

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

TESI DI LAUREA

in

Corrosione e Protezione dei Materiali M

**VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI DEI PROCESSI
TECNOLOGICI SULLA RESISTENZA AL *PITTING* IN
SOLUZIONE SALINA DI ACCIAIO AISI 316L SALDATO**

CANDIDATO:
Francesco Pasini

RELATORE:
Prof.ssa Maria Chiara Bignozzi

CORRELATORI:
Dott.ssa Cristina Chiavari
Ing. Nicola Gandolfi
Dott.ssa Carla Martini
Prof. Luca Tomesani

Anno Accademico 2012/2013
Sessione II

Indice

Capitolo 1 : GLI ACCIAI INOSSIDABILI	6
1.1 Cenni storici.....	6
1.2 Definizione.....	7
1.3 Classificazione	8
1.3.1 Acciai martensitici.....	9
1.3.2 Acciai ferritici.....	10
1.3.3 Acciai austenitici	11
1.3.4 Acciai austeno-ferritici	12
Capitolo 2 : FENOMENI DI CORROSIONE NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI.....	14
2.1 Considerazioni generali sulla corrosione	14
2.2 Morfologia dei fenomeni di corrosione	15
2.3 Velocità di corrosione	16
2.4 Resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili	18
2.5 Passività e teoria elettrochimica	18
2.6 Principali fattori che influenzano la corrosione	22
2.7 Principali forme di corrosione degli acciai inossidabili.....	26
2.7.1 Corrosione generalizzata	26
2.7.2 Corrosione galvanica	27
2.7.3 Corrosione interstiziale.....	28
2.7.4 Corrosione sotto tensione	30
2.7.5 Corrosione intergranulare	32
2.7.6 Corrosione per vaiolatura o <i>pitting</i>	34

Capitolo 3 : IL <i>PITTING</i>	35
3.1 Introduzione	35
3.2 Il meccanismo	36
3.2.1 L'innesco	37
3.2.2 L'avanzamento	38
3.3 Le condizioni di innesco	38
3.3.1 Il potenziale di <i>pitting</i>	38
3.3.2 Il potenziale di corrosione	40
3.3.3 La temperatura critica	41
3.4 Il PREN e la protezione catodica	41
3.5 Precauzioni operative	43
3.6 Stato dell'arte	44
Capitolo 4 : MACCHINE AUTOMATICHE.....	49
4.1 L'azienda IMA.....	49
4.2 Macchine automatiche per l'industria farmaceutica	50
4.3 Acciai usati in ambiente farmaceutico	51
4.4 Tecnologie di lavorazione per acciai inossidabili	53
4.4.1 Saldatura	53
4.4.2 Sgrassaggio	57
4.4.3 Decapaggio	58
4.4.4 Passivazione	62
4.4.5 Finiture superficiali di acciaieria	64
4.4.6 Finiture superficiali meccaniche	65
4.4.7 Elettrolucidatura	70

4.5 Interesse per il <i>pitting</i> nella ZTA	72
Capitolo 5 : PARTE SPERIMENTALE.....	74
5.1 Obiettivi	74
5.2 Prove elettrochimiche	75
5.2.1 Normative	75
5.2.2 Provini	78
5.2.3 Ambiente	80
5.2.4 Attrezzatura	80
5.3 Analisi metallografiche al microscopio ottico	82
5.4 Analisi superficiali al SEM.....	83
Capitolo 6 : RISULTATI.....	87
6.1 Analisi risultati prove elettrochimiche.....	87
6.1.1 Serie 2B	87
6.1.2 Serie I.....	95
6.1.3 Serie BA	100
6.1.4 Analisi e confronto dei risultati	104
6.2 Risultati analisi metallografiche	110
6.3 Analisi risultati SEM	112
Capitolo 7 : CONCLUSIONI	115
Bibliografia.....	118

Capitolo 1 : GLI ACCIAI INOSSIDABILI

1.1 Cenni storici

La scoperta dell'acciaio inossidabile si deve all'inglese Harry Brearley di Sheffield (vedi Figura 1.1 Fotografia di Harry Braeley .) nel 1913, che, sperimentando acciai per canne di armi da fuoco, scoprì che un suo provino di acciaio con il 13-14% di cromo e con un tenore di carbonio relativamente alto (0,25%) non arrugginiva quando era esposto all'atmosfera. Successivamente questa proprietà venne spiegata con la passivazione del cromo, che forma sulla superficie una pellicola di ossido estremamente sottile, continua e stabile; per questo l'acciaio inox resiste alla corrosione sia in ambiente umido che asciutto. Ma non solo: gli acciai inox offrono anche molte proprietà secondarie che li rendono materiali di grande versatilità. Inizialmente usati per la coltelleria, con i successivi progressi della metallurgia fra gli anni '40 e '60 hanno ampliato il loro sviluppo e le loro applicazioni. Tuttora vengono perfezionati e adattati alle richieste del settore edile e dei vari settori industriali, come il petrolifero/petrochimico, minerario, energetico, nucleare ed alimentare.



Figura 1.1 Fotografia di Harry Braeley (1).

1.2 Definizione

Nella norma UNI EN 10088 gli acciai inossidabili sono definiti come *acciai contenenti almeno il 10,5% di cromo ed al massimo l'1,2% di carbonio*.

Inoltre la normativa specifica: *Essi sono inoltre suddivisi in base ai seguenti criteri:*

- *tenore di nichel:*
 - *nichel minore del 2,5%;*
 - *nichel maggiore o uguale al 2,5%;*
- *caratteristiche particolari:*
 - *resistenza alla corrosione;*
 - *resistenza all'ossidazione a caldo;*
 - *resistenza allo scorrimento.*

Dunque gli acciai inossidabili sono leghe a base di ferro, cromo (almeno 10,5%) e carbonio e possono contenere altri elementi quali nichel, molibdeno, manganese, silicio, titanio, ecc. che li rendono particolarmente resistenti alla corrosione. La buona resistenza alla corrosione è dovuta alla proprietà di queste leghe di passivarsi in un ambiente sufficientemente ossidante tramite la formazione di una particolare pellicola superficiale di ossigeno adsorbito (stato passivo). La pellicola passiva si riforma quando è lacerata, se l'ambiente è sufficientemente ossidante e se l'ossigeno può venire a contatto della lega. La pellicola protegge il materiale sottostante dall'attacco corrosivo.

In base al contenuto di carbonio e agli elementi in lega il ferro assume due reticoli cristallini differenti: reticolo cubico a facce centrate (ferro γ) e reticolo cubico a corpo centrato (ferro α) (vedi Figura 1.2).

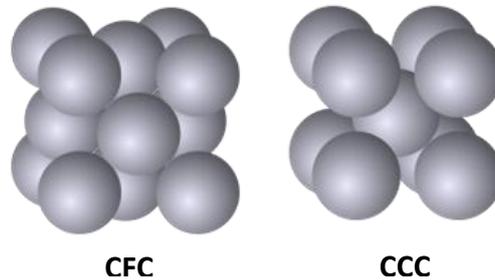


Figura 1.2 - Reticolo cubico a facce centrate (CFC) e reticolo cubico a corpo centrato (CCC).

L'austenite è una soluzione solida del carbonio nel ferro γ , ed ha la possibilità di mantenere in soluzione il carbonio in notevoli quantità (acciai inox con cromo e nichel).

La ferrite è una soluzione solida di piccolissime percentuali di carbonio ($\leq 0,02\%$) nel ferro α , ed ha scarse possibilità di mantenere in soluzione il carbonio (acciai inox con solo cromo).

1.3 Classificazione

Una delle classificazioni più conosciute nel settore degli acciai inossidabili è quella proposta da AISI (*American Iron and Steel Institute*). L'AISI nel manuale del dicembre 1974 con supplemento aggiornativo marzo 1979, divide gli acciai inossidabili in:

- acciai martensitici al cromo-manganese-nichel, designati da un numero di tre cifre principiante con la cifra 2, ad esempio 2xx, dove la seconda coppia di cifre non ha nessun riferimento all'analisi del materiale, ma serve a distinguere un tipo da un altro;
- acciai austenitici al cromo -nichel, designati da un numero di tre cifre principiante con la cifra 3, ad esempio 3xx, dove la seconda coppia di cifre ha lo stesso significato sopra descritto;
- acciai ferritici e martensitici al solo cromo, designati da un numero di tre cifre principiante con la cifra 4, ad esempio 4xx, dove la seconda coppia di cifre ha lo stesso significato sopra descritto.

1.3.1 Acciai martensitici

Gli acciai inossidabili martensitici (vedi Figura 1.3) sono essenzialmente acciai al solo cromo (11÷18%), contenenti piccole quantità di altri elementi di lega come il nichel (contenuto in percentuali non superiori al 2,5%). I tenori di carbonio possono variare da un minimo di 0,08 a un massimo di circa 1,20%.

Allo stato ricotto sono meno resistenti alla corrosione, perché la matrice ferritica è povera di cromo, in quanto questo è precipitato in forma di carburi; inoltre la disomogeneità caratteristica della struttura perlitica favorisce fenomeni elettrochimici in seno al materiale. La ricottura viene eseguita su questi acciai per assicurare la lavorabilità dopo fucinatura. Questi acciai devono essere sottoposti a trattamento termico prima di essere messi in opera. Le migliori caratteristiche di inossidabilità si ottengono con la tempra attorno ai 150-200°C, che deve essere condotta in modo tale da ottenere la massima soluzione di cromo nella matrice.

I martensitici sono acciai utilizzati soprattutto per la loro elevata resistenza allo scorrimento viscoso, sebbene la loro saldabilità sia estremamente critica e la loro resistenza alla corrosione sia minore rispetto a quella degli inox ferritici e austenitici. Gli acciai inox martensitici sono utilizzati per l'utensileria inossidabile, come coltelli, forbici, bisturi e lamette.

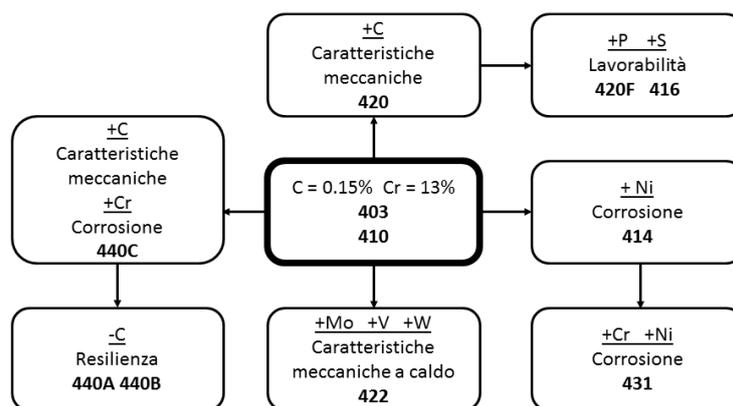


Figura 1.3 - Relazione fra gli acciai martensitici rapportati agli AISI 403 e 410.

1.3.2 Acciai ferritici

Gli acciai ferritici (vedi Figura 1.4) presentano un tenore di cromo compreso indicativamente tra il 16 e il 30% e tenori di carbonio molto bassi, solitamente al di sotto dello 0,1%, che possono crescere fino allo 0,35% solo quando il cromo è al limite superiore.

Questi acciai hanno migliori caratteristiche di inossidabilità rispetto ai martensitici, ma le loro caratteristiche meccaniche, al contrario, sono molto inferiori.

Gli acciai ferritici presentano una forte tendenza alla deposizione dei carburi ai contorni dei grani con infragilimento della struttura e una difficoltà notevole nella saldatura. Infatti nella zona saldata si crea un notevole ingrossamento del grano che non può essere rigenerato. L'unica possibilità di rigenerazione del grano consiste in ulteriori lavorazioni meccaniche che portano alla rottura e quindi all'affinamento dei grani stessi.

Gli impieghi più comuni per gli acciai inox ferritici sono vasellame o posateria di bassa qualità, acquai, lavelli e finiture per l'edilizia. In lamiere sottili si usano per rivestimenti, piastre per ponti navali, sfioratori, trasportatori a catena, estrattori di fumi e depolverizzatori.

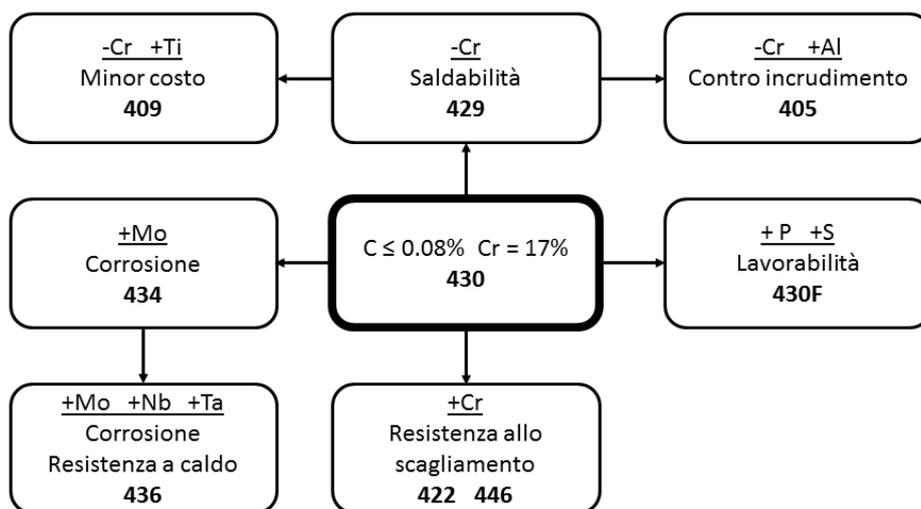


Figura 1.4 - Relazione fra gli acciai ferritici rapportati all'AISI 430 scelto come riferimento.

1.3.3 Acciai austenitici

Gli acciai austenitici (vedi Figura 1.5) contengono nichel (6÷22%) e cromo in percentuale tale da conservare la struttura austenitica anche a temperatura ambiente. Vengono classificati in base alla percentuale di nichel e di cromo. La composizione base dell'inox austenitico è 18% di Cr e 8% di Ni. Una percentuale del 2÷3% di molibdeno assicura una miglior resistenza alla corrosione. Il contenuto di carbonio è basso (massimo 0,08%), ma esistono anche austenitici dolci. L'inox austenitico può essere stabilizzato con titanio o niobio per evitare la precipitazione di carburi di cromo e conseguente corrosione nell'area delle saldature. Considerando la notevole percentuale di componenti pregiati, questi acciai sono tra i più costosi di uso comune.

Nella famiglia degli acciai inossidabili austenitici si distinguono due gruppi: quello degli austenitici al cromo-nichel e quelli al cromo-manganese-nichel. Il primo gruppo è il più importante, dato che vi appartiene la maggior parte degli acciai inossidabili comunemente adottati. Il secondo gruppo è invece quantitativamente più modesto.

Le proprietà fondamentale di cui godono gli austenitici sono: ottima resistenza alla corrosione, buone caratteristiche meccaniche, facilità di ripulitura e ottimo coefficiente igienico, ottima lavorabilità, forgiabilità e saldabilità, incrudimento se lavorato a freddo e struttura amagnetica. Inoltre la loro struttura austenitica li rende immuni dalla transizione duttile-fragile, contrariamente alla struttura ferritica, quindi conservano la loro tenacità anche a temperature sotto lo zero.

Gli austenitici soffrono però di alcune limitazioni. La massima temperatura a cui possono essere utilizzati è di 925°C. A bassa temperatura la resistenza alla corrosione diminuisce drasticamente: gli acidi rompono il film di ossido e ciò provoca corrosione generalizzata. Inoltre, in particolari condizioni, sono soggetti a corrosione interstiziale, localizzata e tenso-corrosione, che verranno analizzate in seguito.

Gli impieghi di questi acciai sono molto vasti: pentole e servizi domestici, finiture architettoniche, mattatoi, fabbriche di birra, lattine per bibite e prodotti alimentari,

serbatoi per gas liquefatti, scambiatori di calore, apparecchi per il controllo dell'inquinamento e di estrazione fumi, autoclavi industriali. La loro resistenza a gran parte degli agenti chimici e igienicità li rende molto apprezzati nell'industria chimica e farmaceutica.

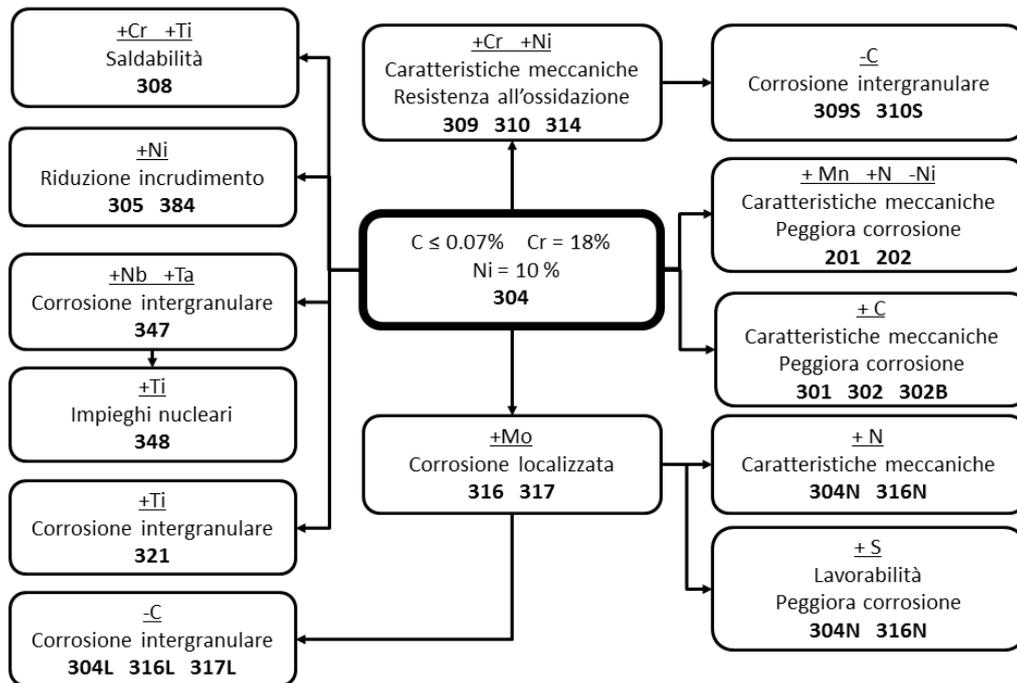


Figura 1.5 - Relazione fra gli acciai austenitici rapportati all'AISI 304 scelto come riferimento.

