

Valutazione della vita utile di acciaio zincato verniciato: esposizioni su campo e prove di laboratorio

M. Fedel, F. Deflorian, S. Rossi

Al fine di studiare a fondo le relazioni che intercorrono tra l'invecchiamento artificiale e quello naturale, sei diversi campioni zincati e rivestiti con primer e top coat sono stati esposti per 12 mesi in 3 diversi ambienti naturali: Trento (Italia), rappresentativo del clima continentale, Marsiglia (Francia) di clima mediterraneo e Daytona (USA) di ambiente tropicale umido. In tali siti sono stati raccolti, durante l'esposizione, i principali dati meteorologici. I rivestimenti sono stati testati in laboratorio mediante prove accelerate tradizionali (camera a nebbia salina, esposizione UV, etc). L'analisi delle proprietà protettive dei rivestimenti e il monitoraggio dello stato di degrado è stato effettuato mediante misure elettrochimiche. I risultati dimostrano che il tempo trascorso in presenza di condensa e cloruri sembra il fattore determinante il degrado del sistema di protezione. L'esposizione naturale induce un degrado misurabile, in grado di classificare l'aggressività dei diversi siti di esposizione. Questo fatto è dovuto alla presenza di cloruri, alla maggiore energia di radiazione solare e al maggior tempo di condensa. L'ambiente urbano, con la presenza di inquinanti, può influenzare maggiormente il degrado del substrato metallico, più che influire sul deterioramento delle proprietà di barriera del rivestimento organico.

PAROLE CHIAVE:

caratterizzazione materiali, rivestimenti, corrosione

INTRODUZIONE

La previsione della vita utile di manufatti metallici zincati e verniciati è un importante tema industriale. La valutazione viene di solito effettuata sia attraverso prove di esposizione out-door sia attraverso prove di laboratorio, inclusi metodi elettrochimici [1,2]. La correlazione fra invecchiamento naturale e prove accelerate di laboratorio è sempre difficile e quindi l'estrapolazione della vita utile dei manufatti nei diversi ambienti naturali di applicazione risulta alquanto complessa. Da un punto di vista industriale risulta altresì impossibile attendere i lunghi tempi che necessitano le prove di invecchiamento naturale [3]; quindi è necessario sviluppare modelli di validità il più possibile generale in grado di fornire stime adeguate della vita utile dei manufatti. Nell'ultimo decennio si è rafforzato il ruolo fondamentale dell'analisi specifica dei fattori ambientali nell'esposizione su campo, atta a identificare quali siano e in che modo agiscano i fattori critici del degrado del manufatto [4]. Risulta in tal senso fondamentale raccogliere un numero elevato di informazioni di base sulla correlazione fra i test di invecchiamento eseguiti su campo e le prove effettuate in laboratorio. Oltre alle informazioni basilari sui meccanismi chimico-fisici di degrado, ottenibili attraverso prove di laboratorio, risulta essere un punto chiave l'acquisizione dei parametri meteorologici durante la reale esposizione naturale (valore integrato della radiazione UV, tempo di condensa, temperatura media e massima, ecc). Solo

una conoscenza accurata ed approfondita del reale "stress" climatico a cui è stato sottoposto il campione in esame permette di sviluppare correttamente un modello in grado di correlare adeguatamente i risultati dei test di laboratorio e il reale stato di degrado di un manufatto. Percorrendo questa strada è infine possibile giungere all'elaborazione di un modello capace di predire la vita utile di un manufatto una volta note le proprietà iniziali e le condizioni al contorno, ovvero le caratteristiche dell'ambiente in cui andrà ad operare [5]. Nel seguente lavoro si utilizzerà l'approccio teorizzato, proposto e sviluppato da R. A. Dickie [6,7] e da J. W. Martin [8] al fine di identificare delle relazioni tra i risultati dei test di invecchiamento eseguiti su campo e le analisi di laboratorio. Martin in particolare si è dedicato all'analisi e all'elaborazione dei parametri ambientali cercando di discernere tra essi gli elementi che, di volta in volta, risultano critici per il processo di danneggiamento [9]. Prendendo spunto da tale approccio si è cercato quindi di ricavare delle correlazioni precise tra il degrado di alcuni campioni metallici zincati e verniciati sottoposti ad invecchiamento naturale e i risultati di test accelerati di laboratorio, effettuati sui medesimi campioni. Riguardo a questi ultimi, si è cercato di condurre prove sperimentali in grado di fornire informazioni riguardo ai meccanismi che intervengono nel degrado del materiale, al fine di pesare opportunamente l'influenza di ogni singola "variabile" ambientale sul processo di invecchiamento. In questo senso, si è cercato di isolare le principali "variabili" ambientali quali la radiazione UV, l'umidità, la presenza di ioni aggressivi etc, sottoponendo quindi i campioni a test accelerati in modo da studiare, in primis, i meccanismi responsabili del degrado del materiale e, successivamente, la risposta del campione durante il proseguo dell'intero test accelerato.

Michele Fedel*, Flavio Deflorian, Stefano Rossi

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie industriali
Università degli Studi di Trento
Via Mesiano 77 - 38100 Trento

*Michele Fedel: michele.fedel@ing.unitn.it

Da un punto di vista procedurale sono stati studiati campioni in acciaio rivestiti di zinco e di una zinco lega (Zn-Al). Tali rivestimenti sono stati applicati per immersione a caldo dei substrati di acciaio. Su tali substrati metallici sono stati applicati tre diversi primer (contenenti anche inibitori di corrosione) e un rivestimento finale (top coat) di tipo fluoropolimerico.

I campioni sono stati esposti per 12 mesi in 3 diversi ambienti naturali: Trento (Italia), rappresentativo di una regione alpina con clima continentale, Marsiglia (Francia) di un clima marino - mediterraneo e Daytona (USA) di un ambiente tropicale umido. In tutti questi luoghi sono stati raccolti, durante l'esposizione, i principali parametri meteorologici giorno per giorno. Tra essi si annoverano la temperatura media, massima e minima giornaliera, la radiazione solare totale giornaliera, l'umidità relativa media, massima e minima, il wet-time e le precipitazioni totali. Ad intervalli regolari è stata valutata l'entità del degrado dei campioni esposti nei diversi siti. Parallelamente sono stati condotti test di laboratorio mirati a determinare le proprietà di resistenza alla corrosione dei sistemi di protezione ed i meccanismi di degrado degli stessi. Inoltre sono stati effettuati test accelerati in laboratorio in modo tale da valutare l'effetto di ogni singolo parametro e pesare, qualitativamente e quantitativamente, quanto questo influisca sul degrado del ciclo protettivo. Incrociando i dati ottenuti dai test su campo, gli studi in laboratorio e un'analisi opportuna dei dati meteorologici è stato possibile ricavare alcune correlazioni tra l'andamento del degrado dei campioni e il reale "stress" ambientale a cui sono stati sottoposti.

PARTE SPERIMENTALE

I campioni oggetto delle analisi e delle esposizioni consistono rispettivamente in coil di acciaio su cui è stato applicato un rivestimento metallico di due tipi: zinco puro (100% Zn) e una lega zinco - alluminio (45% Zn e 55% Al), applicati entrambi per immersione a caldo. Tali campioni sono quindi stati rivestiti con 3 primer diversi (uno di natura chimica uretanica, uno poliestere ed uno epossidica, tutti contenenti cromati) ciascuno dello spessore di circa 5 µm, mentre, a finire, è stato utilizzato lo stesso top coat (fluoropolimero) dello spessore di circa 30 µm per tutti e sei i diversi campioni realizzati. Nella Tabella 1 sono sintetizzate le diverse tipologie dei campioni in esame e sono specificati gli acronimi utilizzati per far loro riferimento.

