apparenze, quelle di movimento, si ottengono invece applicando al titanio potenziali oscillanti mentre il metallo è immerso o viene a contatto con una soluzione. Ogni volta che il potenziale si allontana dalla soglia critica o vi fa ritorno e quindi cambia la scala cromatica, sulla superficie del titanio rimane impressa la posizione del liquido. Se questo è in quiete si ottengono linee orizzontali più o meno spaziate a seconda della frequenza degli impulsi e della velocità di immersione. Ma se è mosso, nascono apparenze che uniscono alla magia dei colori del titanio il fascino del moto dei fronti d'onda nel transitorio iniziale a pelo libero in cui bagnano la superficie del metallo. Camilla Cederna, che vide in anteprima alcune di queste *apparenze*, così scrisse nel 1969 nella rubrica *Il lato debole* che teneva settimanalmente su l'Espresso: "Un modo fantastico di disegni e colori, il violetto che si affianca e si fonde con tutta la gamma dei blu dal cielo più pallido al più intenso cobalto, il verde



Onde giapponesi
1982
13 x 17 cm

che circonda il porpora e l'oro per sfumare via in vaghe onde azzurrine; è tutto un intrico di segni e di linee che formano giungla, gorgo di schiume, simmetriche occhiate fronde cerchi asimmetrici e per di più ondulati, angoli e righe in allucinante rincorsa, è tutto un elegantissimo geroglifico spesso anche vagamente liberty". Queste apparenze dipendono dalle modalità con cui hanno luogo movimenti che le generano. Pertanto è possibile variarle curvando e forando le lastre di titanio da trattare; ponendo sulla loro superficie tessuti o reti o altri ostacoli; variando le modalità di immersione o agitando la soluzione in modo da creare onde, scie, vortici o increspandone la superficie con tutti i trucchi che abbiamo imparato da bambini nel giocare con l'acqua della vasca da bagno e delle pozzanghere.

Oltre a quelle fluidodinamiche, è anche possibile ottenere apparenze chimico-fisiche di grande interesse scientifico ed estetico immergendo nel liquido conduttore il titanio previamente *bagnato* con un liquido non conduttore. In questo modo si fissano le successive posizioni del fronte di avanzamento della soluzione mentre sposta dalla superficie metallica il liquido che la ricopre, lo porta in soluzione, si miscela o reagisce chimicamente con questo. Anche in questo caso la natura si rivela in un numero praticamente illimitato di forme, superando con le sue infinite possibilità l'immaginazione dell'uomo. Proprio come sosteneva Pascal: si stancherà prima l'immaginazione di creare che la natura di rivelarsi.

A differenza delle apparenze di campo dove prevalgono i paesaggi fuori dal tempo e dove le modulazioni dei colori organizzano lo spazio, quelle di movimento raccontano la storia di come particolari processi idraulici o chimico-fisici si sono

prodotti e le discontinuità cromatiche, generate dal pulsare ciclico del potenziale, scandiscono il tempo, come il ritmo in musica. Verrebbe da dire, parafrasando Klee, che mentre le prime pongono ordine alla quiete, le seconde lo pongono al movimento. Le apparenze di campo e quelle di movimento sono dunque diverse e trasmettono sensazioni diverse. C'è una cosa però che fanno in egual misura e altrettanto bene. È quella di mostrare che il lato nascosto della natura reso da loro visibile non cede per bellezza a quello che si offre quotidianamente al nostro sguardo.

Momento creativo

A volte chi fa nascere le apparenze, oltre che essere l'operatore alla macchina da presa, è lo sceneggiatore e il regista nel senso che dapprima immagina il paesaggio nanometrico definito dalla distribuzione del potenziale o la *storia* idraulica o chimico-fisica da mettere in scena, poi la fa avvenire sulla superficie del titanio (sulla ribalta del titanio verrebbe voglia di dire) e ne registra la magia e le modalità evolutive. Il momento più intenso è quello in cui, immaginato il fenomeno, si accinge a produrlo. Qui inizia lo stato di attesa, la suspense, il segreto magnetismo che hanno le soglie, i passaggi, l'intravedere, il contatto con l'inconosciuto, per usare le parole di Giancarlo Consonni, e da questo momento tra operatore e fenomeno naturale, scrive Maria Corti, scatta una sorta di comunanza creativa.