1.3.4 Acciai austeno-ferritici

Gli acciai austeno-ferritici, noti anche con il nome duplex, sono caratterizzati da un contenuto di cromo sempre maggiore del 16% associato a nichel e molibdeno ($Cr = 18\div 28\%$; $Ni = 4\div 6\%$; $Mo = 1,5\div 3\%$). La struttura metallografica presenta isole di ferrite in matrice austenitica.

L'evoluzione nell'impiego di questi acciai è principalmente associata alle elevate caratteristiche meccaniche, infatti presentano uno snervamento circa il doppio degli austenitici, ed al miglior comportamento nei confronti della corrosione sotto tensione e localizzata. Le caratteristiche fisiche e meccaniche possono essere influenzate, a parità

di analisi chimica, dosando il rapporto tra ferrite ed austenite per mezzo di opportune modalità di esecuzione del trattamento termico. Questo rapporto è normalmente dell'ordine del 50/50% e può oscillare nel campo tra 30/70% e 60/40%. Il rapporto ferrite/austenite influenza il comportamento seguendo le caratteristiche della struttura dominante: aumentando il contenuto di ferrite si riducono le caratteristiche meccaniche, aumentando invece la frazione di austenite peggiora la resistenza alla corrosione sotto tensione.

Gli acciai austeno-ferritici sono indicati per quelle applicazioni che richiedono una buona saldabilità, elevate caratteristiche meccaniche e resistenza alla corrosione anche in ambienti difficili come quello fortemente acido e/o in acqua di mare. Gli impieghi più comuni sono: scambiatori di calore, macchine per movimentazione dei materiali, serbatoi e vasche per liquidi ad alta concentrazione di cloro, refrigeratori ad acqua marina, dissalatori, impianti per salamoia alimentare ed acque sotterranee aggressive.

La Figura 1.6 mostra qualitativamente il comportamento degli acciai austeno-ferritici confrontato con gli altri tipi di acciai inossidabili.

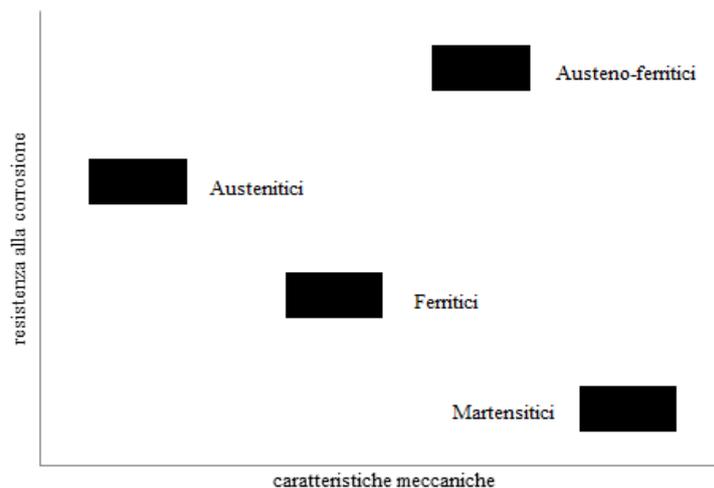


Figura 1.6 - Confronto fra acciai austeno-ferritici ed altri tipi.

Capitolo 2 : FENOMENI DI CORROSIONE NEGLI ACCIAI INOSSIDABILI

2.1 Considerazioni generali sulla corrosione

La corrosione è un fenomeno che porta al decadimento dei materiali metallici e consiste nel passaggio dei loro elementi costitutivi allo stato di combinazione con sostanze ambientali, in particolare con l'ossigeno.

La corrosione viene definita come un processo di anti-metallurgia, poiché tende a riportare spontaneamente i materiali metallici al loro stato termodinamicamente più stabile, che è quello di combinazione con le sostanze ambientali, stato dal quale erano stati sollevati nei processi metallurgici di estrazione e di raffinazione mediante somministrazione di lavoro elettrico o chimico o di calore.

La corrosione interessa diversi settori, come quello industriale, civile, dei servizi e dei beni culturali. In particolare sono coinvolti i settori energetico, dei trasporti, chimico, petrolifero, meccanico, alimentare e farmaceutico.

Un'idea dell'importanza dei fenomeni di corrosione si ricava da una valutazione dei danni provocati. Stime effettuate negli ultimi 40 anni da diversi enti (come il Ministero dell'Industria inglese, il National Bureau of Standard per conto del Congresso degli Stati Uniti, il National Institute of Science and Technology sempre statunitense) e da varie associazioni indicano che l'entità di questi danni, pur variando da settore a settore, risulta compresa per i paesi industrializzati tra il 3 e il 4% del PIL.

In particolare secondo uno studio pubblicato nel 2002, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States* (2), i costi diretti legati alla corrosione si aggirano intorno a 276 miliardi di dollari, circa il 3,6% del PIL. In questo studio vengono analizzate 5 categorie: infrastrutture, trasporti, *utilities*, produzione e manifattura, governo, e per ogni categoria vengono riportati i costi legati alla corrosione.

Nella valutazione dei danni, si tiene conto dei costi diretti, come il valore intrinseco dei materiali corrosi, la spesa per la loro sostituzione e prevenzione (rivestimenti protettivi, protezione catodica, sovradimensionamenti, ecc.) ma anche dei costi indiretti come quelli derivanti da riduzione di vita di servizio, da perdita di prodotti, da inquinamento, dal fermo della produzione, da cedimenti improvvisi o da esplosioni con le immaginabili conseguenze su cose e soprattutto su persone. Questi ultimi, se pur spesso di difficile individuazione e valutazione, possono anche superare, e a volte di gran lunga, i costi diretti. È stato stimato (Hoar, 1971) che il costo della corrosione può essere ridotto del 15-20% mediante l'applicazione di tecniche che utilizzano le conoscenze di base della corrosione; fra le tecniche più note si ricordano: la protezione catodica, la scelta del materiale più resistente, l'uso di inibitori di corrosione, il miglioramento del design (per esempio l'eliminazione di zone di ristagno).

2.2 Morfologia dei fenomeni di corrosione

I fenomeni corrosivi si possono sviluppare sulla superficie dei metalli in modo diffuso o localizzato.

Si parla di corrosione diffusa quando l'attacco interessa tutta la superficie; in particolare, se il fenomeno si manifesta in modo uniforme, si parla di corrosione uniforme.

Si ha corrosione localizzata quando i processi corrosivi si presentano in corrispondenza di alcune porzioni della superficie metallica, con aspetti morfologici particolari (fenditure, cricche, cavità). Questo fenomeno a volte è dovuto all'accoppiamento di materiali di natura diversa. In questo caso l'attacco si localizza sul metallo meno nobile della coppia (corrosione galvanica). Si possono avere attacchi localizzati anche su singoli materiali in assenza di eterogeneità. Questa forma di attacco, detta *pitting* (o vaiolatura), può presentare una velocità di penetrazione anche maggiore di 1 mm/anno. In alcuni casi l'attacco si manifesta solo su alcune parti della superficie metallica a causa

di una disomogeneità di esposizione all'ambiente come la corrosione per aerazione differenziale.

A volte la presenza di fessure, di interstizi o di zone schermate da depositi, spesso formati dai prodotti di corrosione, favorisce locali disuniformità e quindi la formazione e lo sviluppo di attacchi localizzati.

Inoltre si parla di corrosione selettiva quando si ha l'attacco di costituenti particolari del metallo o la demolizione selettiva dei bordi di grano, ovvero corrosione intergranulare.

Infine si parla di corrosione sotto sforzo (o a fatica) in presenza di trazione e di particolari accoppiamenti materiale metallico-ambiente, dove l'attacco può assumere la forma di cricche che penetrano nel materiale in direzione perpendicolare a quella degli sforzi.

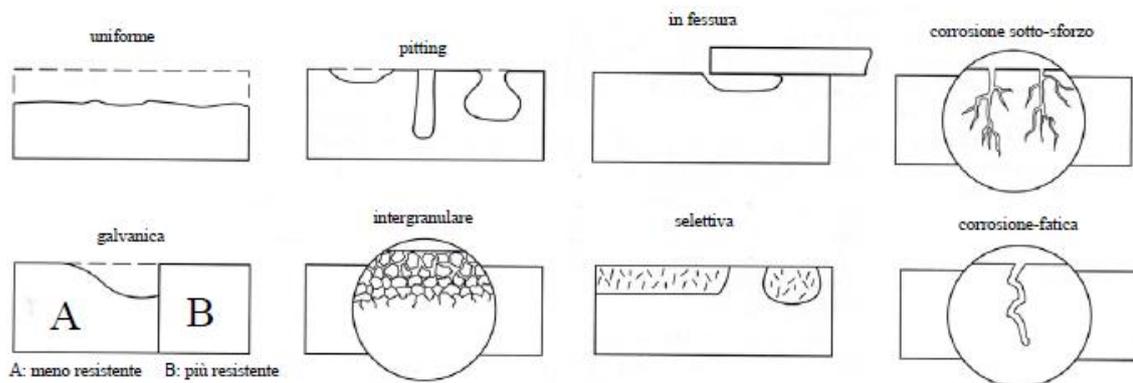


Figura 2.1 - Aspetti morfologici tipici dei fenomeni di corrosione (3).

2.3 Velocità di corrosione

In un processo corrosivo il materiale metallico subisce una perdita più o meno ingente di massa. Nel caso di corrosione uniforme la velocità di perdita di massa per unità di superficie (v_m) esposta all'ambiente aggressivo misura nel tempo l'entità del danno provocato dall'attacco stesso ed è esprimibile come:

$$v_m = \frac{1}{A t} |\Delta m|$$

Dove Δm è la perdita di massa che si verifica nel tempo t e A l'area della superficie esposta. Generalmente v_m viene espressa in mdd (1 mg/dm² giorno). La velocità di perdita in massa risulta significativa quando si vuole conoscere la quantità di metallo che va ad inquinare un determinato ambiente in un certo periodo. Per valutare l'assottigliamento di un pezzo nel tempo di un pezzo è utile calcolare la velocità di penetrazione v_p :

$$v_p = \frac{1}{A \rho t} |\Delta m| = \frac{v_m}{\rho}$$

dove ρ è la densità del materiale. L'unità di misura più usata per la velocità di penetrazione è il $\mu\text{m}/\text{anno}$.

Nel caso di attacco localizzato la velocità di perdita di massa o quella di penetrazione media non forniscono sempre una misura del danno provocato dal fenomeno corrosivo, in quanto in corrispondenza delle zone corrose la localizzazione dell'attacco porta a penetrazioni anche molto maggiori. Per questa ragione in alcuni casi per valutare l'entità del danno, come la perdita di efficienza di un'apparecchiatura, può essere molto più utile la velocità di penetrazione misurata nel punto di massimo attacco. Infatti un serbatoio o una tubazione perdono la loro efficienza non quando siano stati completamente corrosi, ma nel momento in cui la penetrazione dell'attacco sia giunta ad interessare l'intero spessore. Si possono quindi definire due grandezze, rispettivamente velocità e intensità di attacco, la prima intesa a dare una misura della massima penetrazione dell'attacco, la seconda della quantità totale di materiale metallico disciolto, in termini di penetrazione media. I valori della velocità e dell'intensità di attacco coincidono nel caso di corrosione uniforme, mentre tendono a divergere man mano che l'attacco corrosivo assume una forma sempre più localizzata.

2.4 Resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili

Una delle caratteristiche proprie degli acciai inossidabili e il segreto del continuo diffondersi del loro impiego è certamente la loro resistenza alla corrosione. Se è vero che questi acciai hanno buone caratteristiche per resistere ai fenomeni corrosivi, d'altra parte è però altrettanto vero che essi, come qualunque materiale, non sono in grado di resistere in qualunque condizione all'aggressione stessa.

La loro resistenza alla corrosione dipende infatti da molti fattori, ovvero: dalle loro condizioni intrinseche (principalmente la loro costituzione analitica e strutturale), dal tipo di ambiente nel quale si trovano, dal modo con cui essi sono stati accoppiati tra loro o con altri materiali, dalle vicende tecnologiche alle quali sono stati sottoposti dalle condizioni di essa in opera, dal disegno dei particolari e dall'insieme e così via. In altri termini non si può pensare di chiedere a un generico acciaio inossidabile di resistere a qualsiasi tipo di aggressione, proprio perché ciascuno di essi è più o meno in grado di reggere a un tipo specifico di aggressione.

Quindi oggi si ritiene che l'uso razionale e sistematico della letteratura specifica e l'interpretazione critica dei risultati sperimentali siano la sola via da seguire con sufficiente sicurezza per la scelta e l'utilizzo di questi acciai.

2.5 Passività e teoria elettrochimica

Si dice che un materiale metallico è in stato di passività, o meglio denominato passivo, quando è in grado di corrodersi, ma la velocità del processo è talmente limitata da rendere di fatto trascurabili gli effetti della corrosione stessa. Al contrario si dice che un materiale metallico è in stato di attività, o meglio denominato attivo, se il processo corrosivo è termodinamicamente possibile e avviene con velocità apprezzabile. Alcuni materiali, come gli acciai inossidabili, possono essere attivi o passivi a secondo delle condizioni in cui vengono a trovarsi. Questi materiali mostrano allo stato attivo una particolare ed elevata affinità per l'ossigeno. Mentre quando le condizioni dell'ambiente in cui si trovano sono particolarmente ossidanti, essi giungono allo stato passivo.

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è dovuta alla formazione di uno strato superficiale passivato che necessita, per formarsi, di un contenuto di cromo pari a circa il 12%. Per contenuti di Cr inferiori al 12%, il film di ossido presenterebbe delle discontinuità in corrispondenza delle quali l'acciaio non risulterebbe protetto dalla corrosione. Sulla natura di questo strato passivo il dibattito è ancora aperto, la teoria più accreditata lo attribuisce ad un film protettivo, non visibile, preesistente (teoria di passività per ricoprimento) o formatosi dalla reazione del materiale metallico con l'ambiente (teoria di passività per assorbimento).

Lo stato passivo degli acciai inossidabili può essere instaurato su un materiale metallico mediante un processo di passività spontanea, quando esso è in ambiente sufficientemente ossidante, come accade in presenza di ossigeno atmosferico. Oppure può essere ottenuto tramite passività indotta, ovvero tramite ambienti più ossidanti del semplice ossigeno atmosferico, come per esempio soluzioni di acido nitrico, o per azione di una corrente anodica fornita dall'esterno.

Lo studio del comportamento di un determinato acciaio inossidabile esposto a un particolare ambiente aggressivo, per quanto riguarda la formazione dello strato passivo e la sua distruzione è facilitato dalla conoscenza del suo comportamento anodico. Tale comportamento è studiato esaminando la curva o diagramma potenziologico-dinamico di polarizzazione anodica. Questa curva è ottenuta variando il potenziale di un generico materiale metallico in prova in una soluzione aggressiva e misurando la corrispondenti densità di corrente.

In Figura 2.2 è riportato il comportamento qualitativo di un acciaio inossidabile in una soluzione acida. Sull'asse delle ordinate sono riportati i valori dei potenziali (E) e sull'asse delle ascisse i logaritmi delle densità d'intensità di corrente ($\log i$). Immaginiamo che esso sia immerso in una soluzione acida in condizione di libera corrosione, individuata dal punto di ordinata E_0 e ascissa i_0 . In questo condizione

l'acciaio è attivo e si corrode formando prodotti solubili. Infatti il metallo si degrada sciogliendosi nella soluzione con una certa velocità.

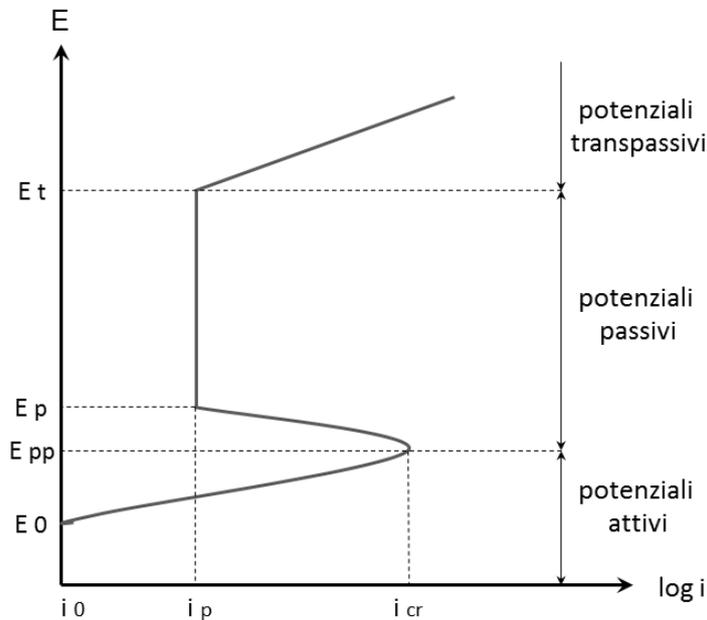


Figura 2.2 - Curva di polarizzazione anodica semplificata per acciaio inox in ambiente aggressivo.