I campioni sono stati esposti nei suddetti siti e ivi lasciati, inclinati di 45° e rivolti verso sud (Fig. 1), per il tempo massimo di 12 mesi. Durante questo lasso di tempo sono stati acquisiti i dati meteorologici di interesse relativi alle aree di esposizione. Come anticipato nell'introduzione, i luoghi ove è stato condotto l'invecchiamento artificiale sono Trento (Italia), Daytona (USA) e Marsiglia (Francia). Volutamente sono state scelte località il cui clima caratterizzante è molto diverso, al fine di indurre un diverso degrado dei campioni in esposizione.

Per quanto concerne i test di laboratorio sono state effettuate prove standard quali esposizione ai raggi UV (ASTM G54, UVB,



FIG. 1 Configurazione di esposizione dei campioni per l'invecchiamento naturale: inclinati di 45° e rivolti verso Sud.

Exposition set-up for outdoor exposure: 45° tilted in south direction.

315 nm) per 1000 ore e esposizione in camera a nebbia salina (ASTM B117) per 500 ore. In aggiunta sono stati eseguiti test ciclici intervallando immersione in soluzione 5% in peso di NaCl a 60°C per 24 ore seguita da esposizione ai raggi UV-B per ulteriori 24 ore. Tale ciclo è stato ripetuto per 8 volte.

Sono state eseguite inoltre analisi sperimentali atte ad estrapolare le proprietà di barriera e di resistenza a corrosione del ciclo protettivo a seguito di immersione per lunghi periodi (5 mesi) in soluzione 3.5% in peso di NaCl. Il meccanismo responsabile della delaminazione del rivestimento organico e la resistenza a corrosione dei diversi rivestimenti metallici sono stati studiati mediante immersione in soluzione 3.5% in peso di NaCl dei campioni a cui è stato effettuato un intaglio artificiale, allo scopo di generare un difetto prevalente in grado di circoscrivere e accelerare l'avanzata del processo corrosivo.

Per tutti i test sopra elencati si è scelto di utilizzare la spettroscopia di impedenza elettrochimica quale tecnica mirata a monitorare l'evoluzione del processo di degrado del sistema di protezione. A tal scopo le misure sono state acquisite utilizzando la configurazione a tre elettrodi, con riferimento in Ag/AgCl (+0.207 V vs SHE), controelettrodo in platino e il campione stesso come elettrodo di lavoro. Il range di frequenze scelto varia da 10⁵ - 10² Hz, con un'ampiezza del segnale di 20 mV. Per le analisi è stata utilizzata una soluzione al 3.5% in peso di NaCl. L'effetto della radiazione UV sul deterioramento del rivestimento organico è stato monitorato mediante spettroscopia infrarossa (spettrofotometro Bio-Rad FTS 165).

Allo scopo di favorire un immediato confronto, anche lo stato di degrado dei campioni esposti nei siti specifici per l'invecchiamento naturale è stato monitorato mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica. I parametri di prova e la soluzione

Nome campione	Rivestimento metallico	Primer	Top Coat
ZU	Zn	Uretanico	Fluoropolimero
ZP		Poliestere	
ZE		Epossidico	
ZAU	Zn-Al	Uretanico	
ZAP		Poliestere	
ZAE		Epossidico	

TAB. 1
Elenco campioni oggetto delle analisi sperimentali e degli invecchiamenti su campo.

Samples used for the laboratory analysis and for the outdoor exposure.

elettrolitica sono i medesimi utilizzati per le analisi sui campioni invecchiati artificialmente. I campioni sono stati monitorati prima dell'esposizione e dopo rispettivamente 45, 90, 180 e 365 giorni di permanenza nei siti preposti all'invecchiamento artificiale.

RISULTATI SPERIMENTALI DELLE PROVE DI LABORATORIO

Di seguito si riportano i risultati delle prove accelerate eseguite in laboratorio. In Fig. 2 sono raffigurati gli andamenti della resistenza del rivestimento organico, così come estrapolati dagli spettri di impedenza, a seguito dell'esposizione nella camera a nebbia salina. Si rammenta a tal proposito che tale test è stato condotto sui campioni integri. E' stato dimostrato che la resistenza del rivestimento, così come estrapolata dalle misure di impedenza, è un preciso indicatore delle proprietà di barriera del rivestimento organico [10] e si è già rivelato un parametro importante per il raffronto tra invecchiamento artificiale e naturale [11,12]. Si osserva che tutti i campioni mostrano un netto calo delle proprietà di barriera al crescere del tempo di stazionamento all'interno della camera. Tutti i campioni, eccezion fatta per ZP, si attestano intorno a valori finali di circa $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Il decremento delle proprietà di barriera segue inoltre trend simili per tutti i campioni in esame. Caratteristica comune è la netta diminuzione della resistenza nelle prime 300 ore di esposizione seguita da uno stato quasi stazionario nelle successive 200 ore. In Fig. 3 viene riproposto l'andamento della resistenza del rivestimento organico in funzione, questa volta, del numero di cicli alternati di immersione in soluzione aggressiva e esposizione ai raggi UV. Anche in questo caso non sono riscontrabili evidenti differenze nel comportamento dei diversi campioni, eccezion fatta per il campione ZE che raggiunge, a conclusione dei cicli di invecchiamento, valori di resistenza sensibilmente più bassi rispetto agli altri campioni. Tale differenza risulta tuttavia secondaria osservando come il campione in questione abbia una resistenza iniziale nettamente più bassa degli altri. Anche in questo caso l'andamento relativo alla perdita di proprietà protettive è indicativamente comune a tutti i campioni. Si osserva infatti un decremento approssimativamente costante delle proprietà di barriera dei diversi campioni.

Si è quindi investigato l'effetto della radiazione UV sull'invecchiamento del fluoropolimero. Quest'ultimo è direttamente in contatto con l'ambiente esterno e quindi suscettibile di modifi-

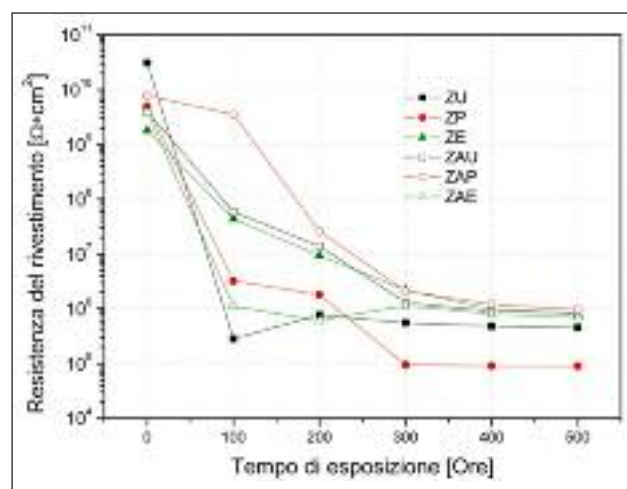


FIG. 2 Resistenza del rivestimento in funzione del tempo di stazionamento nella camera a nebbia salina.

Coating resistance with the time of exposure in the salt spray chamber.

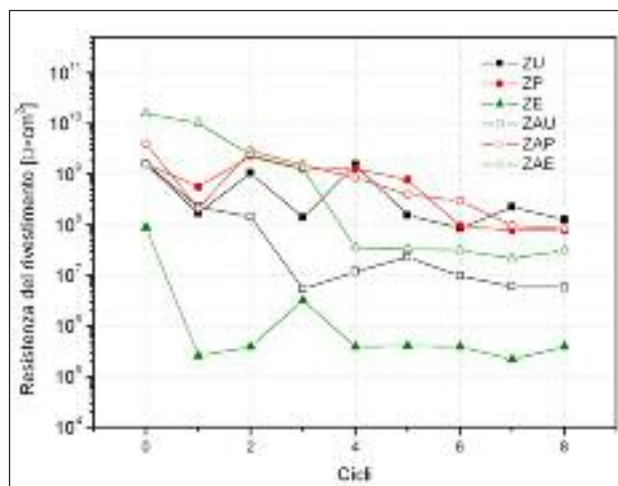


FIG. 3 Resistenza del rivestimento in funzione del numero di cicli di invecchiamento artificiale (crf. Par. 2).