Il metodo illustrato non è quindi soltanto un mezzo per fissare o per svelare e ammirare o studiare un mondo di fenomeni naturali spesso altrimenti invisibile. È anche uno strumento per interagire, modificare, giocare con questo mondo e per utilizzarlo, attraverso le risorse della fantasia e dell'inventiva, al fine di crearne un altro fatto di forme che non riproducono più quelle della natura, anche se ne rispettano fedelmente le leggi. Insomma un immaginario progettato, scrive Lodovico Meneghetti, fuori le casuali forme fantastiche della natura, ma dentro le sue regole fenomeniche. Ma c'è un altro aspetto intrigante delle apparenze di movimento, legato al fatto che possono cogliere solo i fronti d'onda nei loro transitori iniziali ma non i movimenti permanenti. Questa circostanza, fa notare Costantino Fassò, sul

piano scientifico forse può essere considerata un limite; ma su quello estetico ed emozionale conferisce alle apparenze addirittura una dimensione “faustiana” perché consente loro di fissare lo splendore dell’attimo fuggente e quindi di realizzare il sogno appunto di Faust cui Goethe fa dire: “Ch’io possa dire all’attimo, fermati perché sei bello!”

Altre possibilità

Ci siamo soffermati a lungo sulle apparenze ma un’identica attenzione avremmo potuto dedicarla ad altri effetti grafici e cromatici che è possibile ottenere su titanio. Ci limitiamo a citarne alcuni. Si può applicare tra un pennello mosso alla superficie del titanio e la superficie stessa una successione di impulsi elettrici tali da ottenere un’alternanza di colori della prima e della seconda scala: vengono così fissate le successive posizioni del fronte avanzante del pennello con lo stesso ritmo con cui vengono inviati gli impulsi. Si possono attaccare selettivamente gli ossidi e quindi i colori della seconda scala e sostituirli con altri della prima e ottenere così una sorta di niello elettrochimico: niello come la vecchia tecnica con cui gli orefici medioevali effettuavano intarsi sulla superficie di oggetti d’oro e li evidenziavano riempiendoli con opportune sostanze; elettrochimico perché questa operazione su titanio non si compie con il bulino ma sfruttando appunto un processo elettrochimico. Si possono trattare le lastre colorate con soluzioni particolari e passare dal colore al bianco e nero. Si possono produrre colori perfettamente stabili ed altri invece a decadimento programmato e quindi passare dall’eterno all’effimero. Infine si possono creare rugosità differenziali oppure zone riflettenti o al contrario opache, e quindi effetti di profondità, di tridimensionalità e, con illuminazioni che alternano luce bianca e colorata, giochi cromatici speciali e altro ancora.

Scrivono Consonni, la disponibilità di un materiale straordinario, che permette di ottenere colori preziosi e forme non imitate ma fatte produrre dalla natura stessa in tutta la loro perentoria eleganza, non può che tradursi in una sfida al suo uso artistico.

Parliamo di titanio

Origini, metodi di produzione, costi e applicazioni del metallo à la page nei più disparati settori della vita. E per il futuro? Nessun limite, soprattutto per gli architetti.

Vanno sfatate alcune leggende che riguardano il titanio. Anzitutto non è un elemento raro. Nella scala dei metalli più diffusi della crosta terrestre, dove è presente con una concentrazione pari allo 0,6 per cento, è superato solo dall'alluminio, dal ferro e dal magnesio. Viene quindi prima di metalli largamente impiegati come il rame, lo zinco, il cromo. In secondo luogo la sua scoperta non è recente ma risale a più di duecento anni fa. Caso mai, abbastanza recente è il processo che consente di estrarlo dai minerali (processo Kroll), che è del 1937, e, più recente ancora, la sua applicazione e la sua produzione su scala industriale che si hanno solo dopo la Seconda guerra mondiale.