Se a partire da questo punto si aumenta il potenziale del campione di acciaio inossidabile rispetto a quello dell'elettrodo di riferimento, si nota che esso si corrode con velocità sempre maggiore, ovvero si scioglie sempre più in fretta nella soluzione, anche per piccoli aumenti di potenziale. Contemporaneamente aumenta anche la densità di corrente e questo dà l'idea di come il fenomeno corrosivo diventi via via più veloce.

Infatti la densità d'intensità di corrente è correlata alla velocità di corrosione dalle seguenti relazioni:

$$v_m = e_{ech} i$$

$$e_{ech} = \frac{m}{z F}$$

dove v_m è la velocità di penetrazione dell'attacco in $\mu\text{m}/\text{anno}$, e_{ech} l'equivalente elettrochimico, m la massa molare, z la valenza e F la costante di Faraday (96485 C).

La massima velocità di corrosione si ha quando la corrente raggiunge il suo valore massimo, detta densità di corrente critica i_{cr} , a cui corrisponde un potenziale di passivazione primaria E_{pp} . Aumentando ancora il potenziale, anche di valori molto piccoli, la corrente cala molto velocemente e il campione si corrode con velocità via via decrescente.

A partire dal potenziale di passività E_p il campione in prova è in stato di passività stabile e la sua velocità di corrosione, espressa dal minimo valore di densità di corrente di passività i_p , è praticamente nulla. Tale condizione si mantiene anche elevando il potenziale a valori sempre maggiori. Infatti è proprio a partire dal valore E_p che si forma lo strato superficiale protettivo. Interpretando in chiave dinamica il significato di i_p si può dire che la corrente anodica i_p tende a ricostruire, istante per istante, lo strato passivo che viene mano a mano distrutto dall'agente corrosivo.

Innalzando i valori del potenziale E si nota che i_p si mantiene sensibilmente costante fino a un valore del potenziale di transpassività E_t , al di sopra del quale il materiale ricomincia a corrodarsi con correnti di valore sempre maggiore, anche con piccoli incrementi del potenziale E .

Quindi l'interesse per l'utilizzo di un materiale metallico, ai fini della resistenza alla corrosione, è legato alle sue condizioni di passività. Un acciaio inossidabile è tanto più utilizzabile in ambiente corrosivo quanto più presenta, in tale ambiente, valori di i_p e i_{cr} piccoli e il campo dei potenziali passivi ($E_p - E_t$) grande.

Va inoltre considerato che i valori dei parametri sopra indicati dipendono dalle caratteristiche dello strato passivo e quindi dalla natura del materiale metallico, dalla sua composizione, dalla sua struttura e dallo stato in cui si trova, nonché dal tipo di agente aggressivo e dalla concentrazione della soluzione, dalla temperatura e pressione alla quale agisce.

2.6 Principali fattori che influenzano la corrosione

I principali fattori che possono influenzare i fenomeni corrosivi negli acciai inossidabili, come per molti altri materiali metallici, sono raggruppabili in tre classi:

- aspetti riguardanti l'acciaio;
- aspetti attinenti l'ambiente aggressivo;
- aspetti legati alle condizioni e al tempo di impiego.

Questi fattori non sono indipendenti tra loro, ma strettamente legati. Ad esempio il processo di elaborazione adottato per la fabbricazione può incidere sul comportamento, così come la presenza di impurità, le disomogeneità strutturali e le condizioni di trattamento termico o meccanico subito dal materiale.

La composizione chimica della lega gioca in un ruolo di fondamentale importanza sulla passivazione, come dimostrano i dati sperimentali sull'effetto esplicato da vari elementi in lega sull'attitudine alla passivazione del ferro (vedi Figura 2.3). Si osserva che gli elementi quali cromo, nichel, molibdeno, silicio, vanadio, tungsteno, titanio e niobio hanno influenze diverse; l'elemento più favorevole è il cromo, il quale sposta i punti critici nel senso di accrescere la tendenza alla passività della lega e la stabilità dello stato passivo; da segnalare anche il comportamento del nichel e del molibdeno che allargano il campo passivo e migliorano la resistenza ai mezzi clorurati.

Occorre tuttavia ricordare che maggiore è il numero di elementi di lega, maggiore sarà il costo del materiale. Risulta quindi necessario scegliere il tipo di acciaio in relazione alle caratteristiche dell'ambiente in cui sarà impiegato. Ad esempio non occorre incrementare la resistenza al *pitting* (aggiungendo molibdeno ad esempio) se non c'è pericolo di *pitting* nell'ambiente di impiego.

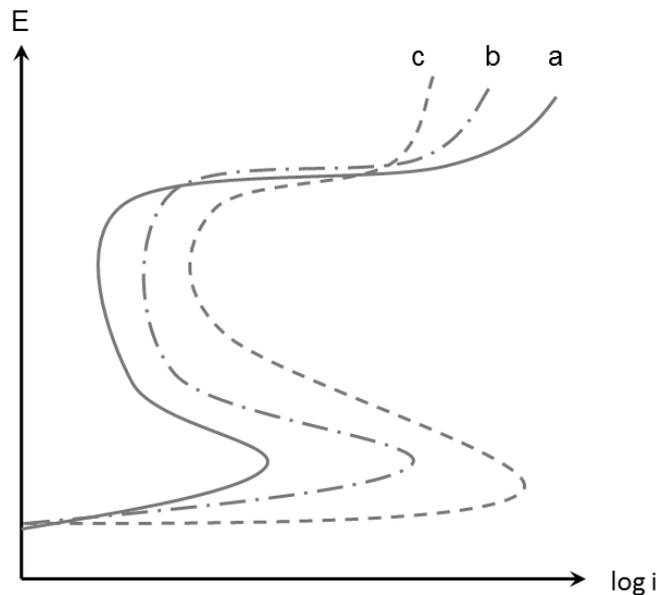


Figura 2.3 - Esempio qualitativo dell'andamento di una curva di polarizzazione anodica in una soluzione di acido solforico per un acciaio inox contenente il 18 % di cromo e l'8 % di nichel (curva *a*) e per altri due acciai contenuti rispettivamente il 14 % (curva *b*) e il 12 % (curva *c*) di cromo (4).

Anche le dimensioni dei grani cristallini possono influenzare la resistenza alla corrosione, poiché i bordi di grano sono zone in cui la corrosione può svilupparsi in modo preferenziale. Risulta interessante conoscere l'estensione di questa superficie intercristallina più aggredibile ai fini di prevenirne l'attacco.

Oltre all'aspetto fisico della lega ha influenza anche la natura chimica dell'ambiente in cui questi materiali metallici vengono esposti. In termini generali la resistenza alla corrosione sarà sufficientemente buona in ambienti mediamente aggressivi, purché in presenza di ossigeno o di altre sostanze a carattere ossidante. Invece i mezzi fortemente riducenti come acido cloridrico, acido solforico senza ossigeno, acidi organici concentrati bollenti portano alla distruzione del film passivo e l'acciaio si corrode in condizioni attive ad una velocità non molto inferiore a quella dell'acciaio comune. Questo tipo di attacco è il meno dannoso, in quanto comporta una diminuzione uniforme dello spessore del pezzo, che si può prevedere o calcolare in fase di progetto

senza troppe sorprese. Molto più pericolosi e dannosi sono gli attacchi localizzati, in quanto la velocità di penetrazione non è prevedibile e calcolabile.

I fattori relativi all'ambiente aggressivo da prendere in esame sono molteplici e non sono sempre definibili a priori. I principali sono: le proprietà fisiche (temperatura, pressione, stato di aggregazione); la composizione chimica (solvente, pH, ossigeno, anioni, inibitori, ecc.); le proprietà elettrochimiche (conducibilità); l'uniformità o la disuniformità; le condizioni di contatto e di moto relativo tra materiale metallico e ambiente.

Tra le specie chimiche è importante sottolineare la pericolosità della presenza dell'ossigeno, non tanto in relazione al suo tenore quanto alla sua ripartizione. Infatti la presenza di un elevato tenore di ossigeno può accelerare la velocità dell'attacco diffuso del materiale metallico; tuttavia quello che è estremamente pericoloso è la sua ripartizione non uniforme nell'ambiente, che dà luogo ad un attacco localizzato per reazione differenziale.

L'influenza della temperatura può essere molteplice e sempre relazionabile alla morfologia degli eventuali prodotti di corrosione, che possono presentare un grado diverso di caratteristiche protettive.

Di grande importanza è l'influenza della presenza nell'ambiente di elementi attivanti quali alogenuri (cloro, fluoro, ecc.). In Figura 2.4 è mostrato come uno stesso acciaio inossidabile austenitico si comporta in modo diverso in differenti ambienti corrosivi. Si nota chiaramente come, passando da una soluzione acida non ossidante, per esempio acido solforico, ad altre di uguale concentrazione, ma con presenza di cloruri, la curva di polarizzazione anodica si sposti verso destra. Si riduce allora contemporaneamente il campo dei potenziali passivi e si elevano i valori i_p e i_{cr} . Ciò significa che la presenza di cloruri in soluzione fa sì che l'acciaio inossidabile si passi con maggiore difficoltà e, in passività, offra minori garanzie di protezione.

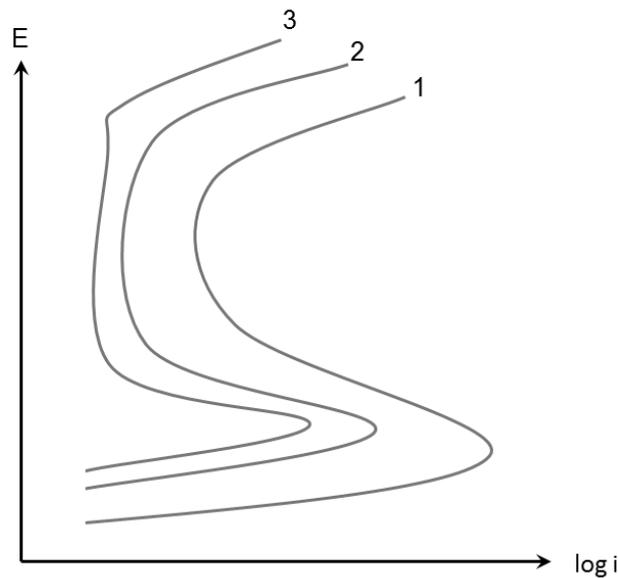


Figura 2.4 - Andamento qualitativo di curva di polarizzazione anodica per un acciaio inox AISI 304 in soluzione di acido solforico (curva 3) e in soluzioni di acido solforico contenenti quantità sempre maggiori di cloruro di sodio (curva 2 e 1) (4).

Tra gli altri fattori, oltre all'influenza della concentrazione dei sali neutri presenti in soluzione, occorre citare quello riguardante il movimento della soluzione stessa. Anche in questo caso gli effetti sono complicati e devono essere valutati caso per caso, in quanto la variazione di velocità, in se stessa di scarso valore, provoca però grandi alterazioni negli altri elementi che caratterizzano la soluzione. Generalmente all'aumentare della velocità del fluido la velocità di corrosione presenta un massimo seguito da un minimo, oltre il quale, per fenomeni di corrosione ed erosione, aumenta progressivamente.

La presenza o l'aggiunta di piccole quantità di inibitori (per inibitori di corrosione si intendono quei prodotti chimici che, aggiunti in piccolissime percentuali, diminuiscono sensibilmente la velocità di corrosione) a un ambiente aggressivo può rallentare, o addirittura annullare, la velocità dell'attacco del materiale metallico stesso.

2.7 Principali forme di corrosione degli acciai inossidabili

Tra le numerose forme di corrosione: uniforme, galvanica, intergranulare, sotto tensione, puntiforme o per vaiolatura e interstiziale, quelle che interessano maggiormente gli acciai inossidabili sono quelle di tipo localizzato, come si può osservare dal grafico riportato in Figura 2.5.



Figura 2.5 - Incidenza dei diversi tipi di corrosione secondo un'indagine svolta da un'industria chimica giapponese (5).

Si nota inoltre che i tipi di corrosione più infidi e pericolosi sono generalmente quelli localizzati e selettivi che, pur portando in soluzione piccole quantità di materiale, possono mettere letteralmente fuori uso un impianto creando cricche, fori, fessurazioni, ecc.

2.7.1 Corrosione generalizzata

Si dice generalizzata la corrosione che interessa tutta la superficie metallica, o ampia parte di essa. Si distingue tra corrosione generalizzata uniforme o disuniforme. In relazione al meccanismo, la corrosione generalizzata sta a indicare sostanziale coincidenza tra aree anodiche e catodiche, interessando sistemi metallo-ambiente allo stato attivo. Si manifesta sotto forma di aggressione progressiva e con velocità

abbastanza costante nel tempo, su tutta la superficie esposta dell'acciaio inossidabile immerso in un determinato ambiente.

Tra tutti i tipi di corrosione è quello meno pericoloso in quanto, supponendo di aver eseguito una scelta opportuna del materiale per resistere all'ambiente in cui dovrà operare, si può calcolare con sufficiente approssimazione la sua durata o, se vogliamo, quanto saranno la sua perdita di massa o la riduzione dello spessore, dovuto al fenomeno corrosivo per un dato intervallo di tempo.

2.7.2 Corrosione galvanica

Questo tipo di corrosione si verifica quando in presenza di un elettrolita (una soluzione acida o la stessa umidità atmosferica) due elementi metallici diversi sono collegati direttamente fra di loro con continuità elettrica, formando una sorta di pila. Tra i due elementi quello che si corrode più rapidamente è quello che risulta più anodico.

Il fenomeno si può verificare anche su uno stesso materiale metallico quando sulla superficie a contatto con l'elettrolita si vengano a creare, a causa di disomogeneità chimiche o di fasi strutturali diverse, zone anodiche e zone catodiche distinte.

Gli acciai inossidabili allo stato passivo sono materiali nettamente catodici (nobili), come mostra la Tabella 2.1, riferita all'acqua di mare come elettrolita. Ne consegue che quando si debbono collegare acciai inossidabili ad altri materiali metallici occorre sempre considerare questo fatto per non danneggiare il materiale più anodico (meno nobile). Il materiale più anodico viene corrosivo sempre più velocemente quanto il rapporto tra l'area della superficie della zona anodica e quella della zona catodica è piccolo. Quindi è assolutamente sconsigliabile:

- congiungere con chiodi o viti di alluminio o di acciaio comune parti di acciaio inox, meglio interporre un isolamento elettrico;
- congiungere parti di acciaio inox tra loro con elementi nobili mediante saldobrasatura o brasatura con leghe più anodiche degli inox stessi;

- contaminare durante lavorazioni alle macchine utensili gli acciai inox con materiali più anodici (es. acciaio comune) dato che le piccole tracce di questi si corroderanno velocemente (estese aree catodiche con piccole aree anodiche).

Estremità anodica
Magnesio
Zinco
Alluminio
Acciaio al carbonio
Acciaio legato
Ghisa
Acciai inossidabili martensitici (attivi)
Acciai inossidabili ferritici (attivi)
Acciai inossidabili austenitici (attivi)
Ottone
Bronzo
Rame
Nichel
Acciai inossidabili martensitici (passivi)
Acciai inossidabili ferritici (passivi)
Acciai inossidabili austenitici (passivi)
Titanio
Argento
Oro
Platino
Estremità catodica

Tabella 2.1 - Serie galvanica indicativa di alcuni metalli e leghe in acqua di mare (4).

2.7.3 Corrosione interstiziale

Questo tipo di corrosione, denominata anche *crevice corrosion* è una corrosione localizzata e può insorgere quando un manufatto presenta degli interstizi fra due superfici affacciantesi e accoppiate di parti metalliche, dello stesso tipo o diverse, oppure fra parti metalliche e parti non metalliche anche inerti, oppure tra parti metalliche e depositi di corpi estranei, anche non metallici (molluschi, prodotti di corrosione e sporcizia).

La Figura 2.6 mostra un assortimento di alcuni esempi schematici di accoppiamenti che, generando interstizi, possono provocare corrosione di questo tipo.