Coating resistance as a function of the ageing cycles (see. Par. 2).

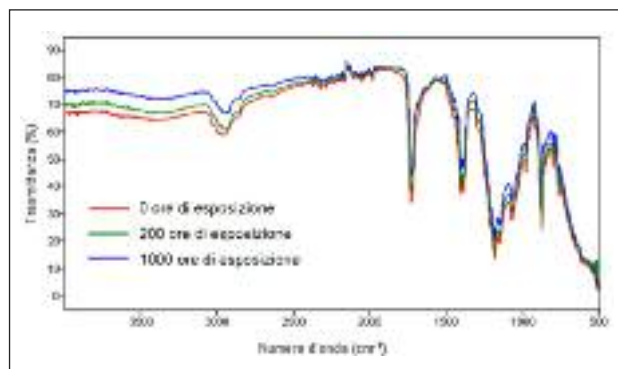


FIG. 4 Spettri FT-IR del campione ZE prima dell'esposizione, dopo 200 e 1000 ore di esposizione.

FT-IR spectra of sample ZE before the exposition and after 200h and 1000h of exposure.

cazioni fisico - chimiche a seguito dell'interazione con la radiazione solare. Durante le 1000 ore di esposizione in camera UV lo stato di degrado del polimero è stato monitorato mediante spettroscopia infrarossa. A titolo di esempio la Fig. 4 riporta l'evoluzione dello spettro FT-IR in seguito di 0, 200 e 1000 ore di esposizione del campione ZE.

Come è ragionevole attendersi non sono riscontrabili sensibili differenze tra i diversi campioni, in quanto è il solo fluoropolimero (comune ai diversi campioni) interessato dall'interazione con la radiazione. Con riferimento alla Fig. 4 si osservi come i picchi caratteristici del polimero non si modifichino. I picchi corrispondenti a circa 1076 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} , e 1377 cm^{-1} sono corrispondenti allo stretch del legame CF, mentre il picco particolarmente intenso a 1724 cm^{-1} corrisponde alla deformazione del legame CO. La deformazione simmetrica e asimmetrica del legame CH corrisponde ai picchi localizzati a 2954 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} . Per quanto sia percettibile un'esigua diminuzione generalizzata dell'intensità dei picchi, dovuta probabilmente ad un'ossidazione degli strati molecolari più esterni, l'effetto della radiazione sulla stabilità del rivestimento esterno è trascurabile. A suffragio di tale ipotesi è possibile osservare

Campione	Resistenza polimero ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) $\times 10^9$
ZAU	7.60
ZAP	3.80
ZAE	1.80
ZU	7.90
ZP	4.70
ZE	1.20

TAB. 2 Resistenza rivestimento organico dopo 1000h di esposizione in camera UV.

Coating resistance after 1000h of exposure in the UV chamber.

quanto evidenziato in Tabella 2. In tale tabella sono infatti riportate le resistenze del rivestimento fluopolimerico misurate mediante spettroscopia di impedenza elettrochimica a seguito dell'invecchiamento in camera UV. Si nota che i valori misurati sono confrontabili tra loro e che i rispettivi valori assoluti sono prossimi a quelli del rivestimento ante esposizione.

Le proprietà intrinseche del rivestimento polimerico sono state estrapolate immergendo i campioni in una soluzione conduttiva e misurando, nel tempo, l'avanzamento dello stato di degrado. Gli spettri di impedenza acquisiti sono stati fittati utilizzando gli opportuni circuiti elettrici equivalenti. In funzione dello stato di degrado dei campioni si è utilizzato un circuito R(QR) caratterizzato da una costante di tempo oppure il circuito R(Q(R(QR))) a due costanti di tempo [13]. In Fig. 5 sono riportati gli andamenti di capacità e resistenza del rivestimento polimerico in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva.

Anche in questo caso sono osservabili solo piccole differenze tra i diversi campioni. L'eccezione in questo caso è rappresentata dal campione ZAE che, nelle prime ore di immersione, mostra esigui valori della resistenza del rivestimento, salvo poi raggiungere valori comparabili con gli altri campioni nel medio - lungo periodo. In questo caso è identificabile una repentina perdita delle proprietà di barriera nelle prime 500 ore di immersione, mentre nei giorni seguenti il decremento delle proprietà è sensibilmente più lento o addirittura assente.

In Fig. 6 sono riportati gli andamenti della capacità di doppio

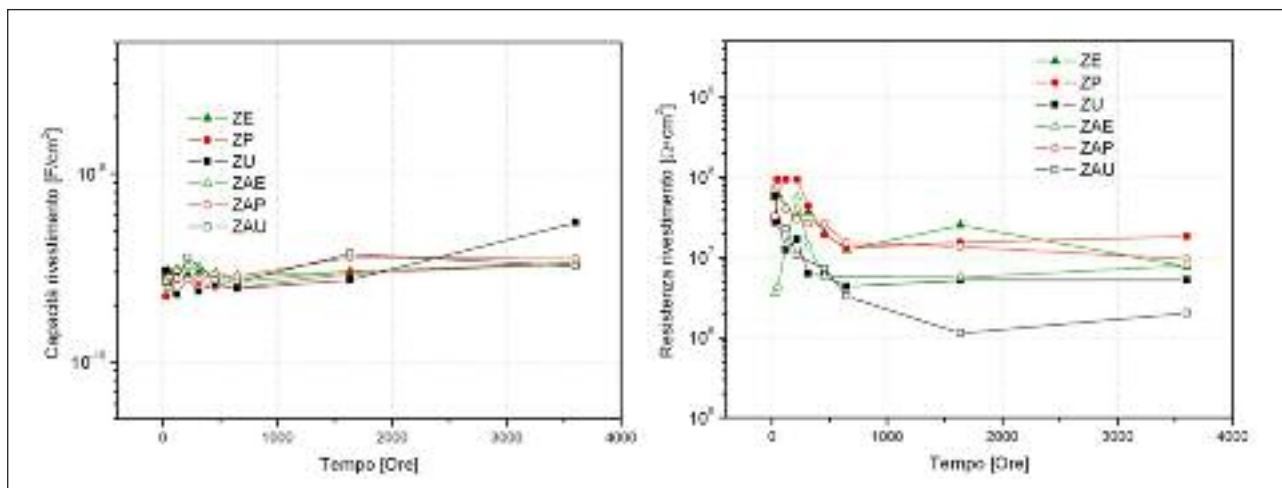


FIG. 5 Capacità (sinistra) e resistenza (destra) del rivestimento in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva.

Coating capacitance and resistance with the time of immersion in the aggressive solution.

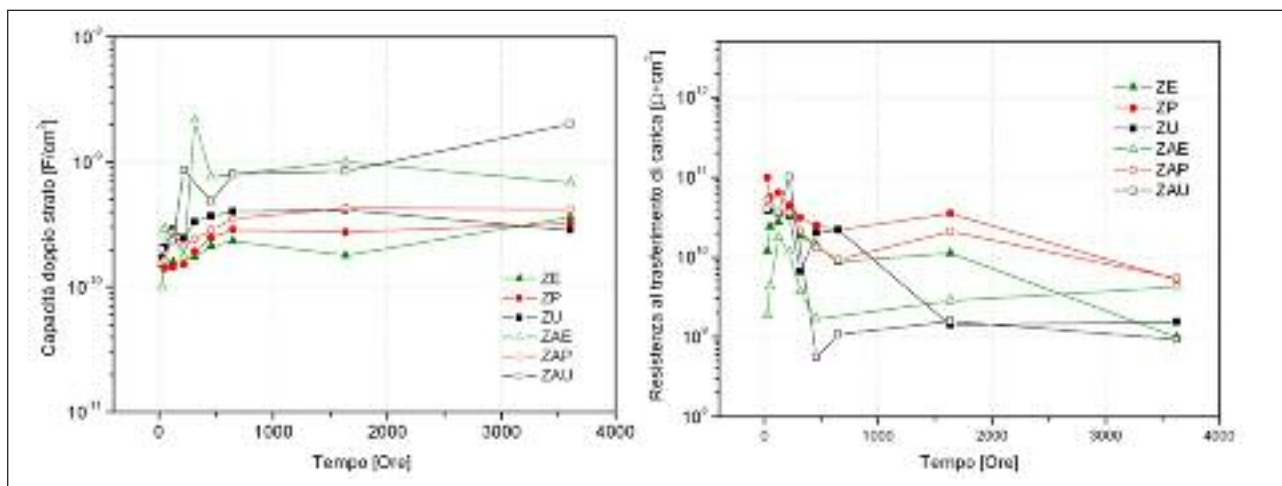


FIG. 6 Capacità di doppio strato (sinistra) e resistenza al trasferimento di carica (destra) in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva.