Infine è un metallo caro ma non carissimo. Le difficoltà di concentrare il minerale di partenza e di estrarlo da questo, e gli elevati costi energetici per separarlo dall'ossigeno a cui lo lega una forte affinità, fanno sì che venga oggi a costare circa dieci volte più dell'acciaio inossidabile.

Tuttavia, se il confronto si fa a parità di volume - o a parità di superficie di lamiere di ugual spessore - il suo costo supera solo di sette-otto volte quello dell'inossidabile perché la densità di quest'ultimo è quasi doppia della sua. E per la maggioranza delle applicazioni è questo il confronto che conta.

Titanio: mitologia e laboratorio

Nel 1789 il chimico francese Vauquelin nell'analizzare un particolare minerale, il rutilo, TiO_2 , vi trova un elemento sconosciuto. La stessa cosa succede due anni dopo al reverendo inglese Gregor mentre studia le sabbie del distretto minerario della sua parrocchia, in Cornovaglia, che oggi si sa essere ricche di ilmenite, il minerale più diffuso del titanio, $FeTiO_2$.

Nel 1795, anche il chimico tedesco Klaproth, in altre sabbie provenienti dall'Ungheria, trova un nuovo elemento, dimostra che è lo stesso individuato da Gregor e lo chiama titanio.

Sono due le versioni sull'origine del nome. Secondo alcuni Klaproth si ispirò ai Titani, i sei figli di Urano (il cielo) e di Gea (la terra), i quali, secondo il racconto di Esiodo, ingaggiarono la lotta con Giove per la conquista dell'Olimpo e, sconfitti, furono precipitati nel Tartaro. Secondo altri, si ispirò invece a Titania, la moglie di Oberon il re degli Elfi nella mitologia nordica, e co-protagonista, col marito, nel dramma di Shakespeare *Sogno di una notte di mezza estate*.

Per ottenere, in laboratorio, titanio in quantità apprezzabili occorre arrivare al secondo decennio del XX° secolo. È però solo nel 1937 che Kroll sviluppa un processo che apre la strada alla sua produzione industriale.

Nonostante i numerosi tentativi di produrlo per via elettrochimica - come succede per altri metalli che hanno forte tendenza a legarsi all'ossigeno come l'alluminio, il magnesio o il sodio - il titanio viene ancora prodotto con il processo Kroll che non si ispira alla tradizionale metodologia metallurgica ma piuttosto a quelle tipiche della chimica inorganica. In un reattore chimico viene preparato, a partire dall'ossido e da carbone, il tetracloruro di titanio ($TiCl_4$). Poi in un altro reattore lo si fa reagire con il magnesio. Si ottengono in questo modo piccoli grani del metallo che vengono poi compattati in forma di spugna. Solo in seguito ad un successivo processo di purificazione e ad un trattamento in forno ad arco della spugna si ottiene il metallo.

Le diverse applicazioni

La produzione industriale del titanio comincia nel 1947. Da allora le sue applicazioni non hanno fatto altro che crescere e diversificarsi. Inizialmente viene utilizzato solo in campo militare nei settori spaziale e aeronautico. Quindi negli anni Sessanta entra nell'industria chimica e, qualche anno dopo, in quella elettrochimica. Poi negli anni Settanta-Ottanta trova impiego in tutti i rimanenti settori: meccanico, petrolchimico, energetico, dei trasporti aerei, terrestri e marini, architettonico, del restauro dei monumenti, alimentare, ecologico, biomedico, dello sport e del tempo libero.

Il titanio ha elevato punto di fusione (1650 °C), basso coefficiente di dilatazione termica, non è magnetico, non si fragilisce a bassa temperatura. Il suo rapporto resistenza meccanica/densità nell'intervallo 200-500 °C è migliore rispetto a quello degli altri metalli. Si può produrre in getti, è forgiabile, lo si può saldare e lavorare con le macchine utensili. È disponibile, come metallo e come lega, in un'ampia gamma di caratteristiche meccaniche, di resistenza alla corrosione e di finitura superficiale nel suo colore grigio naturale o nelle tinte che gli conferiscono i suoi ossidi.