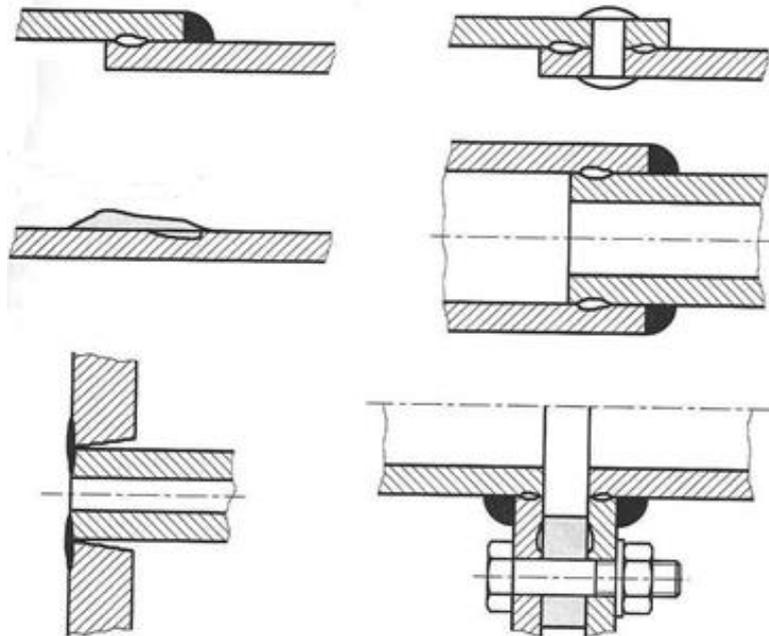


Figura 2.6 - Possibilità di corrosione interstiziale originata da giunzioni o montaggi non coretti, oppure da depositi di materiali inerti su superfici di acciai inossidabili (4).

Il meccanismo che presiede alla formazione della corrosione interstiziale in una soluzione contenente cloro può essere così sintetizzato. Inizialmente la soluzione all'interno dell'interstizio è la medesima dell'ambiente esterno e la corrente anodica passiva fluisce. Nell'interno della fessura però l'ossigeno è consumato più rapidamente di quanto non possa venire rimpiazzato dall'esterno per diffusione, mentre il cloro aumenta la sua concentrazione. Quando l'ossigeno non è più sufficiente, la concentrazione di cloro è troppo elevata e l'idrolisi degli ioni metallici genera troppa acidità, si raggiunge una composizione critica che causa la rottura del film passivo, con conseguente rapida corrosione all'interno della fessura.

Mezzi più idonei per combattere questo fenomeno sono:

- evitare in fase di progettazione e di disegno la formazione di interstizi;

- durante il montaggio, curare che al di sotto delle guarnizioni non rimangano imprigionati depositi di sporcizia e polvere;
- evitare la formazione di depositi sulla superficie dell'inox con un corretto disegno e un'accurata pulizia.

2.7.4 Corrosione sotto tensione

Questo tipo di corrosione, noto anche come *stress corrosion cracking*, è un fenomeno di corrosione localizzata molto pericoloso. Infatti esso si sviluppa in profondità, nella membratura aggredita, in zone ristrette del materiale con velocità elevata, anche dell'ordine di 1–2 mm/h. Si manifesta senza segni premonitori e si sviluppa, dopo un certo periodo di incubazione, con andamento a gradini nel tempo. Esso si arresta solo quando lo stato di sollecitazione a trazione viene a cessare per rimozione del carico o per scaricamento delle tensioni accumulate.

Quando diventa visibile, il materiale e il manufatto sono di solito irrimediabilmente compromessi da profonde cricche. Le cricche sono solitamente ramificate con sviluppo perpendicolare alla direzione di trazione, e possono avere andamento transgranulare o intergranulare.



Figura 2.7 - Micrografia mostrante la sezione di una cricca dovuta a corrosione sotto tensione (6).

Ci sono due teorie sulla spiegazione del fenomeno: una riconduce la propagazione della cricca alla sola dissoluzione preferenziale elettrochimica della lega metallica al fondo della cricca; l'altra considera un meccanismo di propagazione della cricca come una sequenza di fasi successive di dissoluzione e di rottura meccanica del materiale.

Lo sviluppo del fenomeno negli acciai inossidabili e in particolar modo nei tipi austenitici, che ne sono più facilmente soggetti, è dovuto alle seguenti cause che devono coesistere contemporaneamente:

- presenza di stato di sollecitazione a trazione per forze interne o esterne;
- presenza di determinati ambienti corrosivi;
- azione combinata della temperatura (superiore alla temperatura ambiente) e concentrazione della specie aggressiva.

Lo stato di trazione può essere originato da:

- stati di sollecitazioni esterni di trazione anche accidentali, come forzamenti in fase di montaggio o assestamenti dopo operazioni di caricamento;
- escursioni termiche dovute a riscaldamenti o a raffreddamenti generati da cicli termici di processo o da cicli giornalieri o stagionali della temperatura ambiente;
- stati di sollecitazioni interne di trazione dovute a lavorazioni per deformazione plastica (piegatura di lamiere) o a trattamenti termici e saldature.

Per evitare il fenomeno è opportuno agire in sede preventiva con i seguenti consigli:

- montare accuratamente le parti;
- formare zone di compressione su tutte le parti sottoposte a stato di sollecitazione a trazione così da scaricare la superficie delle parti tese (pallinatura e rullatura superficiali);
- rimuovere le tensioni generate dalle lavorazioni con trattamenti termici di distensione;

- evitare in fase di progetto pezzi sollecitati a trazione conseguenti a gradienti termici;
- realizzare saldature con sequenza appropriata per evitare cricche nel cordone e tensioni residue.

Se si opera in condizioni in cui la corrosione sotto tensione è probabile, risulta opportuno usare acciai che resistono di più a questo fenomeno, come inox al cromo-nichel-molibdeno (AISI 316 e 317) o austeno-ferritici, oppure fare uso di protezione catodica con anodi di sacrificio o con correnti catodiche.

2.7.5 Corrosione intergranulare

Questo tipo di corrosione è considerata selettiva, poiché aggredisce i bordi dei grani degli acciai inossidabili che, per vicende termiche, dovessero risultare sensibilizzati. La corrosione si insinua tra grano e grano e corre lungo i loro bordi finché ciascuno di essi si stacca dagli altri e viene asportato da qualunque azione, anche lieve. Il materiale così disgregato ha pessime caratteristiche di resistenza e tenacità.

Si verifica solo se l'acciaio si trova allo stato sensibilizzato e in presenza di opportuni ambienti aggressivi. Senza quest'ultima condizione non è affatto detto che un acciaio sensibilizzato subisca un attacco.

Un acciaio è sensibilizzato quando permane per un tempo opportuno (anche alcuni minuti) in un intervallo critico di temperatura compreso tra i 450°C e 850°C per gli austenitici e 1250°C e 1300°C per gli austenitici stabilizzati. Quando subisce questo trattamento sulle superfici dei grani precipitano i carburi di cromo, che impoveriscono di tale elemento le zone immediatamente circostanti. Queste diventano così più difficilmente passivabili e quindi aggredibili da un agente corrosivo adeguato. All'interno della struttura del metallo i corpi dei grani si comportano da aree catodiche mentre le zone impoverite da aree anodiche.

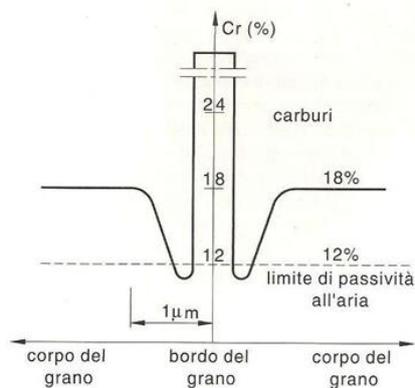


Figura 2.8 - Andamento del tenore di cromo fra due grani di un acciaio inox sensibilizzato (4).

La sensibilizzazione si verifica quando il carbonio contenuto negli acciai è in quantità superiore al suo limite di solubilità nella matrice a basse temperature (0.02% negli austenitici). Il tempo necessario alla precipitazione dei carburi di cromo è tanto maggiore quanto è minore la quantità di carbonio. Per questo motivo nella strutture saldate si usano acciai a basso tenore di carbonio (*Low Carbon*). Oppure si usano acciai stabilizzati, con elementi come il titanio o il niobio come l'AISI 321 e 349, che fanno precipitare preventivamente i loro carburi nella massa austenitica prevenendo l'impoverimento di cromo.

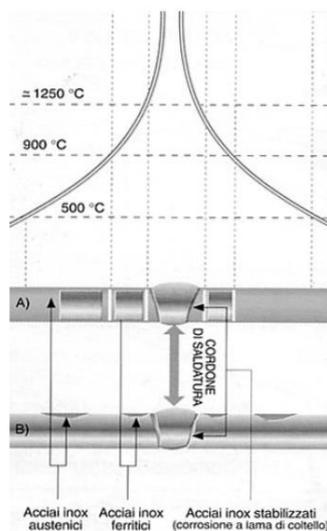


Figura 2.9 - Gradiente termico e localizzazione delle zone di sensibilizzazione e corrosione (7).

Se si opera con acciai allo stato sensibilizzato, è opportuno provvedere a un trattamento di solubilizzazione (riscaldamento a 1050°C e rapido raffreddamento), così da ridisciogliere i carburi nella massa del grano.

2.7.6 Corrosione per vaiolatura o *pitting*

In questo paragrafo questo tipo di corrosione viene trattato brevemente, si rimanda al Capitolo 3 per una trattazione più ampia.

La corrosione per vaiolatura, chiamata anche nel mondo anglosassone *pitting*, è una corrosione localizzata con un meccanismo di formazione simile alla corrosione interstiziale. Tipologia particolarmente subdola e pericolosa, agisce in profondità su areole molto ristrette e tali da sfuggire a un controllo visivo e può progredire fino a perforare la parte aggredita.

Il *pit* si presenta come un forellino (zona anodica) circondato da una zona chiara e da un alone di colore scuro che può variare dal marrone al violetto (zona catodica). Le dimensioni del diametro del foro variano tra 0.1 e 1 mm. Essendo il rapporto tra area catodica e anodica molto elevato, vi fluisce una corrente di alta intensità e quindi alta velocità di penetrazione.



Figura 2.10 - corrosione per vaiolatura su AISI 304 (7).

Capitolo 3 : IL *PITTING*

3.1 Introduzione

La vaiolatura, detta più frequentemente con termine inglese *pitting*, è un tipo di corrosione localizzata e penetrante che produce cavità (*pit*) di diametro in genere inferiore a qualche millimetro e in numero variabile da poche unità a molte centinaia per metro quadrato.

In passato, in relazione alla loro forma, queste cavità venivano dette: ulcere, crateri, caverne, punte di spillo, ecc. Oggi, seguendo le indicazioni meno suggestive delle norme ASTM, si definiscono anche: estese e poco profonde, o al contrario strette e profonde, ellittiche, trasverse, sottopelle, verticali o orizzontali (Figura 3.1).

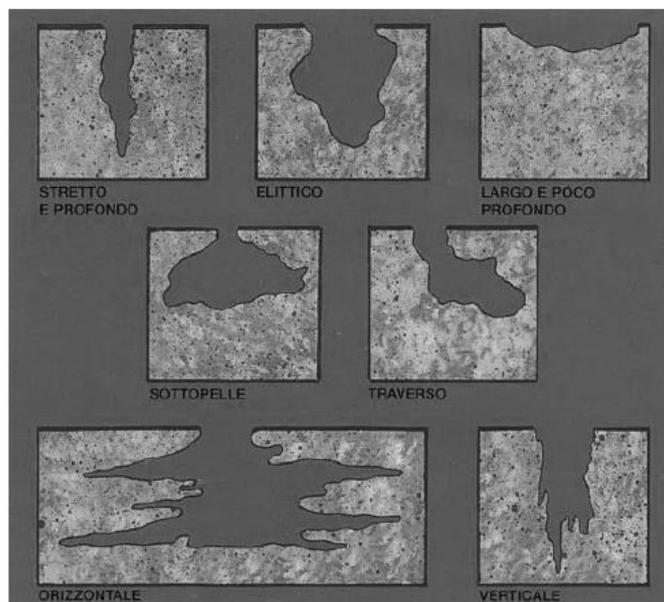


Figura 3.1 - Forme tipiche dell'attacco per *pitting* (7).

L'attacco per *pitting* è tipico dei materiali metallici ricoperti da film passivi, in presenza di ambienti ossidanti e di cloruri.

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 quali miscelamento di fluidi all'interno di scambiatori di calore oppure rilascio nell'ambiente esterno di materiale tossico o infiammabile nel caso di reattori chimici o di serbatoi. In qualche raro caso il *pitting* può avere anche conseguenze di tipo strutturale. Ad esempio nelle costruzioni in cemento armato inquinate da cloruri, può ridurre sensibilmente la sezione e quindi la capacità portante delle armature.

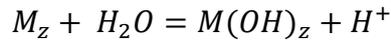
A rendere ancor più pericoloso questo tipo di attacco contribuiscono anche la natura statistica del suo innesco, che conduce ad una sua localizzazione non sempre identificabile a priori, e la sua caratteristica puntiforme per cui la sua presenza può essere facilmente mascherata da depositi di varia natura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

3.2 Il meccanismo

Il meccanismo di crescita e propagazione del *pitting* può essere definito auto-catalitico. 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).

Questa corrente elettrica dà origine a una serie di reazioni e 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, la soluzione diventa sempre più aggressiva per effetto delle reazioni di idrolisi del tipo:



Quindi i metalli passano in soluzione, si determina una progressiva acidificazione della soluzione e si ottiene l'aumento della concentrazione dei cloruri portati all'interno del *pit* dalla corrente elettrica. Ad esempio nel caso di acciai inossidabili a contatto con soluzioni neutre con pochi g/L di cloruri si possono misurare concentrazioni di cloruri anche dieci-cento volte superiori e pH prossimi a 2. 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.

Nella corrosione per vaiolatura si distinguono due stadi: l'innesco del *pit* e il suo accrescimento.

3.2.1 L'innesco

Lo stadio di innesco rappresenta il tempo necessario per la rottura locale del film di passività ad opera di specifiche specie chimiche presenti nell'ambiente corrosivo, come gli ioni cloruro Cl^- , nel caso degli acciai inossidabili e delle leghe di alluminio, quando la loro concentrazione supera un valore di soglia che dipende dalla composizione (cresce ad esempio con il contenuto di Cr, Mo e N per gli acciai inox) e dai parametri ambientali (ad esempio gli incrementi di temperatura riducono il tempo di innesco). La presenza di inclusioni, precipitati e il grado di incrudimento del metallo favoriscono l'innesco del *pitting*.

L'innesco 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, ecc.); oppure dove, a causa di aumenti locali di temperatura o di concentrazione di specie aggressive, l'ambiente risulta più aggressivo.

3.2.2 L'avanzamento

Una volta che l'attacco si è innescato si instaura una corrente di macrocoppia tra le aree dove l'ossido è stato danneggiato con dissoluzione del metallo e le aree passive con comportamento catodico. La velocità di corrosione risultante è molto elevata, in molti casi dell'ordine di alcuni millimetri per anno, dato il rapporto sfavorevole tra l'area anodica piccola e l'area catodica molto grande.

Quando il *pitting* è penetrato profondamente nel materiale è molto difficile da bloccare. Nel caso di 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 mettere in pratica e comunque costosi, che eliminino meccanicamente la zona corrosa.

3.3 Le condizioni di innesco

3.3.1 Il potenziale di *pitting*

Consideriamo il caso, di gran lunga più importante e frequente, 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, chiamato potenziale di *pitting* (E_{pit}). Al di sopra di questo potenziale il film protettivo viene perforato, rendendo possibile l'innesco del processo corrosivo. La Figura 3.2 illustra l'effetto degli ioni cloruro sulla curva caratteristica di un generico acciaio inossidabile in ambiente acquoso, che consiste in una riduzione

dell'intervallo di passività, tanto più significativa quanto più alta è la concentrazione di cloruri. Sulla curva si individua il potenziale, detto potenziale di *pitting* o di rottura, E_{pit} , al di sopra del quale si ha innesco.

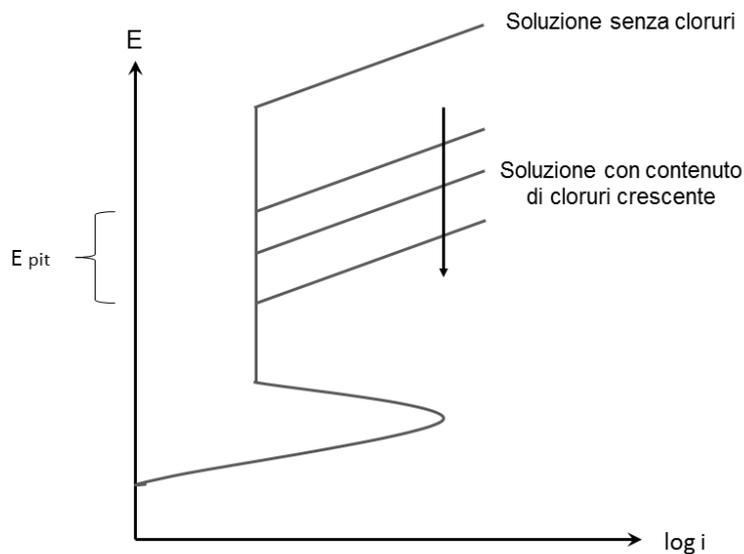


Figura 3.2 - Curva anodica di un materiale attivo-passivo al crescere del tenore di cloruri (7).

Il potenziale di *pitting*, misurabile sperimentalmente rilevando la curva di polarizzazione anodica con l'utilizzo di celle elettrochimiche, è utilizzato per determinare la resistenza relativa alla corrosione per *pitting* dei materiali metallici.

L'attacco vaiolante si può quindi produrre solo se il potenziale a cui si porta l'acciaio quando viene a contatto con la soluzione aggressiva (cioè il potenziale di corrosione E_{cor}) risulta superiore al potenziale di *pitting*: cioè solo se $E_{cor} > E_{pit}$. Viceversa non si innesca se risulta verificata la disuguaglianza opposta: cioè se $E_{cor} < E_{pit}$.