Double layer capacitance and charge transfer resistance with the time of immersion in the aggressive solution.

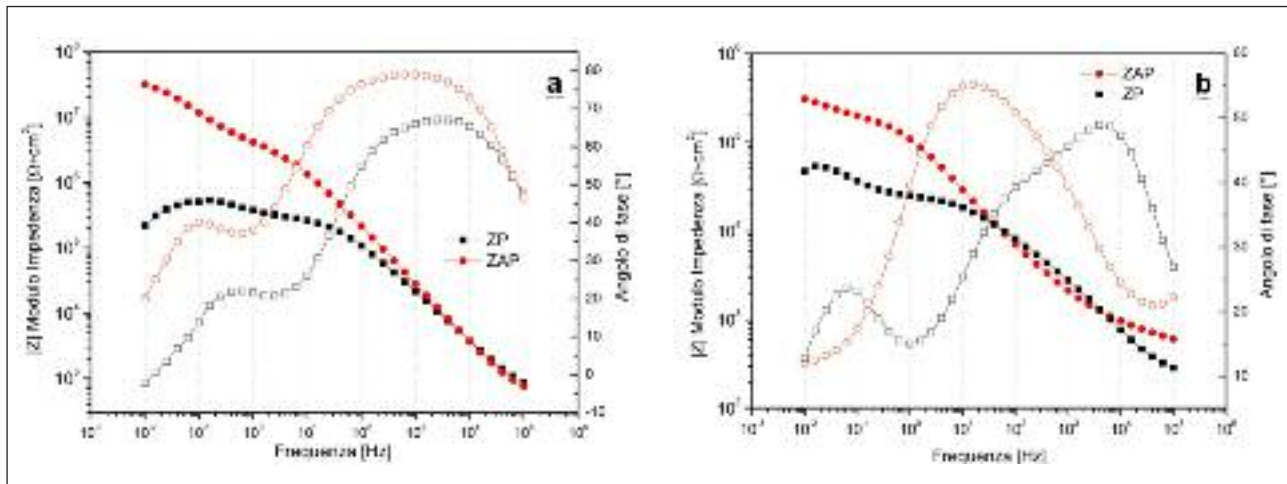


FIG. 7 Modulo (simbolo pieno) e fase (simbolo vuoto) di Bode per i campioni ZP e ZAP dopo 1 ora (a) e dopo 500 ore (b) di immersione nella soluzione aggressiva.

Modulus (full symbol) and Phase (empty symbol) of the impedance for sample ZP and ZAP after 1 h (a) and 500 h (b) of immersion in the aggressive solution.

strato (Q_{ds}) e della resistenza al trasferimento di carica (R_{tc}). È noto che tali parametri sono intimamente collegati al processo corrosivo; la Q_{ds} è indicativa della porzione di substrato metallico a contatto con l'elettrolita, mentre la R_{tc} è inversamente proporzionale all'avanzamento del processo corrosivo [14,15].

Coerentemente con i parametri relativi alle proprietà del rivestimento, gli andamenti della Q_{ds} e della R_{tc} sono molto simili per i diversi campioni. La capacità di doppio strato cresce di quasi un ordine di grandezza nella prime 500 ore, raggiungendo quindi uno stato approssimativamente stazionario. Nel medesimo intervallo di tempo la resistenza al trasferimento di carica decresce sensibilmente. A seguito del suddetto periodo di immersione, il valore della R_{tc} diminuisce ancora ma molto lentamente. Come ha inizio il degrado del rivestimento, si osserva che la capacità di doppio strato mostra un incremento seguito parallelamente da un decremento della resistenza al trasferimento di carica.

Allo scopo di discriminare il diverso grado di protezione dalla corrosione offerto dai due diversi rivestimenti metallici (zinc puro e lega zinco-alluminio) sono state effettuate prove di immersione di campioni intagliati. In questo modo è possibile ricavare informazioni specifiche sul grado di adesione primer/rivestimento metallico e sulla resistenza a corrosione del rivestimento stesso.

In Fig. 7 sono riportati, a titolo esemplificativo, modulo e fase di Bode per il campione ZP dopo 1 e 500 ore di immersione nella soluzione.

Il modulo di impedenza dei campioni rivestiti di lega Zn-Al mostra impedenze iniziali nettamente più elevate dei campioni rivestiti di zinco puro. Tale differenza, seppur meno marcata, si rileva anche dopo le 500 ore di immersione. Osservando i campioni dopo tale lasso di tempo non è identificabile un apprezzabile avanzamento del processo di delaminazione. Alla luce di tale risultanza sperimentale è possibile asserire che le differenze di impedenza alle basse frequenze sono ascrivibili ad un diverso grado di protezione assicurato dai due rivestimenti metallici. Come, peraltro, già riportato in studi precedenti [16] la lega Zn-Al sembra assicurare al sistema di protezione migliore resistenza a corrosione rispetto al rivestimento di solo zinco a causa di una parziale passivazione dell'alluminio in lega nel rivestimento.

RISULTATI DELL'INVECCHIAMENTO NATURALE

I campioni sono stati sottoposti ad invecchiamento naturale nei modi e per i tempi specificati in precedenza. Il monitoraggio dello stato di degrado è stato condotto eseguendo misure di impedenza elettrochimica sui campioni durante il periodo di esposizione. Si è reso in tal modo possibile acquisire i dati relativi allo stato di degrado dei campioni all'avanzare del tempo di esposizione su campo. Dalle misure di impedenza sono stati ricavati inizialmente i valori di resistenza e capacità del rivestimento organico, in quanto è ragionevole attendersi che il deterioramento delle proprietà del sistema di protezione riguardi inizialmente il rivestimento più esterno.

A titolo di esempio, nella Fig. 8 sono riportati la resistenza e la capacità del rivestimento organico per i diversi campioni in funzione del tempo di esposizione nel sito di Daytona.

Si osserva che gli andamenti dei diversi campioni sono molto simili. Differisce soltanto il campione ZAP il cui comportamento è analogo a tutti gli altri fino ai 9 mesi, salvo poi differire sensibilmente solo per la misura effettuata dopo 12 mesi. Analizzando, in modo del tutto analogo, le proprietà dei sei diversi campioni nei tre luoghi di invecchiamento non sono riscontrabili sensibili differenze per ciò che riguarda i diversi cicli di protezione. Le difformità, talvolta molto evidenti, sono riscontrabili piuttosto nel comportamento dei campioni nei diversi luoghi di esposizione. Per questa ragione, allo scopo di semplificare visivamente l'esposizione dei risultati, nel prosieguo della trattazione si farà riferimento unicamente al campione ZU, in quanto esemplificativo dell'andamento medio globale degli altri campioni.

Si può ritenere che l'assenza di differenze significative sia dovuta al tempo di esposizione relativamente breve che impedisce di discernere chiaramente il grado di protezione offerto dai diversi sistemi.

Fig. 9 mostra il confronto tra l'andamento dei due parametri descrittivi le proprietà del rivestimento organico del campione ZU in funzione del tempo di esposizione nei diversi ambienti.