Oggi le sue applicazioni sono le più svariate. La resistenza meccanica, la leggerezza e l'inossidabilità lo fanno impiegare nella costruzione di aerei, elicotteri, sommergibili e ne privilegiano l'impiego per componenti di motori, accessori per auto, attrezzature sportive - bastoni da golf, racchette da tennis, sci, biciclette, attrezzature subacquee - e per il tempo libero, dalle vanghe da giardinaggio di lusso ai corpi per macchine fotografiche ultraleggere.

La resistenza alla corrosione

La resistenza alla corrosione lo rende concorrenziale nel settore della reattoristica chimica e dello scambio termico. La capacità di formare con altri metalli - quali l'iridio e il rutenio - pellicole superficiali con speciali caratteristiche elettrochimiche, lo trasformano nel perfetto anodo insolubile che a partire dagli anni Settanta ha rivoluzionato l'industria del clorosoda e successivamente ha dato contributi notevoli allo sviluppo della galvanica e della protezione catodica.

L'aspetto caldo ed attraente e la resistenza agli agenti atmosferici lo inseriscono tra i materiali ideali per applicazioni architettoniche nonostante il prezzo relativamente elevato. Il basso coefficiente di dilatazione termica e l'inalterabilità rendono possibile il suo accoppiamento con materiali ceramici o lapidei e quindi il suo impiego nel restauro di beni architettonici e di opere d'arte: cosa che è già avvenuta, per altro, per il Partenone, l'Eretteo, la colonna Traiana, quella Antonina, la Fontana di Trevi, per limitarci solo a qualche esempio.

La biocompatibilità e la resistenza meccanica lo impongono per protesi ortopediche, impianti dentari, pace makers. L'ipoallergenicità, la leggerezza, la resistenza, la bellezza delle tinte gli aprono il mondo delle montature degli occhiali e della gioielleria.

E, infine, tutte le diverse proprietà finora elencate e altre ancora, come la capacità di riprendere forme avute in precedenza (la cosiddetta *memoria di forma*) o di ricoprirsi di colori forti e delicati, ne favoriscono l'impiego nei settori del design, della moda, dell'arredamento e nel mondo dell'alta tecnologia. La strada maestra per ottenere il titanio colorato è quella di ossidararlo per via elettrochimica.

Il titanio è quindi il metallo dalle caratteristiche svariate, spesso estreme, e dalle molteplici applicazioni. Pertanto deve essere annoverato a pieno diritto nella rosa dei metalli industrialmente più importanti.

Un materiale così affascinante, che entra nel mondo della tecnologia, dell'arte e della salute, che serve per volare e per scendere negli abissi marini, per guarire e per uccidere, per fornire grazia e dare forza, per far sognare e per realizzare sogni, potrebbe essere illustrato con più calore e fantasia. Ma forse non è necessario. Per farlo apprezzare bastano gli elenchi delle sue caratteristiche e dei suoi impieghi che si trovano nei bollettini dei produttori e dei venditori di metalli.

Però, se proprio qualcuno vuole, si può aggiungere che è stato lui a portare l'uomo sulla luna o che il Titanic è andato a fondo perché non era di titanio. Oppure può far raccontare a Omero o a Esiodo la lotta dei Titani per la conquista dell'Olimpo o a Shakespeare quella della regina delle fate, Titania, e di re Oberon suo marito che, per farla innamorare...

Le applicazioni architettoniche

L'aspetto attraente del titanio ossidato e la sua resistenza agli agenti atmosferici hanno aperto a questo materiale il settore architettonico. La maggioranza delle applicazioni è in Giappone e riguarda coperture, rivestimenti esterni ed interni di edifici importanti.

In Italia non esistono opere architettoniche importanti che utilizzano titanio colorato. Marco Dezzi Bardeschi ne ha però previsto l'impiego per sottolineare la struttura di acciaio della scala di sicurezza del medioevale Palazzo della Ragione, al centro del Broletto di Milano.

Spesso si ricorre al titanio con la sua colorazione *naturale* simile, a prima vista, a quella del ferro o dell'acciaio inossidabile. Ma anche in questo caso, la superficie del metallo, perlomeno in alcune sue finiture, dà riflessi colorati con tonalità che cambiano al variare dell'angolo di osservazione e del tipo di illuminazione.