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

Per gli acciai inossidabili il potenziale di *pitting* E_{pit} dipende sia dalla loro composizione e dalla struttura sia dalla natura, composizione e temperatura dell'ambiente in cui il

metallo si trova. Per quanto riguarda la composizione dell'acciaio, E_{pit} cresce con il tenore di cromo, molibdeno, azoto e tungsteno e diminuisce con il tenore di zolfo e di manganese.

Una notevole riduzione del potenziale di *pitting* si riscontra nelle cosiddette zone colorate (*heat tinted zones*) che si formano a lato dei cordoni di saldatura, come mostrato in Figura 3.3. La resistenza originale viene riottenuta eliminando gli ossidi stessi con decapaggi chimici o fisici.



Figura 3.3 - Pits su *heat tinted zone* ottenuta con un punto di saldatura (7).

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.

3.3.2 Il potenziale di corrosione

Il potenziale di corrosione E_{cor} a cui si porta un materiale prima di essere, eventualmente, attaccato, dipende per prima cosa dal potere ossidante della soluzione con cui è posto a contatto. Quindi cresce con il tenore di ossigeno o di altre specie ossidanti eventualmente presenti (quali cloro, ioni ferrici, rameici, ecc.). Nel caso degli acciai inossidabili in acqua di mare a temperature inferiori ai 32-40°C, la presenza di attività batterica porta alla formazione alla superficie di un film costituito da sostanze

biologiche che catalizza la riduzione di ossigeno e fa aumentare E_{cor} di alcune centinaia di mV.

Naturalmente E_{cor} cresce se gli acciai vengono a contatto con materiali caratterizzati da potenziali più elevati come la grafite, oppure se scambiano corrente in senso anodico (dall'acciaio all'ambiente). Viceversa, E_{cor} 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 (protezione catodica).

3.3.3 La temperatura critica

Per confrontare il comportamento di diversi materiali in determinate condizioni ambientali o quello di un materiale al loro variare, si usa, oltre che al potenziale di *pitting*, anche la temperatura critica e il tenore di cloruri critico. Queste due grandezze esprimono le condizioni estreme di temperatura e rispettivamente di contenuto di cloruri a cui ogni materiale può resistere senza subire attacco con le altre condizioni ambientali e di potenziale fissate.

3.4 Il PREN e la protezione catodica

La prevenzione del *pitting* è attuata principalmente nel momento della scelta del materiale. Una volta innescato l'attacco è possibile bloccarlo solo ricorrendo alla protezione catodica, pratica che comunque non è sempre applicabile.

Nel caso degli acciai inossidabili austenitici e austeno-ferritici l'indice di valutazione della resistenza al *pitting*, il PREN è di grande aiuto in questa scelta. Il PREN (*Pitting Resistance Evaluation Number*), che cresce con la resistenza al *pitting*, è così calcolato:

$$PREN = (\%Cr) + 3.3 (\%Mo) + K (\%N)$$

con K che può assumere valori compresi tra 16 e 30.

In Tabella 3.1 sono elencati a scopo esemplificativo i valori di PREN riferiti ad alcuni tipi di acciai inossidabili d'impiego più generale.

<i>Acciaio</i>	<i>Tipo</i>	<i>PREN</i>
AISI 304 L	Austenitico	18
AISI 316 L	Austenitico	24
AISI 317 L	Austenitico	28
AISI 430	Ferritico	17
AISI 436	Ferritico	18
23-04	Austeno-ferritico	24
22-05	Austeno-ferritico	36
25-07	Austeno-ferritico	45

Tabella 3.1 - Valori indicativi dell'indice PREN per alcuni acciai inossidabili (4).

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 e altri ossidanti o effetti di protezione catodica per contatto galvanico o per correnti imposte, oppure nel caso l'acciaio operi a pH elevati (calcestruzzo con pH 13).

Gli acciai con PREN almeno pari a 26, come il tipo AISI 316, possono essere utilizzati a contatto con acque salmastre con tenori di cloruri non superiori a un 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 e in soluzione fisiologica (corpo umano). Mentre 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 35-40, ovvero gli acciai del tipo austeno-ferritico, non subiscono attacchi per pitting in acqua di mare. Nel caso che siano a contatto con acqua che abbia subito trattamenti di clorazione è necessario impiegare acciai con PREN superiori a 50, come gli acciai superaustenitici o superduplex.

Si ritiene opportuno specificare che il PREN tiene conto solo dell'influenza della composizione dell'acciaio (e solo limitatamente ai principali elementi) ma non delle sua struttura cristallina, delle condizioni superficiali o della presenza di inclusioni. Pertanto fornisce solo una valutazione orientativa del comportamento degli acciai.

Un metodo efficace per prevenire l'innesco di *pitting* o per arrestare la propagazione è la protezione catodica. Nel primo caso è sufficiente abbassare il potenziale imposto al di sotto di E_{pit} (prevenzione catodica), nel secondo è necessario scendere al di sotto di un valore di potenziale di protezione, indicativamente inferiore al precedente di 300 mV.

3.5 Precauzioni operative

Per quanto riguarda la messa in opera degli acciai inossidabili è necessario prendere le adeguate precauzioni affinché lo strato passivo sia uniforme e resistente al *pitting* in tutti i punti della superficie.

Occorre assicurare la più assoluta decontaminazione delle superfici da tracce ferrose operando, se esse sono contaminate, un trattamento di decontaminazione.

Bisogna inoltre rimuovere meccanicamente o per mezzo di paste decapanti lo strato di ossidi metallici che si forma sui cordoni di saldatura e nelle zone termicamente alterate ad essi adiacenti. In caso contrario, tale pellicola, scarsamente protettiva e ricca di irregolarità e discontinuità (pori, fessure, ecc.) può essere sede di inneschi di *pits*. Poi è sempre necessario utilizzare un trattamento a base di paste passivanti per ripristinare lo strato passivo dopo l'utilizzo di paste decapanti, soprattutto quando non si è certi che le condizioni di ossigenazione naturale siano sufficienti a ripristinarlo in modo uniforme.

Inoltre occorre evitare la sensibilizzazione del materiale sia in processi di saldatura, sia per riscaldamenti nell'intervallo critico di precipitazione dei carburi di cromo ai contorni dei grani, adottando, quando è necessario l'uso di acciai *Low Carbon*.

Infine si deve evitare la presenza di interstizi fra la superficie del manufatto a contatto con l'ambiente aggressivo e usare, se necessario e possibile, inibitori di corrosione.

3.6 Stato dell'arte

Un ottimo metodo per determinare la resistenza alla corrosione, è la determinazione del potenziale di *pitting*. Ciò può essere ottenuto con l'utilizzo di una cella elettrochimica per rilevare la curva di polarizzazione anodica, secondo la normativa ASTM G5 – 94 (8), oppure con la curva ciclica di polarizzazione, secondo normativa ASTM G 61 – 86 (9). Più è alto il valore del potenziale di *pitting*, meglio resiste al *pitting* il provino. Nell'interessante studio (10) è stato analizzato il comportamento anodico di un acciaio inox AISI 316L in punti diversi: nel metallo saldato, nella linea di fusione, nella zona termicamente alterata (ZTA) e nel metallo base lontano dalla saldatura. Il campione è stato immerso in una soluzione 1 M H₂SO₄ + 5 N NaCl a 30°C. Attraverso test elettrochimici in una particolare minicella si sono ottenute le curve anodiche raffigurate in Figura 3.4.

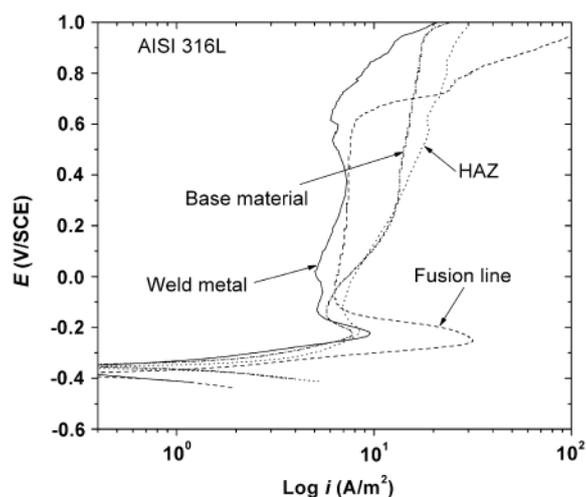


Figura 3.4 - Curve di polarizzazione anodica di un provino di AISI 316L saldato (10).

Sempre nello stesso lavoro, è stata anche analizzata, tramite osservazioni al microscopio ottico, la microstruttura del provino di AISI 316L saldato (Figura 3.55). Qui si evidenzia la struttura dendritica della zona fusa e l'ingrossamento dei grani della ZTA.



Figura 3.5 - Micrografia di un provino di AISI 316L saldato (10).

Per scongiurare il rischio di corrosione, gli autori di (11) hanno condotto test elettrochimici su provini estratti dalla ZTA di tubi di acciaio inossidabile AISI 316L saldati con diverse quantità di ossigeno. I loro risultati hanno evidenziato che tutte le tracce dal colore blu scuro fino al giallo intorno alla zona saldata devono essere rimosse tramite decapaggio o elettrolucidatura. Operazioni di finitura meccanica, come la smerigliatura, rimuovono gli ossidi colorati, ma possono distorcere e contaminare la superficie del materiale base e non sono così efficaci come le operazioni chimiche precedenti (vedi Tabella 3.22).

Sample ID	Sample Description	Critical Pitting Potential (mv vs. SCE)
A-00	Baseline sample – Factory Electropolish	766
A-01	Welded with 20 ppm O ₂ – Electropolish for 5 min.	728
A-02	Welded with 50 ppm O ₂ – Electropolish for 5 min.	455
B-00	Baseline sample – Factory Electropolish	764
B-01	Welded with 20 ppm O ₂ – Electropolish for 7 min.	699
B-02	Welded with 50 ppm O ₂ – Electropolish for 7 min.	459
D-01	As welded with 20 ppm O ₂	453
D-02	As welded with 50 ppm O ₂	242
E-01	Welded (20 ppm O ₂) – citric acid passivation	841
E-02	Welded (50 ppm O ₂) – citric acid passivation	451
E-03	Welded (80 ppm O ₂) – citric acid passivation	385
F-01	Welded (20 ppm O ₂) – Mech. Polished + Electropolish	310
F-02	Welded (50 ppm O ₂) – Mech. Polished + Electropolish	423

Tabella 3.2 – Potenziale di pitting determinato nella ZTA di provini di AISI 316L saldati (11).

Tuttavia l'esperienza industriale ha dimostrato che una colorazione giallo chiaro nella parte interna dei tubi saldati può essere tollerata per certe condizioni di lavoro. La prima condizione è che sia usato un acciaio con una resistenza alla corrosione intrinseca superiore a quella necessaria per l'ambiente in cui viene usato. La seconda condizione è che ogni zona colorata sia ispezionata e confrontata con i colori delle saldature di riferimento riportati nella normativa ASW D18.2, dove la colorazione No. 3 (Figura 3.6) è considerata accettabile in quasi tutte le situazioni.

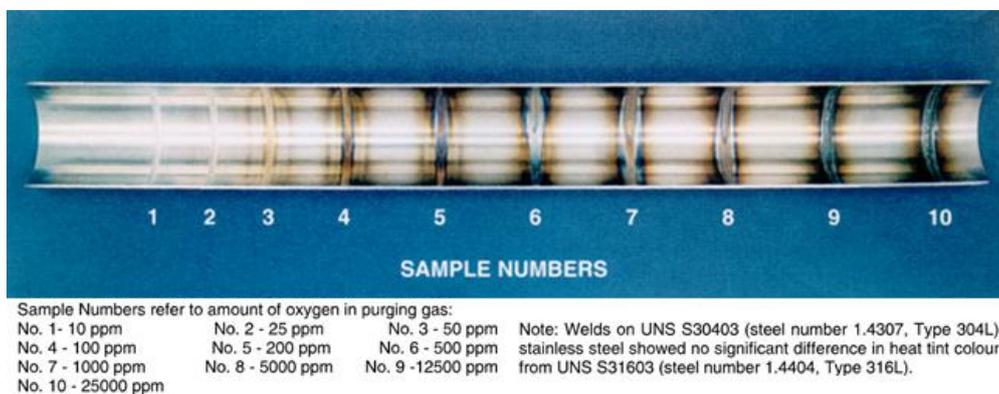


Figura 3.6 – Livelli di *heat tinted zone* all'interno di un tubo saldato e lucidato di AISI 316L (12).

Le recenti ricerche di alcuni studiosi (13) hanno evidenziato come un preriscaldamento di 450 o 650°C possa influenzare positivamente sia forma della curva di polarizzazione anodica sia la resistenza al *pitting* di provini di AISI 316L saldati (vedi Figura 3.7).

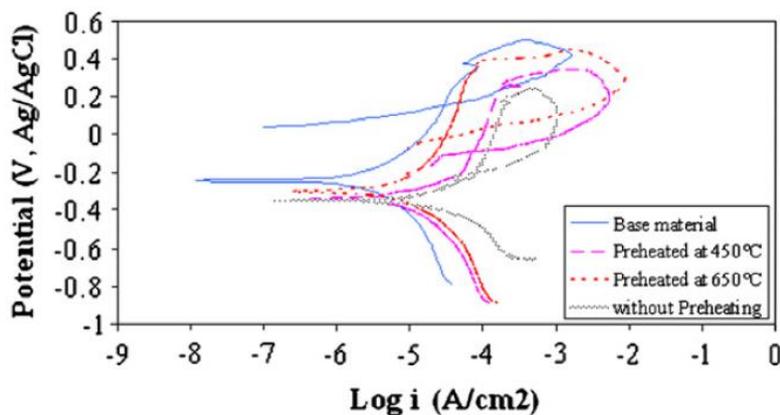


Figura 3.7 - Curva di polarizzazione ciclica di provini saldati di AISI 316L con e senza preriscaldamento (13).

Infatti il preriscaldamento riduce la velocità di raffreddamento del bagno di saldatura e della ZTA, ciò provoca una riduzione della comparsa di strutture metallografiche instabili e un conseguente aumento del potenziale di *pitting*.

Un importante fattore che agisce sul potenziale di *pitting* è l'ambiente con cui l'acciaio inossidabile è in contatto. Infatti comunemente si hanno casi di *pitting* in serbatoi o in parti di macchina a contatto con i prodotti di processo, che nel caso dell'industria farmaceutica possono essere molto aggressivi. L'indagine svolta da un team di ricercatori indiani (14) rivela in modo quantitativo per l'acciaio 316L in ambiente acquoso la dipendenza del potenziale di *pitting* da pH (tra 1.23 e 5), concentrazione di cloruri (tra 17500 e 70000 ppm) e temperatura (tra 298 e 333K), come si osserva in Figura 3.8. Interessante è notare come la variazione di concentrazione di cloruri comporti una riduzione di E_{pit} di 40-60 mV.

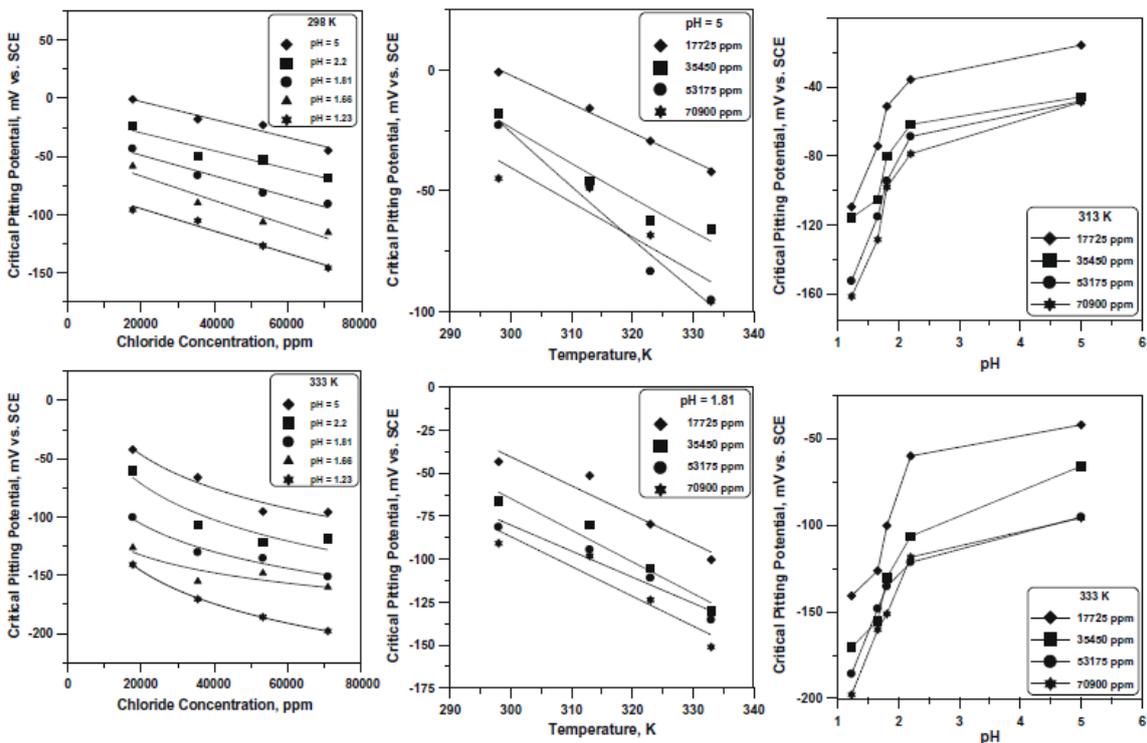


Figura 3.8 - Effetti dell'ambiente sul potenziale di *pitting* (14).