Con riferimento alla Fig. 9 si nota chiaramente che i campioni esposti a Daytona e Marsiglia hanno un comportamento molto simile, in particolare per quanto concerne il decremento della resistenza del rivestimento organico. Il campione ZU si comporta invece diversamente nel caso dell'esposizione a Trento. Il

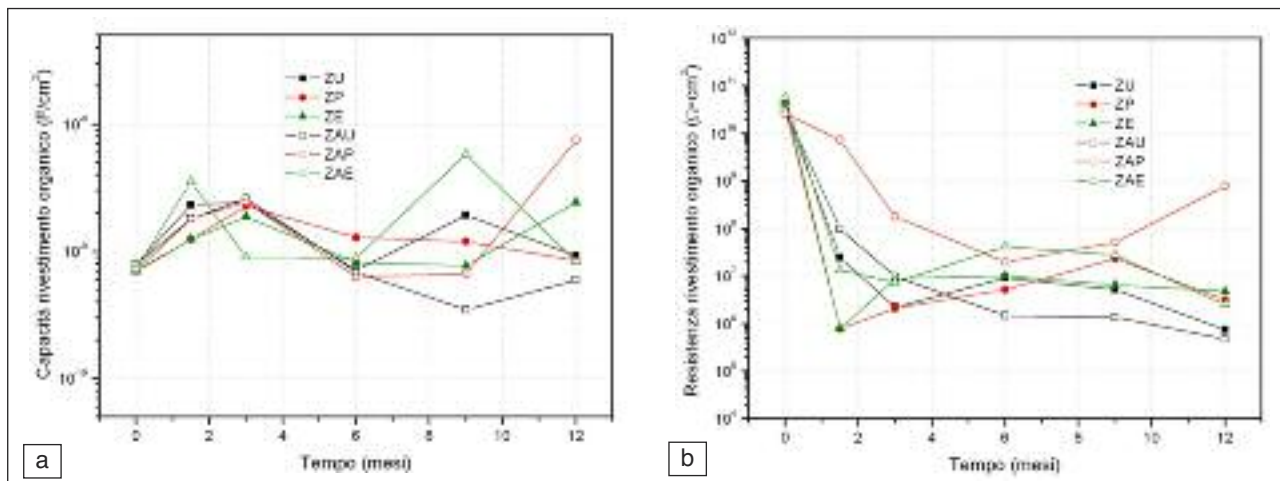


FIG. 8 *Evoluzione della capacità (a) e della resistenza (b) del rivestimento organico in funzione del tempo di esposizione nel sito di Daytona.*
Coating capacitance and resistance with the time of exposure in Daytona.

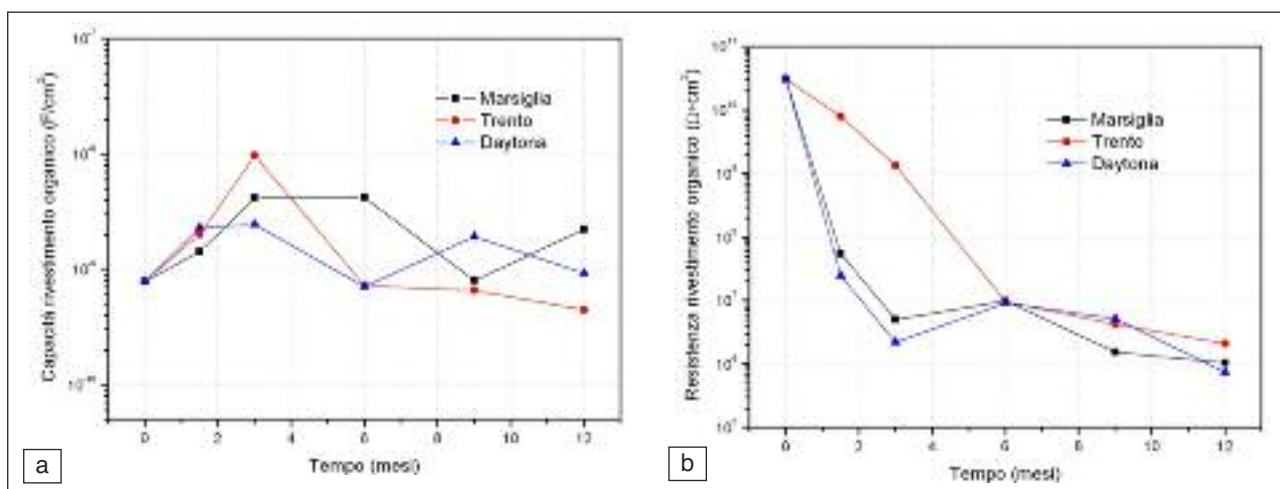


FIG. 9 *Evoluzione della capacità (a) e della resistenza (b) del rivestimento organico del campione ZU in funzione del tempo di esposizione nei diversi siti.*
Coating capacitance and resistance of sample ZU with the time of exposure in the different locations.

questo caso la resistenza del rivestimento organico si mantiene a valori relativamente alti fino a 3 mesi di esposizione, salvo poi decrescere sensibilmente ai 6 mesi e raggiungere quindi valori confrontabili con quelli raggiunti negli altri luoghi di esposizione. La ragione di tale comportamento è riscontrabile nella presenza di ioni cloro nell'atmosfera di Daytona e Marsiglia, ioni che non sono invece presenti nell'atmosfera di Trento. La maggiore resistenza dei campioni nell'ambiente continentale alpino viene suffragata dall'andamento dei valori del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo di esposizione nei diversi siti. A tal proposito, nella parte sinistra di Fig. 10 è riportato l'andamento del potenziale di libera corrosione per il campione ZU.

In accordo con quanto visto in precedenza, nel caso dell'esposizione a Trento il potenziale si attesta su valori prossimi al potenziale di libera corrosione dello zinco (circa -1 V, vs Ag/AgCl) solo dopo i 6 mesi di esposizione. Al contrario, i campioni esposti negli altri siti (Daytona e Marsiglia) raggiungono tale valore già dopo i primi 45 giorni di esposizione. Inoltre il campione esposto a Marsiglia denota un aumento del valore del potenziale

a seguito dei sei mesi di esposizione, ragionevolmente ascrivibile alla formazione di prodotti di corrosione all'interfaccia con il rivestimento organico. La Fig. 10 riporta inoltre (sulla destra) l'andamento della resistenza al trasferimento di carica dai sei mesi di esposizione in poi. Tale parametro decresce per entrambi i campioni esposti a Trento e Daytona, anche se quello invecchiato nel clima continentale alpino è caratterizzato da valori assoluti della R_c superiori. La resistenza al trasferimento di carica del campione esposto a Marsiglia aumenta alla luce della già citata formazione di prodotti di corrosione.

ELABORAZIONE DEI DATI METEOROLOGICI

Allo scopo di identificare il reale "stress" climatico a cui sono stati sottoposti i campioni nei diversi ambienti naturali sono stati monitorati e collezionati i principali parametri ambientali caratterizzanti i luoghi di esposizione. I dati sono stati raccolti giornalmente e sono riportati come valori medi nei diversi intervalli di esposizione, ove l'inizio e la fine di un intervallo coincide con un prelievo e monitoraggio dello stato di degrado dei campioni. La Fig. 11 riporta i dati relativi alla temperatura media e all'umidità