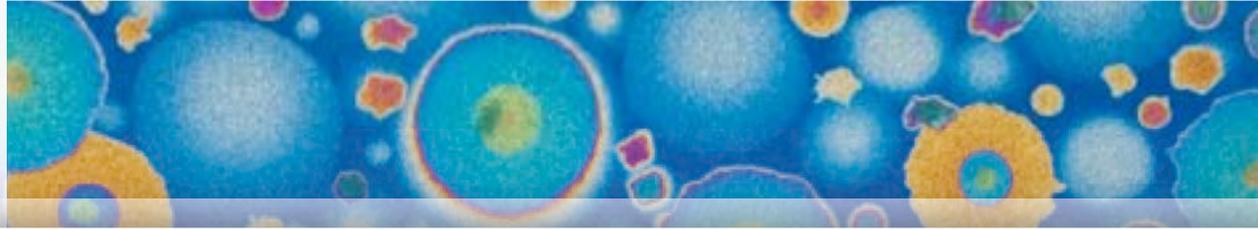
Così, ad esempio, può apparire gialla al mattino, oppure grigia se non c'è il sole, rosa al tramonto, blu di notte o con lampi cangianti e multicolori se illuminata con luce artificiale. Questo comportamento è ben illustrato dal Guggenheim Museum di Bilbao, inaugurato nel 1998.

L'architetto californiano Frank O. Gehry ha qui realizzato *uno stupefacente involucro* di titanio con una particolare finitura *naturale* grigia. Scrive François Burkhardt: “Una sorta di grande banda metallica avvolge le differenti *scatole* che costituiscono il museo e ne garantisce l'unità formando un credibile *paesaggio* che per la moltitudine dei piani inclinati ed arrotondati trasporta la luce rendendola in ogni punto di colore differente, fino a formare un monocromatismo di grande effetto che va dall'oro al blu e dal rosa al bianco”.

Forse, quanto la bellezza dei colori e dei riflessi, affascina pensare che le superfici di titanio, preparate opportunamente e non soggette ad abrasione, la conserveranno intatta nel tempo. In un'epoca in cui la vita di un'opera di cemento armato, il materiale da costruzione dei nostri giorni, si misura più in decenni che in secoli, il titanio ridà quindi agli architetti la certezza di poter innalzare monumenti importanti – “più alti delle moli regali delle piramidi” - che “né le piogge acide, né le atmosfere inquinate, né il vento sfrenato di tramontana possono distruggere e neppure il trascorrere inesorabile degli anni e la fuga dei tempi”.

Insomma monumenti “più durevoli del bronzo”, se è lecito, ad un ingegnere che non sia Gadda, parafrasare i versi di Orazio.

!



Pietro Pedefferri

Storie di corrosione (e altre cose)

Questo volume è una raccolta di alcune delle pubblicazioni a carattere divulgativo, le Storie di corrosione, scritte da Pietro Pedefferri nel corso della sua vita. In queste letture la corrosione è il fil rouge che lega la sua attività di scienziato e ingegnere, a quella di docente e artista. Nelle letture sono infatti narrati episodi della sua vita, esperienze legate alla sua professione di professore universitario e di esperto di problematiche di durabilità dei materiali metallici, e alla sua vita di artista del titanio.

Pietro Pedefferri, valtellinese di nascita, si è laureato in Ingegneria Chimica al Politecnico di Milano. Professore ordinario prima di "Elettrochimica" e poi di "Corrosione e protezione dei materiali", ha fatto parte del Consiglio di Amministrazione e del Senato Accademico del Politecnico di Milano ed è stato Direttore di Dipartimento e membro effettivo dell'Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere. Pedefferri ha dato importanti contributi scientifici alla corrosione, sia per gli aspetti teorici, sia nell'ingegneria della corrosione. Fin dalla fine degli anni '70 si è dedicato con sensibilità artistica e rigore scientifico all'ossidazione del titanio ottenendo straordinari e sorprendenti effetti cromatici.