Per analizzare il potenziale di *pitting* in maniera più accurata e soprattutto bidimensionale, ovvero su tutta la superficie della lastra del provino saldato di 316L in questione, alcuni ricercatori (15) hanno usato con ottimi risultati la tecnica SRET (*Scanning Reference Electrode Technique*) come mostrato in Figura 1.1Figura 3.9.

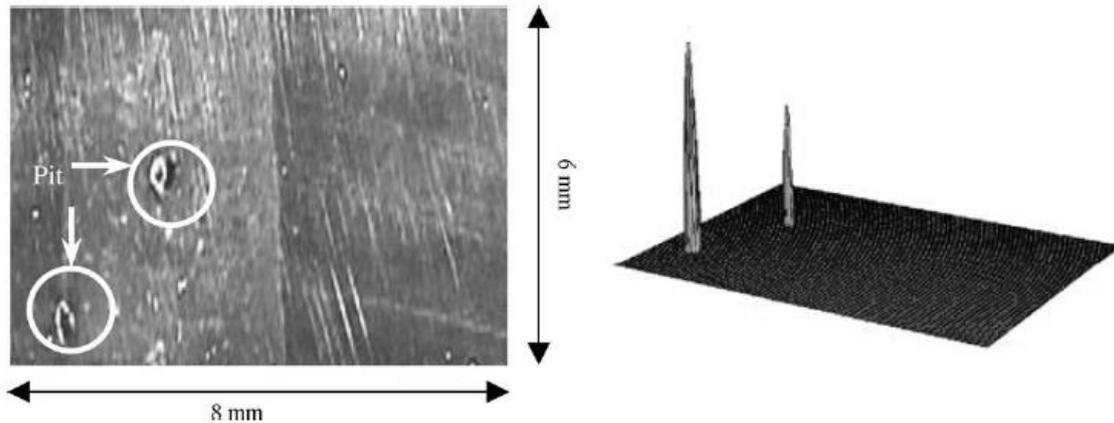


Figura 3.9 - Rilevamento di *pits* con la tecnica SRET (15).

Infine può essere anche di grande interesse pratico studiare la formazione del *pit* istante per istante. Nello studio (16) è stato studiato questo fenomeno su un provino di 316L immerso in 0.5 M H₂SO₄ con la tecnica SEM (*Scanning Electron Microscope*). In Figura 3.100 si può notare come varia la forma del *pit* applicando diversi potenziali.

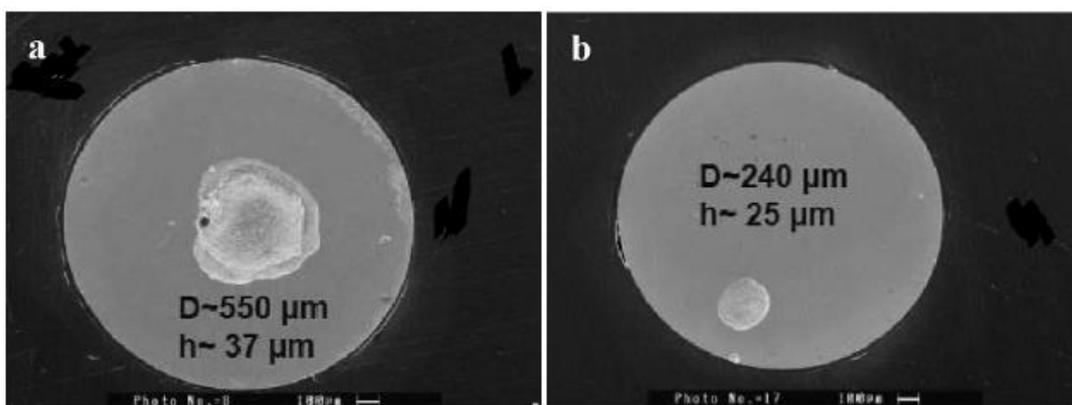


Figura 3.10 - Immagine SEM di due *pits* su AISI 316L in 0.5 M H₂SO₄ generati rispettivamente a 0 V/SSE (a) e 0.4 V/SSE (b) (16).

Capitolo 4 : MACCHINE AUTOMATICHE

4.1 L'azienda IMA

Il gruppo IMA Spa è leader mondiale nella progettazione e produzione di macchine automatiche per il processo e il confezionamento di prodotti farmaceutici, cosmetici, alimentari, tea e caffè. I brand principali sono IMA Industries e IMA Pharma. Il fatturato consolidato di esercizio del 2011 è di 669,2 milioni di Euro, di cui il 91% da esportazione. Il Gruppo conta oltre 3.400 dipendenti, di cui oltre 1.500 all'estero, e 22 stabilimenti di produzione in Italia, Germania, Regno unito, Stati Uniti, India e Cina.

L'ampia rete di vendita copre oltre 70 paesi ed è quotata nella borse di Milano dal 1995. La società produce da 50 anni macchine automatiche ad alto contenuto tecnologico, risultato dei continui investimenti in Ricerca e Sviluppo, di un dialogo costante e costruttivo con gli utilizzatori finali dei settori di riferimento e delle capacità del Gruppo di internazionalizzarsi, conquistando nuovi mercati.

IMA ha depositato oltre 1.000 brevetti nel mondo e ha lanciato nuovi modelli di macchine negli ultimi anni. Oltre 400 dei sui 3.400 dipendenti sono tecnici e progettisti impegnati nell'innovazione del prodotto.



Figura 4.1 - Logo azienda IMA Spa.

4.2 Macchine automatiche per l'industria farmaceutica

Questa tesi di laurea è stata svolta in collaborazione con la divisione “IMA Active, Solid Dose Solutions”. La divisione offre una gamma completa di macchine per il processo e la produzione di prodotti solidi orali: granulazione a secco e a umido, formazione di pastiglie e capsule, riempimento e chiusura delle capsule, controllo del peso, rivestimento, movimentazione e lavaggio.



Figura 4.2 - Granulatore a letto fluido modello "Ghibli" (17).



Figura 4.3 - Macchina per il rivestimento compresse modello "GS Evolution" (17).

In Figura 4.4 sono riportate in sequenza le principali operazioni per la produzione di prodotti farmaceutici solidi orali.

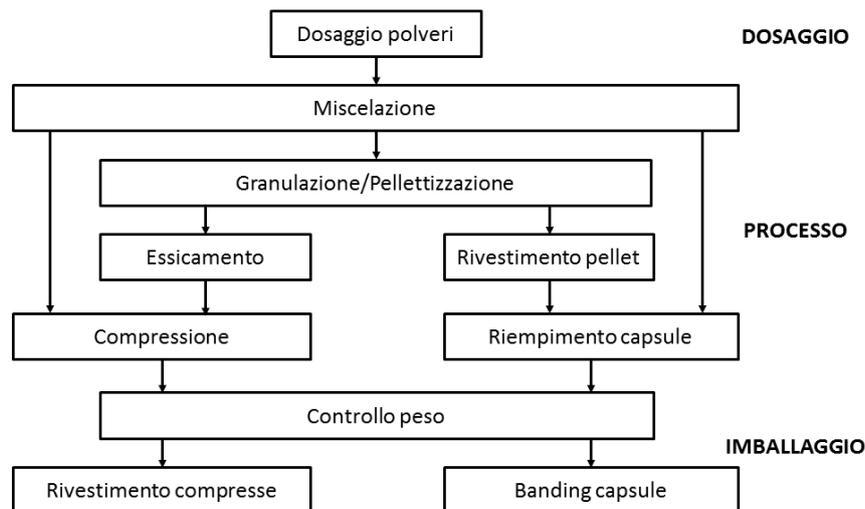


Figura 4.4 - Fasi di produzione dei prodotti farmaceutici solidi orali.

4.3 Acciai usati in ambiente farmaceutico

Le caratteristiche di igienicità e inerzia nei confronti di vari processi, tipiche degli acciai inossidabili, hanno favorito la loro utilizzazione in questo settore.

Sono di solito impiegati acciai inossidabili austenitici, al cromo-nichel-molibdeno del tipo AISI 326 L per le parti a contatto con il prodotto, e al cromo-nichel del tipo AISI 304 per le parti strutturali, per le carrozzerie e per i pannelli di tamponamento.

L'AISI 304 (X 5 Cr Ni 18-10) è il più diffuso tra gli acciai inossidabili. Del tipo austenitico, si comporta in modo amagnetico allo stato ricotto e leggermente magnetico se lavorato a freddo. Non è temprabile, ma è induribile mediante deformazione a freddo. Presenta buone caratteristiche meccaniche, non elevate a temperatura ambiente, ma ottime a temperature molto basse, in particolare per quanto concerne la resilienza, come pure l'elevata resistenza a fatica con scarsa sensibilità agli intagli.

Presenta una buona resistenza alla corrosione nei riguardi di una grande varietà di sostanze interessanti l'industria chimica, tessile, petrolifera, casearia, alimentare. Si raccomanda di evitare riscaldi e raffreddamenti lenti nell'intervallo 450÷900°C per evitare la sensibilizzazione. In Tabella 4.1 si riporta la composizione chimica indicativa.

C_{max}	Mn_{max}	P_{max}	S_{max}	Si_{max}	Cr	Ni	Mo	Altri elementi
0.07	2	0.045	0.015	1	17-19.5	8-10.5	-	N ≤ 0.11

Tabella 4.1- Composizione chimica AISI 304.

L'AISI 316 L (X 2 Cr Ni Mo17-12-2) è un acciaio inossidabile del tipo austenitico, si comporta in modo amagnetico allo stato ricotto e leggermente magnetico se lavorato a freddo. Non è temprabile, ma è induribile mediante deformazione a freddo. Presenta resistenza alla corrosione superiore a quella del tipo 304, nei riguardi della vaiolatura provocata da ioni di cloro e della corrosione sotto tensione. Inoltre grazie al basso contenuto di carbonio presenta anche un'eccellente insensibilità alla corrosione intergranulare.

Ottimo per impieghi in atmosfera e in una grande varietà di sali, acidi organici e sostanze alimentari, ha prestazioni inferiori nei confronti di soluzioni deboli di acidi riducenti e verso gli alogenuri e l'acqua marina.

Questo tipo di acciaio può essere saldato senza difficoltà. Ove richiesto l'impiego di elettrodi, è necessario usare elettrodi dello stesso tipo di acciaio. Inoltre non necessita di trattamenti termici post saldatura. In Tabella 4.2 si riporta la composizione chimica indicativa dell'AISI 316L.

C_{max}	Mn_{max}	P_{max}	S_{max}	Si_{max}	Cr	Ni	Mo	Altri elementi
0.03	2	0.045	0.015	1	16.5-18.5	10-13	2-2.5	N ≤ 0.11

Tabella 4.2 - Composizione chimica AISI 316L.

4.4 Tecnologie di lavorazione per acciai inossidabili

La costruzione di macchine automatiche per l'industria farmaceutica avviene utilizzando solo le tecnologie compatibili con la natura dell'acciaio inossidabile utilizzato. Infatti bisogna sempre evitare sia in fase di progetto che di costruzione configurazioni che possano indebolire la resistenza alla corrosione dell'acciaio. Soprattutto le parti di maggiore responsabilità, ovvero quelle che sono a contatto con il prodotto, non possono subire attacchi, poiché possono inquinare con i loro prodotti di corrosione il materiale farmaceutico trattato. Queste parti, che solitamente hanno la forma di serbatoi, vengono ottenuti con la piegatura e la saldatura di lastre di lamiera di AISI 316 L. Ed è proprio la saldatura di questi manufatti, il punto più critico della costruzione di tutta la macchina automatica. Infatti durante questo processo si danneggia lo strato passivo e deve essere ricostituito in modo efficace per poter resistere alla corrosione, e soprattutto al *pitting*, allo stesso modo del metallo base non trattato. Per ottenere un film stabile, si ricorre solitamente a sgrassaggi, decapaggi e passivazioni tramite agenti chimici, spesso combinate con scordonature e lucidature meccaniche. Sempre considerando anche la finitura iniziale di acciaieria, e le corrispondenti lavorazioni, con cui ci viene fornito il materiale dai laminatoi. Riveste un ruolo fondamentale per ottenere ottime garanzie di resistenza alla corrosione e igienicità anche l'elettrolucidatura.

4.4.1 Saldatura

La saldatura provoca la fusione localizzata dei lembi da unire e dell'eventuale materiale d'apporto. Essa induce quindi nel materiale saldato una serie di trasformazioni abbastanza complesse, tenuto anche conto che il bagno di saldatura, costituito dalla porzione di metallo fuso, subirà un rapido raffreddamento, una volta solidificato. Il cordone di saldatura così formato, infatti è di dimensioni e massa piccole rispetto alla superficie disperdente della struttura saldata.

La previsione della microstruttura finale di un cordone può essere fatta, con una certa approssimazione, individuandone, in funzione dell'analisi chimica, la relativa posizione

nei diagrammi di Schaeffler (Figura 4.5). Tale diagramma riporta in ascissa il parametro “cromo equivalente” e in ordinata il “nicel equivalente”. Entrambi sono ottenuti valutando la composizione analitica che avrà ogni particolare cordone di saldatura. Per “cromo equivalente” si intende la somma delle percentuali degli elementi ferritizzanti, che favoriscono nel ferro la disposizione degli atomi nell’edificio atomico secondo un reticolo cubico a corpo centrato. Il cromo equivalente è dato dall’espressione:

$$\text{cromo equivalente} = \% Cr + \% Mo + 0.5 \% Nb + 1.5 \% Si$$

Analogamente per “nicel equivalente” si intende la somma delle percentuali degli elementi austenizzanti, che favoriscono nel ferro la disposizione degli atomi nell’edificio atomico secondo un reticolo cubico a facce centrate. Il nichel equivalente è dato dall’espressione:

$$\text{nicel equivalente} = \% Ni + 30 \% C + 0.5 \% Mn$$

Il diagramma è diviso in tre zone principali, alle quali corrispondono tre distinte strutture del cordone, ovvero austenitica, ferritica e martensitica, con le zone bifasiche tra i loro confini.

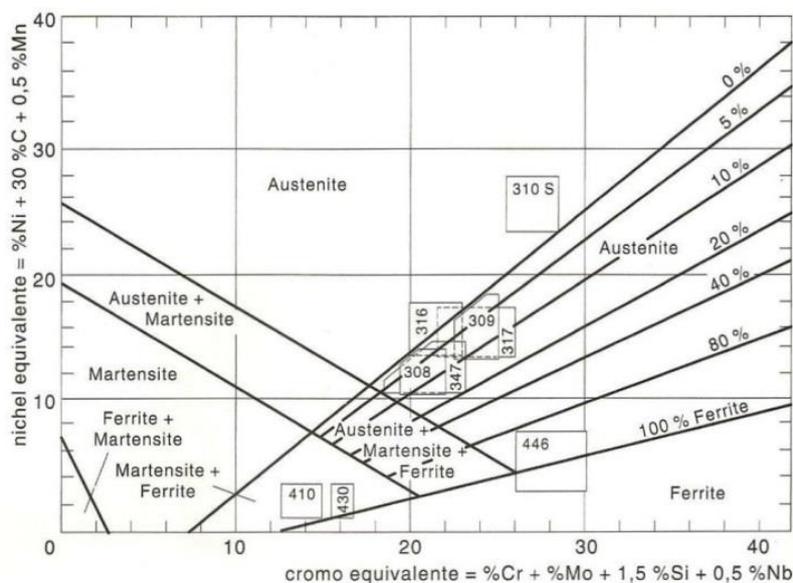


Figura 4.5 - Diagramma di Schaeffler (4).

Considerando ora gli acciai inossidabili austenitici, usati per la costruzione delle macchine automatiche, essi non presentano nel loro diagramma di stato alcuna trasformazione di fase, la loro struttura è sempre austenitica con ottime caratteristiche di tenacità anche a basse temperature. Quando lo spessore del giunto e la tecnica operativa di saldatura non permettono un raffreddamento rapido, si verifica una permanenza relativamente prolungata a temperature comprese tra i 450-850 °C. Ciò causa, nelle zone termicamente alterate del giunto, il fenomeno della sensibilizzazione con il relativo pericolo di corrosione intergranulare. Per questo motivo in queste particolari strutture saldate si usano sempre gli acciai inox versione *Low Carbon*.

Con questi acciai solitamente si ricorre alla saldatura TIG (*Tungsten Inert Gas*), conosciuta anche come GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), schematizzato in Figura 4.6 - Schematizzazione saldatura TIG. E' un processo che sfrutta il calore dell'arco voltaico che scocca tra un elettrodo in tungsteno infusibile ed il pezzo da saldare. La zona surriscaldata, il metallo fuso e l'elettrodo in tungsteno sono protetti dalla contaminazione atmosferica da un flusso di gas inerte alimentato attraverso la torcia. I gas inerti, come Argon e Elio, non reagiscono chimicamente e non si combinano con gli altri gas. Sono inodori e trasparenti e permettono la massima visibilità dell'arco di saldatura. In alcuni casi l'idrogeno può essere aggiunto per innalzare la velocità di lavoro. Il processo TIG può produrre temperature maggiori di 19000°C. La torcia distribuisce il calore solo sul pezzo di lavoro. Il generatore é simile a quello utilizzato per saldare con elettrodi rivestiti, ovvero avrà l'uscita per il morsetto di massa e quella per l'elettrodo al posto del quale va collegata una torcia che, oltre a contenere l'elettrodo infusibile, provvede a erogare il gas inerte di protezione.