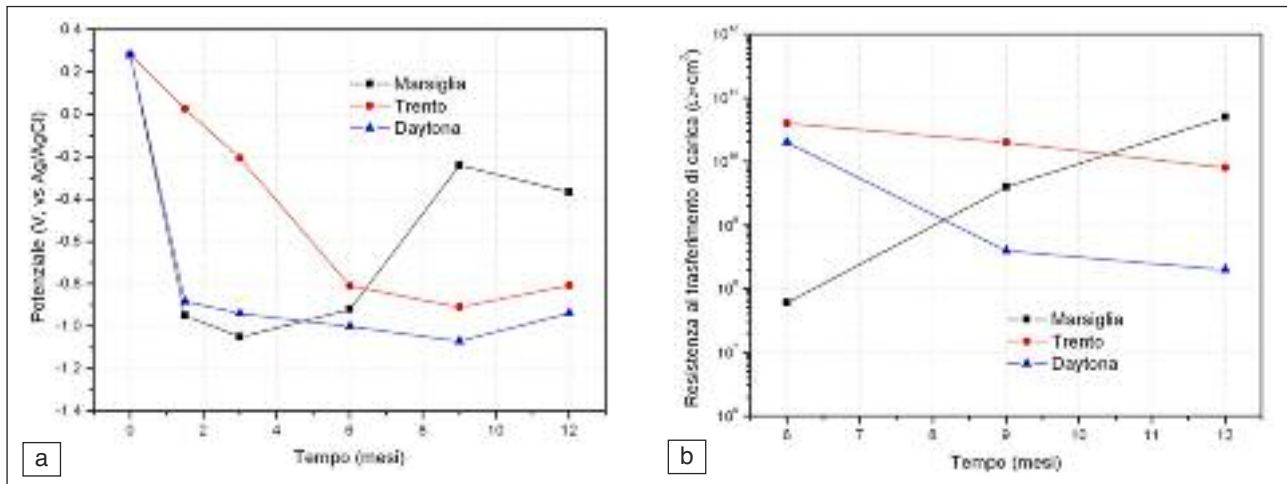


FIG. 10 *Andamento del potenziale di libera corrosione (a) e della resistenza al trasferimento di carica (b) del campione ZU in funzione del tempo di esposizione nei diversi siti.*

Free corrosion potential trends and charge transfer resistance of sample ZU with the time of exposure in the different locations.

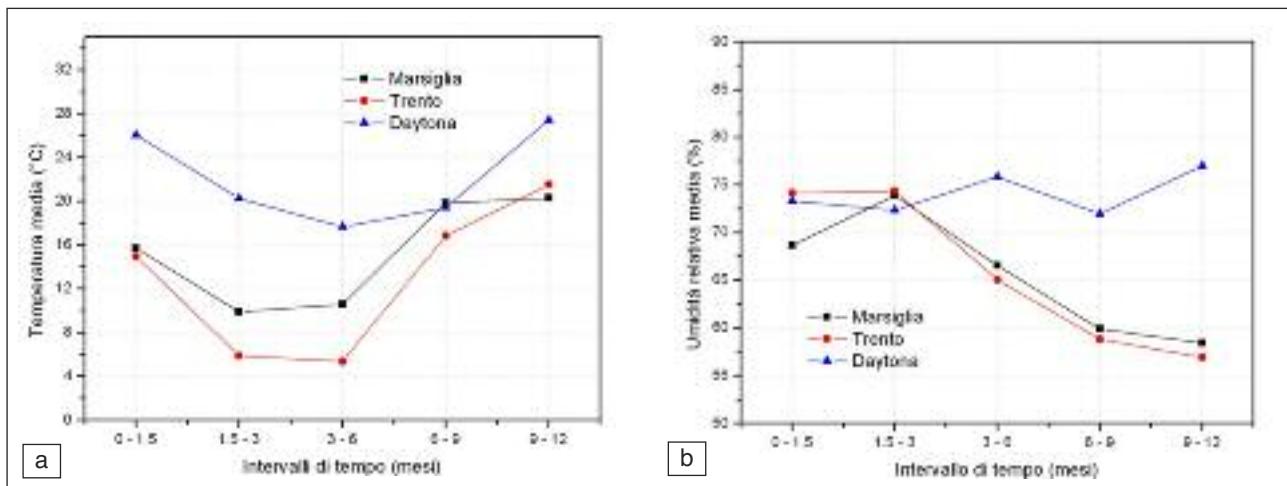


FIG. 11 *Temperatura media (a) e umidità relativa (b) nei diversi intervalli di esposizione.*

Mean temperature and relative humidity during the different exposition intervals.

relativa media suddivisi per i vari periodi di esposizione. Il clima di Trento e Marsiglia è comparabile per ciò che concerne i valori medi di tali parametri, mentre sia la temperatura media che l'umidità media di Daytona si mantengono su valori sempre più alti rispetto agli altri due luoghi di esposizione. Alla stregua dei valori medi, hanno altrettanta importanza per il degrado del rivestimento organico anche le oscillazioni tra i valori massimi e minimi di umidità e temperatura nell'arco delle 24 ore. Le variazioni tra i valori massimi e minimi di umidità e temperatura danno vita infatti a cicli di fatica che il rivestimento organico deve sopportare. Oscillazioni di temperatura inducono una deformazione del rivestimento organico, mentre variazioni di umidità inducono variazioni volumetriche del polimero stesso, che assorbe o desorbe acqua in funzione dell'umidità di equilibrio. Tali variazioni, seppur esigue e seppur in tempi lunghi, hanno un ruolo determinante nel degrado del rivestimento organico. Si può avere conferma di tale fatto osservando la Fig. 12, ove sono riportati i valori medi della differenza tra i valori massimi e minimi giornalieri rispettivamente di temperatura e umidità relativa.

Si osservi che a Trento è stata rilevata la maggiore differenza tra i valori massimi e minimi di temperatura e umidità relativa giornalieri, mentre a Daytona si sono registrati valori molto prossimi al valore medio. Manipolando opportunamente tali dati è possibile costruire "storie di carico" a cui il campione è stato sottoposto, in modo analogo agli approcci tradizionalmente proposti per lo studio della resistenza a fatica di componenti meccanici. Si veda a tal proposito la schematizzazione di Fig. 13. Strettamente collegato a tali parametri è il "wet-time", altresì noto come il "tempo di foglia bagnata". Tale parametro, il cui significato è meno immediato di temperatura e umidità, rappresenta il tempo durante il quale le condizioni ambientali sono tali da generare un film continuo di vapore acqueo condensato sulla superficie di un materiale all'equilibrio con l'ambiente esterno. Il wet-time ricopre un ruolo fondamentale, in quanto quantifica il tempo durante il quale i campioni sono stati ricoperti da un film continuo di acqua, in grado di veicolare nel rivestimento organico ossigeno e ioni aggressivi presenti nell'atmosfera. La Fig. 14 riporta i valori di tale parametro espresso in minuti totali per intervallo di tempo. Tale parametro tiene intrinsecamente conto

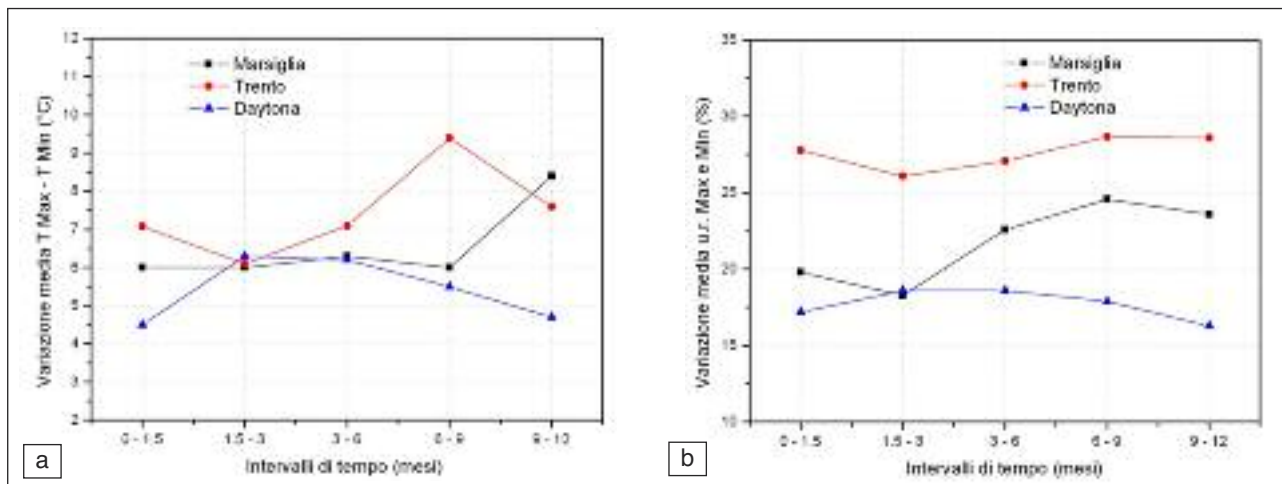


FIG. 12 Valori medi della differenza tra il valore massimo e minimo di temperatura (a) e umidità relativa (b) giornaliere.
Mean differences between the max and the minimum of daily temperature and r.h.