Il procedimento TIG nel quale l'apporto di materiale avviene manualmente con l'ausilio di una barretta o automaticamente con un filo bobinato che entra nel bagno dall'esterno è un procedimento adatto ad eseguire saldature di elevata qualità nei seguenti casi:

- unione di spessori sottili in acciaio inossidabile per fusione dei lembi senza materiale di apporto o con piccole aggiunte di materiale;

- passata di fondo cianfrino su tutti i metalli con funzione di sostegno alle passate di riempimento saldatura dell'alluminio, del rame, leghe di rame, nichel e sue leghe riporti duri.

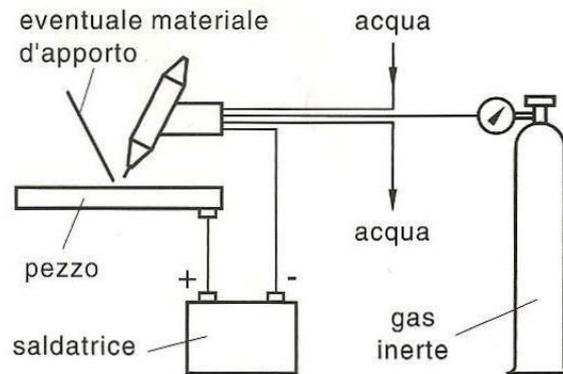


Figura 4.6 - Schematizzazione saldatura TIG.

I vantaggi della saldatura TIG sono:

- arco concentrato, permette un preciso controllo del calore sul pezzo di lavoro, riducendo la Z.T.A;
- non produce scorie, il processo non richiede un flusso e non ci sono scorie che occultano la vista del bagno di saldatura;
- non produce scintille e spruzzi, non c'è trasferimento di metallo attraverso l'arco e si limita la contaminazione del bagno;
- produce pochi fumi e vapori, con le giuste precauzioni è un processo sicuro;
- salda molti più metalli e leghe degli altri processi;
- buono per saldare metalli di piccoli spessori.

Gli svantaggi della saldatura TIG sono:

- bassa velocità di lavoro rispetto agli altri processi;
- bassa quantità di deposito del metallo d'apporto;
- necessita di un buon coordinamento tra la mano e gli occhi dell'operatore;
- i costi dell'equipaggiamenti possono essere più alti dei altri processi;

- la saldatura deve avvenire in aree ventilate o con mascherina per non rischiare di avere un troppo basso contenuto di ossigeno nell'area dovuto all'incremento della concentrazione di gas inerti.

4.4.2 Sgrassaggio

Lo sgrassaggio è la rimozione di qualunque traccia di grasso e di sporco dalla superficie dell'elemento di inox prima di sottoporlo a qualsiasi trattamento termico o di finitura superficiale. Qualora infatti la superficie presenti tali tracce (Figura 4.7), si potrebbe verificare durante il trattamento un arricchimento superficiale di carbonio e quindi la possibilità di avere corrosione intergranulare anche in acciai *Low Carbon*.



Figura 4.7 - Acciaio macchiato in seguito a decapaggio effettuato su una superficie sporca (18).

L'operazione può essere effettuata con diversi mezzi come il lavaggio con soluzioni alcaline, con emulsioni, con solventi, con detergenti oppure con getti di vapore o di acqua calda in pressione e pulitura con ultrasuoni. E' buona norma evitare soluzioni contenenti cloro. I trattamenti con acidi da soli non possono essere usati per rimuovere oli, grassi o contaminazioni organiche poiché possono prevenire la corretta formazione dello strato passivo.

Esistono due categorie di sgrassanti (e di relativi processi): quelli anidri, interamente a base di solventi, e quelli che operano in fase acquosa. Entrambe le categorie ammettono

l'uso di acceleranti fisici (quali ad esempio temperatura, agitazione meccanica, ultrasuoni, ecc.), la seconda può inoltre giovare di un'eventuale reattività chimica con il substrato (per esempio corrosione, sviluppo di gas idrogeno, ecc.).

Il processo di asportazioni degli innumerevoli inquinanti superficiali siano essi oli, grassi, sporchi particolati o lubrificanti di varia natura, non è tanto basato su precise reazioni chimiche (anche se hanno spesso luogo) quanto su complessi comportamenti chimico-fisici che coinvolgono fra l'altro lo stabilirsi di tensioni interfacciali, di meccanismi di solubilizzazione o di emulsificazione, di fenomeni di adesività superficiale e via dicendo.

Oltre alla comprensione di quali siano gli inquinanti superficiali presenti, per ottimizzare il processo e renderlo al meglio aderente alle necessità operative, è anche fondamentale razionalizzare lo scopo che si desidera raggiungere (trattamenti successivi) e il livello di pulizia richiesto, accertare che se vi siano requisiti particolari da rispettare (tolleranze, assenza di infragilimento, ecc.) e come sia strutturato l'impianto disponibile ove effettuare il trattamento (quante vasche, di che materiali, disponibilità di acceleranti fisici quali spruzzo, ultrasuoni, ecc.). Naturalmente è anche necessario prestare dovuta attenzione agli aspetti ambientali e di salute e sicurezza sul lavoro.

4.4.3 Decapaggio

Il decapaggio è il trattamento finalizzato a rimuovere in modo meccanico o chimico scaglie di ossidi formati in conseguenza a riscaldamenti a temperatura elevata con presenza di ossigeno atmosferico, come succede, ad esempio, per la laminazione a caldo, la fucinatura, i trattamenti termici, la saldatura, ecc.

I sistemi di decapaggio possono essere di tipo meccanico o di tipo chimico. I primi possono eseguirsi con sabbia silicea, corindone, oppure con sfere di vetro o di acciaio inossidabile.

I decapaggi meccanici più energici possono a volte precedere quelli chimici quando la quantità di scaglia è di considerevole spessore e risulta molto aderente alla superficie metallica.

Nel caso dei decapaggi chimici (Figura 4.8) si agisce con bagni costituiti da soluzioni di acido solforico (H_2SO_4) o soluzioni di acido nitrico (HNO_3) più acido fluoridrico (HF), solitamente a temperature superiori a quella ambiente e per tempi commisurati sia all'entità della scaglia da asportare, sia alla sua aderenza. Infatti sulla superficie di un inox sono presenti oltre agli ossidi di ferro, anche ossidi di cromo e di nichel. Questi ultimi sono attaccati velocemente dall'acido fluoridrico, mentre l'acido nitrico ha effetto passivante per via della presenza di cromo che si trasforma in ossido di cromo trivalente, riducendo la velocità d'attacco del metallo. D'altra parte l'acido nitrico si comporta da forte ossidante nei confronti del ferro e ne favorisce l'asporto selettivo consentendo l'ottenimento di superfici ricche di cromo uniformemente decapate ed esenti da difetti (*pitting* e zone corrose).



Figura 4.8 - Elemento di macchina automatica pre e post decapaggio (18).

Tutti i bagni di decapaggio tradizionali sono fortemente aggressivi e a volte tossici (presenza di acido fluoridrico) ed è quindi assolutamente necessario predisporre gli impianti con gli opportuni sistemi di sicurezza e procedere poi a lavaggi accurati dei manufatti e in generale dei particolari decapati. È necessario inoltre evitare tempi di permanenza troppo prolungati nei bagni di decapaggio per evitare il danneggiamento

dei manufatti; se la scaglia è molto aderente conviene piuttosto alternare ai bagni di decapaggio un'azione meccanica di spazzolatura (con spazzole di fibre inerti o di fili di acciaio inossidabile) per facilitarne la rimozione.

Il disegno del pezzo da decapare dovrà essere tale da evitare fessure, interstizi e in generale cavità chiuse e non facilmente lavabili dopo tale operazione. Inoltre occorre fare attenzione al decapaggio di acciai inossidabili austenitici sensibilizzati (per esempio nelle zone termicamente alterate della saldatura) dato che si possono verificare casi di corrosione intergranulare. Come regola generale, il decapaggio deve sempre avvenire su superfici perfettamente sgrassate, quindi esenti da oli e grassi che, soprattutto se assorbiti sulle ossidazioni, potrebbero impedire il contatto fra soluzione e superficie metallica, essere causa di disuniformità e creare zone ove l'ossido, non solubilizzato, permane sulla superficie.

I principali metodi per effettuare il decapaggio sono:

- decapaggio per immersione in vasca;
- decapaggio spray;
- decapaggio per circolazione.

Il decapaggio per immersione (Figura 4.9 - Decapaggio per immersione in vasca .) avviene off-site, e viene eseguito dal costruttore o in un impianto di decapaggio specialistico. Questo metodo ha il vantaggio di decapare uniformemente tutta la superficie del manufatto e quindi di ottenere la migliore resistenza alla corrosione. Inoltre è la miglior scelta in ambito di sicurezza e salute. Tuttavia il bagno decapante deve essere sostituito con regolarità, poiché invecchiando accumula metallo e perde acidità.

Il decapaggio spray può essere fatto on-site, ma deve essere comunque eseguito da specialisti con le apposite attrezzature di sicurezza.

Il decapaggio per circolazione viene eseguito su sistemi di tubature destinate ad essere usate con un fluido corrosivo, l'operazione si effettua facendo scorrere una mistura decapante attraverso tutto il sistema.



Figura 4.9 - Decapaggio per immersione in vasca (18).

Nel caso non si potesse eseguire il trattamento in bagno oppure si volesse decapare solo una parte del componente, per esempio nel caso delle saldature, è possibile adottare due diversi metodi:

- pennello con paste o gel decapanti;
- decapaggio elettrochimico;

Le paste decapanti, reperibili in commercio, vengono applicate a freddo sulle zone da decapare. La rimozione della pasta avviene con un lavaggio in acqua dopo un tempo di applicazione, che è funzione del tipo di pasta e del tipo di scaglia da asportare. Queste paste hanno le loro applicazioni tipiche, come già accennato, per esempio per decapare i cordoni di saldatura, le ossidazioni termiche molto tenaci, ecc. La loro composizione chimica è molto variabile: e quindi variabile anche l'aggressività della pasta, in funzione dei diversi tipi di ossidi da rimuovere.



Figura 4.10 – Decapaggio elettrochimico locale.

Il decapaggio elettrochimico (Figura 4.10 – Decapaggio elettrochimico locale.) è realizzato mediante un generatore: un polo viene collegato al manufatto e l'altro a una torcia sulla quale è montato un flacone di elettrolita a base di acido fosforico. La torcia viene passata sulla zona da decapare e rimuove la scaglia di ossido rapidamente per reazione elettrochimica. Questi metodi possono essere utilizzati on-site e non richiedono la presenza di uno specialista e di condizioni di sicurezza particolari.

4.4.4 Passivazione

Il trattamento chiamato passivazione, è indicato per ripristinare il naturale strato passivo degli acciai inossidabili ed eliminare tracce di metalli meno nobili (tipicamente ferro) o di depositi vari. La passivazione, come regola generale, segue sempre il processo di decapaggio.

Il sistema che viene descritto, è utilizzato per evitare l'insorgere di fenomeni corrosivi localizzati sull'acciaio inossidabile, in particolare per evitare corrosioni da *pitting* e interstiziale. Infatti la deposizione sulla superficie dell'acciaio inossidabile di metalli più anodici, come ad esempio l'acciaio al carbonio, può creare le premesse, anche in ambienti non molto corrosivi, per un inizio di macchiatura dell'inox. Si osservano fenomeni di macchiatura di color ruggine nel caso di contaminazione ferrosa, biancastra nel caso di contaminazione da alluminio o zinco.

Il fenomeno appare, in una prima fase, con una corrosione galvanica accelerata del metallo contaminante, che si ossida e crea dei prodotti di corrosione sulla superficie. In

un secondo tempo può iniziarsi una vaiolatura dell'acciaio inossidabile, al di sotto dei prodotti di corrosione formati, in quanto viene ostacolato il naturale scambio con l'ossigeno ambientale, essenziale per la passivazione dell'inox.

Il fenomeno della contaminazione si può creare, ad esempio, lavorando l'acciaio inossidabile con utensili che abbiano precedentemente lavorato metalli meno nobili (mole che abbiano agito su ferro); oppure nel contatto con semilavorati o con strutture in acciaio al carbonio (stoccaggio di lamiere inox a contatto con lamiere di ferro; strutture in ferro sull'inox, ecc.). Per scongiurare le conseguenze di una contaminazione, bisogna procedere pertanto alla “decontaminazione” chiamata anche come già accennato “passivazione”. Essa può essere condotta sull'intera superficie del manufatto, utilizzando opportuni bagni, utilizzando soluzioni meno aggressive rispetto a quelle del decapaggio, oppure localmente (ad esempio su una parte contaminata di un componente), per mezzo di apposite paste passivanti reperibili normalmente in commercio.

Prima di procedere con il trattamento di passivazione, è importante che la superficie del manufatto in inox sia:

- esente da ogni scaglia di ossido di laminazione;
- esente da strati di *heat tinted zone*, ovvero sia stato sottoposto a decapaggio;
- pulito, ovvero libero da contaminazioni organiche, lubrificanti, oli e grassi.

Dopo il trattamento di decontaminazione è necessario procedere ad un accurato lavaggio in acqua, in modo tale da eliminare ogni traccia di soluzione acida.

Solitamente la passivazione consiste nell'immersione del manufatto in una soluzione di acido nitrico al 20-30%, per tempi variabili tra i 10 e 30 minuti e a temperature da ambiente fino a 60-70°C, in funzione soprattutto del materiale. Oltre a soluzioni di acido nitrico, possono essere usate anche soluzioni contenenti acido cromico e/o cromati, che però vengono raramente impiegate a causa delle relative implicazioni ambientali.

4.4.5 Finiture superficiali di acciaieria

Sia sui prodotti finiti di acciaieria, sia sui manufatti di acciai inossidabili lo stato superficiale ha un'elevata importanza ai fini non solo estetici, ma anche della resistenza alla corrosione del materiale. D'altra parte questo fatto è abbastanza ovvio in un materiale che non si difende dalla corrosione mediante pitturazioni o rivestimenti, ma, al contrario, si auto passiva in ambienti sufficientemente ossidanti. La resistenza alla corrosione in linea di massima sarà tanto più elevata quanto maggiore risulterà la levigatura della superficie, ovvero quanto minore sarà la rugosità superficiale dell'elemento di acciaio inossidabile. Oltre a questi fattori ne vanno considerati anche altri, quali ad esempio il legame che evidentemente c'è fra la pulibilità e la maggiore o minore levigatezza di una superficie di acciaio inossidabile. Questo fattore è estremamente importante nell'uso degli inossidabili nella costruzione di impianti farmaceutici per evitare l'inquinamento dei prodotti.

Le finiture degli acciai, sia per i laminati a caldo che per quelli a freddo, sono la base delle condizioni di fornitura per tutti i prodotti piani di acciaio inossidabile. Sono comunemente utilizzate per componenti standard in edilizia, ma costituiscono anche la base per successive operazioni di finitura.

I diversi prodotti finiti hanno uno stato superficiale che deriva dal ciclo tecnologico al quale sono stati sottoposti. Evidentemente da questo punto di vista le finiture possono essere qualsivoglia. Esistono però delle regole che codificano, almeno per i tipi più diffusi, un certo numero di finiture che sono denominate "finiture standard". Tra i numerosi tipi di identificazione i più usati sono la classificazione AISI e la designazione della normativa UNI-EN 10088 (19). In Tabella 4.3 sono riportate le descrizioni delle finiture di lamiere e nastri più usate.

	Designazione UNI EN 10088	Designazione AISI	Ciclo tecnologico di ottenimento
Laminato a caldo	1U	-	Laminato a caldo, non trattato termicamente, non decalaminato
	1C	-	Laminato a caldo, trattato termicamente, non decalaminato
	1E	-	Laminato a caldo, trattato termicamente, decalaminato meccanicamente
	1D	I	Laminato a caldo, trattato termicamente, decapato
Laminati a freddo	2M	-	Incrudimento mediante laminazione a freddo
	2C	-	Laminato a freddo, trattato termicamente, non decalaminato
	2E	-	Laminato a freddo, trattato termicamente, decalaminato meccanicamente
	2D	2D	Laminato a freddo, trattato termicamente, decapato
	2B	2B	Laminato a freddo, trattato termicamente, decapato, laminazione skin-pass
	2R	BA	Laminato a freddo, trattato termicamente in atmosfera inerte
Finiture particolari	2Q	-	Laminato a freddo, temprato e rinvenuto, esente da scaglia
	1G o 2G	-	Rettificato con andamento unidirezionale
	1J o 2J	3	Spazzolato o levigato con andamento unidirezionale
	1K o 2K	4	Levigato satinato con andamento unidirezionale
	1P o 2P	8	Levigato brillante con andamento non direzionale di elevata riflettività
	2F	-	Laminato a freddo, trattato termicamente, laminazione skin-pass
	1M o 2M	-	Improntato su una sola superficie
	2W	-	Ridigizzato
2L	-	Colorato	
	1S o 2S	-	Con rivestimento superficiale

Tabella 4.3 - Finiture di lamiere e nastri secondo normativa UNI EN 10088 e AISI.

Nella costruzione delle parti di maggiore responsabilità di macchine automatiche viene usata la finitura AISI I per le lamiere di grosso spessore, AISI 2B per quelle di medio e AISI BA per quelle di piccolo (Figura 4.11 - Finiture AISI I, 2B e BA.). Inoltre ognuna di queste lamiere viene sottoposta a trattamenti chimici (decapaggio e passivazione) e finiture meccaniche per spazzolatura o abrasione.