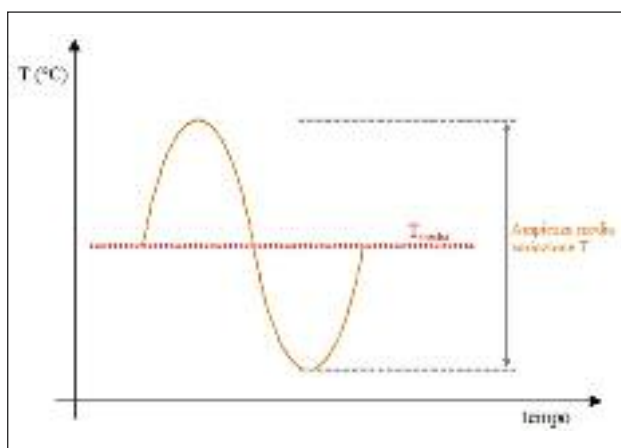


FIG. 13 Schematizzazione dello "stress" ambientale ciclico della temperatura.
Schematic representation of the "Environmental stress" related to temperature oscillations.

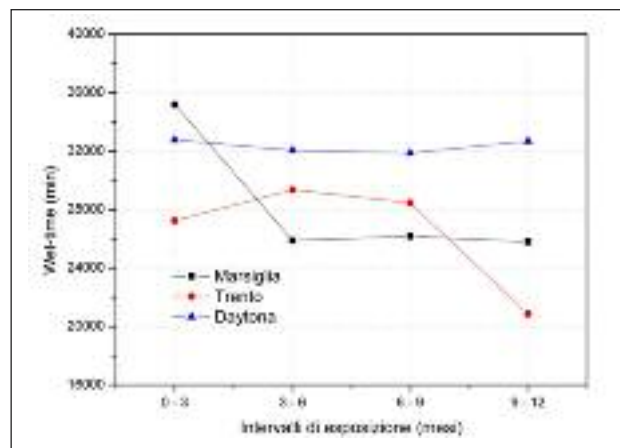


FIG. 14 Wet-time totale in funzione dei diversi intervalli di esposizione.
Wet-time during the different exposure intervals.

anche delle precipitazioni, in quanto durante tale fenomeno atmosferico la superficie dei campioni è effettivamente ricoperta di un film di acqua.

In tutti i luoghi di esposizione si osserva un aumento del wet-time all'aumentare del tempo di esposizione. Tale fatto potrà influire sull'evoluzione del degrado dei sistemi di protezione. In valore assoluto Daytona mantiene i valori più elevati di wet-time per quasi tutto il periodo di esposizione.

L'ultimo parametro monitorato è la radiazione solare UV. In tal senso si è reputato opportuno considerare come più significativi i valori integrati totali della radiazione. La Fig. 15 mostra la radiazione solare integrata totale (espressa in MJ/m²) non divisa per intervallo di esposizione ma come totale cumulato a seguito dell'incremento del tempo di esposizione.

Analogamente alla temperatura, la radiazione solare può indurre, oltre alla foto-ossidazione degli strati molecolari più esterni, un aumento di temperatura del polimero tale da causarne una variazione dimensionale. Anche in questo caso è possibile ragionare in termini di fatica, in quanto la radiazione solare causa un aumento della temperatura del rivestimento durante il giorno e una diminuzione durante la notte (per l'ovvia assenza della sorgente di irraggiamento).

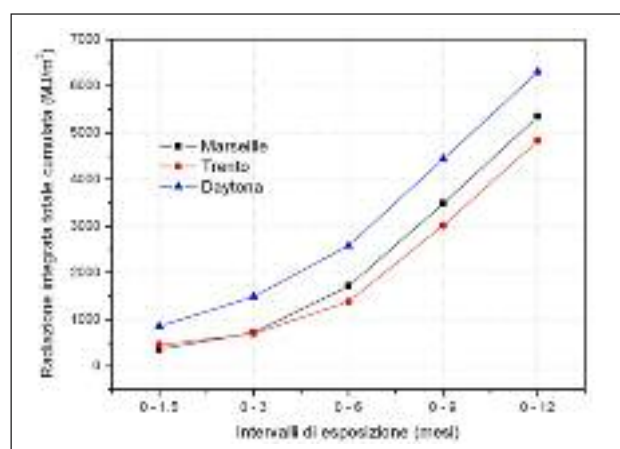


FIG. 15 Radiazione solare integrata cumulata all'aumentare del tempo di esposizione.
Integrated total solar radiation with the time of exposure.

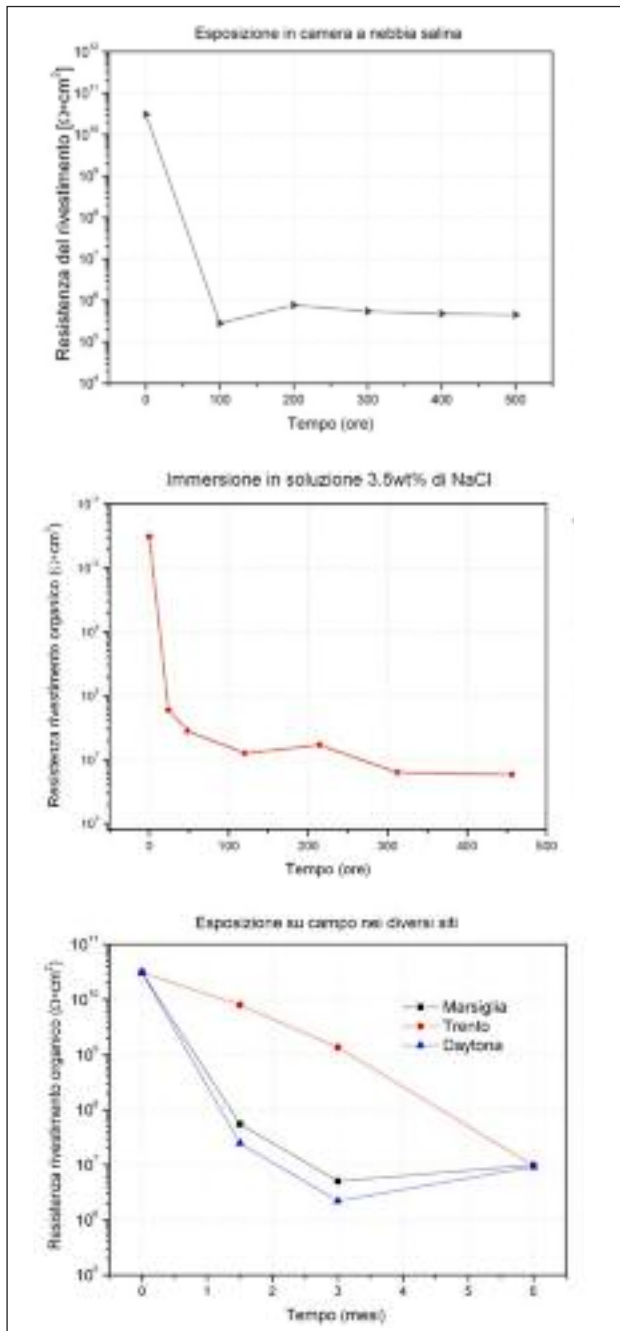


FIG. 16 Riproposizione dei risultati sperimentali per il campione ZU.

Summary of the more interesting experimental results for sample ZU.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Alla luce delle evidenze fornite dai dati raccolti in laboratorio e su campo è possibile ricavare alcune interessanti correlazioni. La Fig. 16 riporta il confronto tra i risultati degli invecchiamenti naturali e dei test di laboratorio per il campione ZU.

Si osserva che per ottenere un degrado del rivestimento organico corrispondente ad un decremento della resistenza fino a circa $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sono necessarie 100 ore di esposizione in camera a nebbia salina, equivalenti a circa 100 ore di immersione in soluzione elettrolitica, pari a circa 3 mesi di esposizione naturale a Marsiglia e Daytona, o 6 mesi a Trento. Ragionando in tal senso, è possibile, in prima approssimazione, equiparare lo "stress" ambientale di 3 mesi a Marsiglia e Daytona o 6 mesi a Trento al danneggiamento indotto da 100 ore dei succitati test di laboratorio. La seguente Tabella 3 evidenzia i diversi invecchiamenti "equivalenti" necessari a causare un equivalente degrado del rivestimento polimerico.

Pur avendo un valore elevato del wet-time ed elevata oscillazione dei valori di umidità massima e minima, il clima alpino-continentale caratterizzante Trento è il meno gravoso per le proprietà del rivestimento organico. La motivazione è riscontrabile nelle temperature maggiori raggiunte nei siti di Marsiglia e Daytona, in quanto favoriscono la mobilità delle catene polimeriche, ma soprattutto nella presenza di cloruri nelle atmosfere dei due siti prossimi al mare.

Si rammenta a questo proposito che il test di esposizione in camera a nebbia salina viene condotto alla temperatura di 35°C e con una concentrazione di NaCl nella soluzione del 5%, mentre il test di immersione viene eseguito alla temperatura di circa 20°C in una soluzione al 3.5% sempre di NaCl. Per come sono strutturati, tali test sono quindi in grado di tenere in considerazione i parametri (temperatura, concentrazione di cloruri e umidità) che maggiormente influiscono sul degrado del rivestimento polimerico.

Al contrario risulta meno efficace il test ciclico immersione - irraggiamento UV (crf. Par 3) che non sembra in grado di simulare correttamente la cinetica di degrado delle proprietà del rivestimento organico. Si sottolinea dunque come il tentativo di "simulare" mediante test accelerati l'ambiente esterno possa facilmente condurre in errore. Allo scopo di pervenire ad una corretta stima della vita utile è conveniente, piuttosto, procedere analizzando le variabili critiche di ogni singolo ambiente. E' possibile studiare correttamente la durabilità effettuando un'analisi del processo di degrado sottoponendo il campione oggetto di studio ad uno "stress" specifico e strettamente connesso alle condizioni meteorologiche di lavoro.

CONCLUSIONI

Si sono confrontati i risultati sperimentali del degrado indotto dall'esposizione su campo di campioni zincati, pretrattati e verniciati con le risultanze sperimentali di test di laboratorio atti a

	Marsiglia (primi 3 mesi)	Trento (primi 6 mesi)	Daytona (primi 3 mesi)
Wet-time totale (ore)	600	950	550
Radiazione (MJ/m^2)	725	1380	1490
Umidità relativa media (%)	71	74	74
Variatione media umidità (%)	19	27	18
Temperatura media ($^\circ\text{C}$)	13	9	23
Variatione media T ($^\circ\text{C}$)	6	7	5

TAB. 3

Valori medi dei parametri meteorologici responsabili di un equivalente degrado del polimero.

Equivalent polymer degradation and corresponding average weather parameters.

valutare l'influenza e il peso specifico di diversi fattori climatici sulle proprietà del sistema di protezione. Per permettere una corretta comparazione sono stati collezionati ed elaborati i principali dati relativi alle caratteristiche del clima dei diversi siti di esposizione. Il monitoraggio effettuato tramite spettroscopia di impedenza elettrochimica fornisce dati utili per determinare lo stato di degrado del sistema di protezione e sufficienti per correlarne le proprietà intrinseche con l'evoluzione del degrado. Il confronto ha permesso di confermare i limiti della simulazione in laboratorio dell'effetto dell'esposizione naturale, a vantaggio di un'analisi specifica di ogni singola variabile climatica e del suo effetto diretto sulle proprietà del sistema di protezione. In particolare si è evidenziato il ruolo fondamentale dell'azione sinergica di temperatura e umidità nonché la considerevole influenza della presenza di cloruri nelle atmosfere di Marsiglia e Daytona.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano la PPG Allison Park (USA) ed in particolare il Dr. Peter Kamarchik per la preparazione dei campioni e Felix Fernandez per l'esposizione dei campioni a Daytona. Si è inoltre grati alla Dr.ssa Florence Vacandio (Université de Provence) per l'aiuto nell'esposizione dei campioni a Marsiglia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. BABOIAN, Corrosion tests and standards, ASTM, PA, USA, 1995
- [2] E. FEKETE, B. LENGYEL, Prog. Org. Coat. 54 (2005) p. 211
- [3] O. GUSEVA, S. BRUNNER, P. RICHNER, Polym. Degrad. Stab. 82 (2003) p. 1
- [4] K. M. WERNSTAHL, Polym. Degrad. Stab. 54 (1996) p. 5
- [5] L.F.E. JACQUES, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) p. 1337
- [6] R. A. DICKIE, J. Coat. Technol. 64 (1992) p. 61
- [7] R. A. DICKIE, J. Coat. Technol. 66 (1994) p. 29
- [8] J.W. MARTIN, S.C. SAUNDERS, F.L. FLOYD, J.P. WINENBURG, Methodologies For Predicting The Service Life Of Coatings Systems, Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, PA, USA, 1996.
- [9] D. BURCH, J. W. MARTIN, M. R. VANLANDINGHAM, J. Coat. Technol. 74 (2002) p. 75
- [10] A. AMIRUDIN, D. THIERRY, Prog. Org. Coat. 26 (1995) p. 1
- [11] F. DEFLORIAN, S. ROSSI, L. FEDRIZZI, C. ZANELLA, Prog. Org. Coat. 59 (2007) p. 244
- [12] I. DEHRI, M. ERBIL, Corros. Sci. 42 (2000) p. 969
- [13] F. DEFLORIAN, S. ROSSI, M. FEDEL, Corros. Sci. 50 (2008) p. 2360
- [14] F. DEFLORIAN, L. FEDRIZZI, S. ROSSI, P.L. BONORA, Electrochim. Acta 44 (1999) p. 4243
- [15] P. L. BONORA, F. DEFLORIAN, L. FEDRIZZI, Electrochim. Acta 41 (1996) p. 1073
- [16] F. DEFLORIAN, S. ROSSI, B. TANCON, P. L. BONORA Corr. Eng. Sci. Technol., 39 (2004) p. 250

Abstract

Service life evaluation of painted galvanized steel: outdoor exposure and laboratory test

Keywords: materials characterization, organic coatings, corrosion

Commonly the protective properties of organic coated galvanised steel for outdoor applications are evaluated by means of accelerated laboratory tests and monitored by means of electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Despite the huge number of studies devoted to the understanding of the possible correlations between the experimental results achieved in the laboratory and the real degradation of the coating systems in different environments, it is still unclear how to predict the service life of a painting system from the accelerated laboratory tests

In this paper a different approach is proposed for the service life (durability) evaluation of the painted systems: the starting point is an analytical investigation of the natural weathering provided by monitoring a few different environmental parameters affecting the organic coatings properties (UV radiation, relative humidity, wet time, temperature, etc.) not just considering the total time of outdoor exposure. In particular, two different galvanised materials were studied: Zn and Zn-Al coatings. Concerning the painting cycles, three different primers and one top coat were used. The samples were exposed for 12 months in three different natural environments: Trento (Italy), alpine region, Marseille (France) by the Mediterranean Sea and Daytona (USA), a humid tropical environment.

At the same time the most important weather parameters affecting the protection properties of the organic coatings were collected. The degradation of the different coatings was evaluated after outdoor exposure and after some different accelerated tests such as exposition in the salt spray chamber, UV exposure and humid/dry cycles carried out in the laboratory.

A possible approach to correlate the "natural stresses" of the outdoor exposure and the "artificial stresses" promoted in the laboratory was investigated.