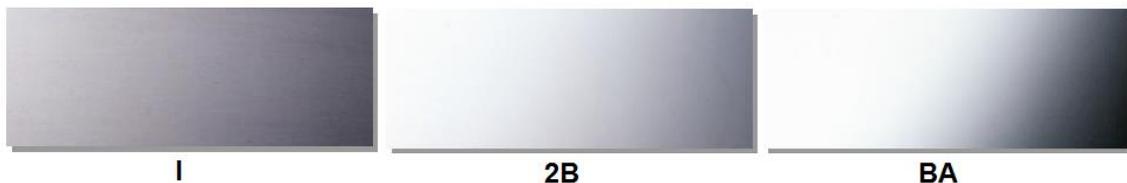


Figura 4.11 - Finiture AISI I, 2B e BA.

4.4.6 Finiture superficiali meccaniche

La lucidatura meccanica e la finitura spazzolata comportano l'uso di materiali abrasivi che incidono la superficie dell'acciaio fino a una certa profondità. E' possibile scegliere tra una vasta gamma di finiture unidirezionali a seconda della superficie inox originale, del tipo e della trama dei nastri abrasivi e delle spazzole, nonché della natura del procedimento di lucidatura usato. Le finiture meccaniche possono essere eseguite con lubrificazione (smeriglio con lato oliato) o a secco (nastro con graniglia o spazzole di

fibra), dando origine, rispettivamente, a finiture di particolare lucentezza e bassa rugosità, oppure ad effetto satinato. Le finiture lubrificate sono più lisce ed è più facile mantenere l'uniformità, da partita a partita, rispetto alle corrispondenti a secco.

Un interessante metodo di lucidatura meccanica è la brillantatura. Ogni singolo semilavorato subisce, preliminarmente, un passaggio all'interno di una cabina di decapaggio al fine di eliminare i residui delle lavorazioni precedenti. In seguito viene inviato alla brillantatura dove all'interno di vasche vibranti con sfere d'acciaio, acqua e prodotti chimici, avviene il processo di lucidatura della superficie. La procedura si conclude con l'asciugatura del pezzo all'interno di macchine contenenti segatura di mais riscaldata.

Per le finiture dei manufatti per abrasione non è prevista una classificazione o una normativa. Si farà pertanto riferimento alla classificazione illustrata nel caso delle lamiere. Si ricorda che le finiture possono essere, soprattutto da un punto di vista estetico, di numero praticamente infinito dovuto alla possibilità di sovrapporre le differenti finiture con diverse combinazioni.

Concettualmente la finitura per abrasione di un manufatto consiste in una successione di fasi di asportazione dei difetti superficiali creati durante le lavorazioni. Tali fasi sono ottenute con l'uso di mezzi abrasivi che cancellano le tracce da essi create. Seguendo un'opportuna sequenza granulometrica di abrasivi, si può far sì che ciascun tipo di abrasivo di finezza sempre maggiore cancelli le tracce lasciate da quello che lo precede. Si può così pervenire a finiture, anche speculari, aumentando via via la finezza dell'abrasivo. E' bene sottolineare che ciascuna fase di finitura deve essere spinta fino alla completa eliminazione delle tracce della fase che la precede. In caso contrario le tracce originarie non vengono più cancellate, nelle fasi successive, dagli abrasivi di granulometria troppo ridotta per poterle asportare.

La determinazione della sequenza necessaria a pervenire a un certo tipo di finitura è, ovviamente, funzione del tipo di finitura di partenza e dei difetti in essa presenti. In

Figura 4.12 si è riassunta la sequenza e i relativi parametri tecnologici operativi per pervenire ad alcuni tipi di finiture tra i più impiegati su manufatti di acciaio inossidabili.

L'aspetto finale e la qualità superficiale delle finiture meccaniche dipende da molti fattori, come:

- tipo di abrasivo: materiale di supporto, taglia di grana, forma e durezza;
- numero di passate di finitura;
- attrezzatura utilizzata;
- tipo di potenza di alimentazione dell'attrezzatura;
- sostegno dell'abrasivo, ovvero supporto in nastro o disco;
- velocità superficiale e pressione applicata.

Stato superficiale iniziale	Operazioni necessarie	Finitura da ottenere	Parametri tecnologici			
			Abrasivo	Utensile	Lubrificante	Velocità periferica (m/s)
Manufatti fucinati o fusi, cordoni di saldatura grossolani	Molatura grossolana		Ossido di Al o carburo di Si grana 20-60	Mola	-	25-30
Manufatti laminati a caldo, lamiere AISI n.1, cordoni di saldatura fini	Molatura fine		Ossido di Al o carburo di Si grana 60-80	Mola	-	25-30
Manufatti laminati a freddo, tra filati, lavorati, lamiere AISI 2B e 2D	Smerigliatura grossolana		Ossido di Al o carburo di Si grana 80-100	Dischi, nastri, ruote a lamelle	Sego, olio di palma o minerale	30-40
	Satinatura	AISI n. 4	Ossido di Al o carburo di Si grana 120- 150	Dischi, nastri, ruote a lamelle	Sego, grassi speciali	30-40
	Spazzolatura	AISI n. 6	Povere di pomice o silice	Spazzole di fibre	Oli minerali, cherosene	10-25
Manufatti con finitura AISI n. 4	Smerigliatura media		Ossido di Al grana 180	Dischi	Lubrificanti speciali	30-40
	Smerigliatura fine		Ossido di Al grana 240- 280	Dischi	Lubrificanti speciali	45-50
	Politura	AISI n. 7	Composti speciali	Dischi	-	35-45
	Pre-lucidatura		Ossido di Al grana 320- 400	Dischi	Lubrificanti speciali	45-50
	Lucidatura	AISI n. 8	Composti speciali	Dischi	-	35-45

Figura 4.12 - Operazioni necessarie per ottenere alcune finiture meccaniche.

L'ottima scelta dell'attrezzatura di finitura, dei lubrificanti e del metodo dipendono da:

- le condizioni della superficie esistente del semilavorato;
- l'accessibilità dell'area da finire;
- il valore visivo finale richiesto.

Circa le modalità operative è da sottolineare che la buona riuscita di una finitura dipende ancora, per una certa parte dall'esperienza dell'operatore, oltre che dai mezzi adottati, anche se sono molto diffusi mezzi di lucidatura meccanica con cicli automatici.

Gli acciai inossidabili austenitici per la loro bassa conducibilità termica e l'elevato coefficiente di dilatazione tendono a surriscaldarsi localmente per cui, per evitare chiazze di colorazione diversa e deformazioni indesiderate, specialmente se spessori sottili, non si deve insistere con gli abrasivi su uno stesso punto; occorre evitare pressioni eccessive e permettere un raffreddamento continuo e mantenere infine una buona rigidità del pezzo.

Ove possibile, le diverse passate di abrasivi con grana sempre più fine devono permettere un andamento delle linee di politure parallele alla direzione di laminazione del materiale così da ridurre ed evitare di mettere in evidenza eventuali piccoli difetti superficiali.

I cordoni di saldatura devono essere asportati in senso parallelo alla direzione di saldatura per non intaccare il metallo base, usando mole massicce e maneggevoli, iniziando prima con abrasivi grossolani e cercando di asportare la parte finale del cordone con abrasivi sempre più fini.

Inoltre è opportuno provare mole e nastri nuovi su pezzi di scarto per avere una maggiore costanza di aspetto e finitura.

Gli abrasivi devono essere assolutamente esenti da ferro in quanto si formerebbero in seguito, sul manufatto, macchie di colore ruggine e vaiolature; analogamente spazzole o nastri devono essere usati solo su acciaio inossidabile per evitare che contengano residui di altri metalli lavorati in precedenza, in particolare ferro.

Infine i passaggi da una grana alla successiva devono essere gradualmente: circa 30 mesh da una fase all'altra, oppure la taglia della grana non deve essere maggiore del doppio di quella precedente.

4.4.7 Elettrolucidatura

L'elettrolucidatura è una tecnica chimica di finitura superficiale, con la quale il metallo viene rimosso elettroliticamente, ione per ione, dalla superficie di un oggetto. L'obiettivo primario è di minimizzare la microrugosità, riducendo quindi drammaticamente rischi di sporco o residui di prodotto aderenti e migliorando la pulibilità delle superficie. L'elettrolucidatura è impiegata anche per la sbavatura, brillantatura e passivazione.

Il processo dà luogo ad una superficie incontaminata, metallurgicamente pulita. Vengono altresì evitati, o contrastati, i possibili effetti indesiderati dei trattamenti superficiali con utensili, ovvero stress termomeccanico, inclusione di particelle e rugosità superficiale. Quindi l'intrinseca resistenza a corrosione di un dato grado di acciaio inox è sfruttata a pieno. Per tali motivi l'elettrolucidatura è divenuta un trattamento comune per l'acciaio inox in quelle industrie dove i requisiti di resistenza alla corrosione e pulibilità sono particolarmente stringenti. Applicazioni tipiche si trovano nei settori farmaceutico, biochimico ed alimentare. Poiché l'elettrolucidatura non ha un impatto di tipo meccanico, termico o chimico, vi si possono trattare componenti piccoli e meccanicamente fragili: l'elettrolucidatura può applicarsi a parti aventi pressoché qualsiasi forma o dimensione.

Il principio di funzionamento può essere così riassunto: l'elettrolucidatura rimuove il metallo dal pezzo tramite passaggio di corrente elettrica mentre il pezzo stesso è sommerso in un elettrolita di specifica composizione (una soluzione perlopiù di acido fosforico e orto fosforico) ad alta temperatura. Il processo è in pratica il contrario dell'elettroplaccatura: in un sistema di placcatura, gli ioni metallici vengono depositati dalla soluzione sul pezzo, mentre in un sistema di elettrolucidatura il pezzo stesso viene eroso, apportando ioni metallici in soluzione.

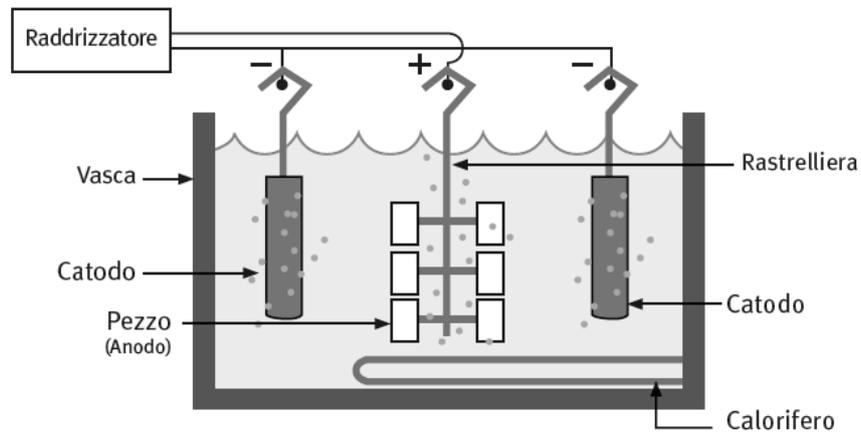


Figura 4.13 - Configurazione tipica di un'elettrolucidatura (20).

Un tipico impianto di elettrolucidatura (Figura 4.13 - Configurazione tipica di un'elettrolucidatura .) è simile, nell'aspetto, ad una linea di elettroplaccatura. Una sorgente di potenza converte la corrente alternata in corrente continua a basso voltaggio. Una vasca in plastica antiacido o rivestita in piombo è generalmente usata per contenere il bagno chimico ed una serie di piastre catodiche in piombo, rame o acciaio inox AISI 304 vengono immerse nel bagno, collegate al polo negativo della sorgente di tensione. Una parte della serie è fissata ad una rastrelliera in titanio, rame o bronzo; la rastrelliera è quindi accoppiata al polo positivo della sorgente di tensione. Il pezzo è quindi connesso al terminale positivo, mentre il terminale negativo è connesso ad un conduttore opportuno. Sia il terminale positivo che quello negativo sono sommersi nell'elettrolita, formando un circuito elettrico completo. Nel caso di serbatoi l'anodo è la superficie interna del serbatoio stesso.

Nel caso dell'acciaio inossidabile, le differenze nella velocità di rimozione degli elementi di lega creano un effetto rilevante: gli atomi di ferro e nickel vengono estratti più facilmente dal reticolo cristallino rispetto agli atomi di cromo. Questo fenomeno lascia la superficie ricca in cromo, e quindi accelera e migliora la passivazione nelle superficie elettrolucidate.

Si sorvola spesso sul fatto che l'elettrolucidatura sia un processo non distorsivo: i componenti elettrolucidati non sono soggetti a stress termico o meccanico dal mezzo pulente, né sono soggetti a urti. Infatti durante l'eliminazione delle bave microscopiche, il progressivo livellamento dei picchi di rugosità avviene in assenza di attacco intergranulare, in assenza di effetti termici, meccanici o chimici sulla superficie del metallo. Inoltre l'elettrolucidatura non provoca microrotture che possono invece verificarsi con la lucidatura meccanica, come è mostrato in Figura 4.14.

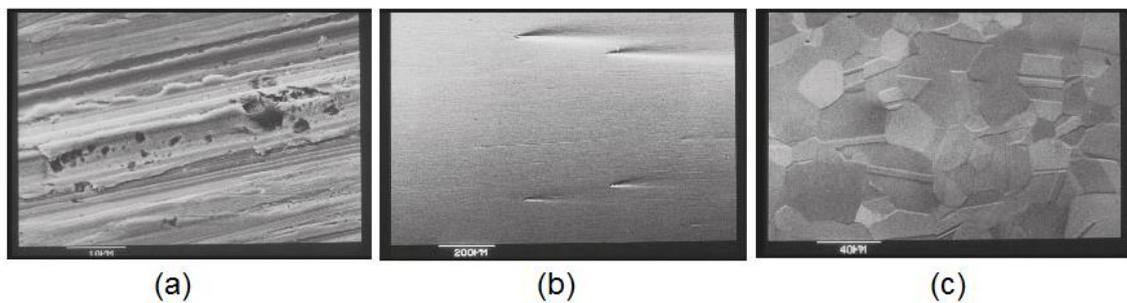


Figura 4.14 - Superficie di acciaio inossidabile: smerigliato (a), lucidato meccanicamente (b) ed elettrolucidato (c) (20).

Infine questo trattamento ha il vantaggio di conferire un'ottima igienicità alle superfici e di inibire la moltiplicazione batterica che non trova annidamento su una superficie priva di irregolarità.

4.5 Interesse per il *pitting* nella ZTA

Nella costruzione dei macchine automatiche la saldatura TIG di acciaio inossidabile austenitico AISI 316L riveste un ruolo fondamentale, come è mostrato in Figura 4.15.



Figura 4.15 - Particolare di macchina automatica saldata.

Ma il suo utilizzo comporta un aumento repentino della temperatura dell'acciaio inossidabile con la conseguente la formazione di una zona fusa e una zona termicamente alterata (ZTA) o, in anglosassone, *heat affected zone* (HAZ). Ed è soprattutto in quest'ultima che il materiale subisce delle interessanti trasformazioni, come l'ingrossamento del grano e la formazione di zona termicamente colorata (*heat tinted zone*), come mostrato in Figura 4.16.



Figura 4.16 - Heat tinted zone di AISI 316L.

La formazione delle zone colorate termicamente dipende da molti fattori come il tipo di acciaio inox, lo spessore dell'ossido, la finitura superficiale, la composizione, la purezza e la portata del gas di protezione, la geometria della saldatura e il calore fornito al bagno di fusione. La zona di colorazione termica non deve essere confusa con il sottile strato di passivazione, che è trasparente, protettivo ed è responsabile dell'eccellente resistenza alla corrosione degli inox. La composizione di questa zona è varia ma essenzialmente si tratta di una mistura di ossidi di cromo e di ferro. Lo strato di ossidi più pesante appare scuro, e sotto di esso il metallo base risulta impoverito di cromo e meno resistente alla corrosione. Finché l'uniforme e invisibile strato di ossido di passivazione non è

restaurato, i giunti saldati sono inclini alla corrosione, soprattutto per *pitting*, anche se il metallo base è resistente, compromettendo drasticamente la funzionalità della macchina (Figura 4.17).



Figura 4.17 - *Pitting* diffuso sulla superficie interna di un serbatoio in inox.

Capitolo 5 : PARTE SPERIMENTALE

5.1 Obiettivi

Con questa tesi si è voluto analizzare l'effetto di processi tecnologici di lavorazione sulla resistenza al *pitting* di provini saldati in acciaio inossidabile AISI 316L immersi in soluzione salina. Questo acciaio è usato ampiamente nell'industria farmaceutica, e quindi è di particolare interesse per l'azienda IMA. L'ambiente di prova è stato scelto in quanto ha molte similitudini con i prodotti trattati in questo particolare campo ed è fortemente aggressivo per questo materiale.

In seguito alla saldatura TIG, lo stato passivo di ossido di protezione dell'acciaio viene dissolto e sostituito dalla mistura di ossidi della *heat tinted zone*. Zona, come già detto, particolarmente sensibile alla corrosione per *pitting*. Per ripristinare e ad eventualmente aumentare la resistenza alla corrosione si ricorre alle tecnologie descritte nel capitolo precedente, ovvero: decapaggio, passivazione, brillantatura, lucidatura meccanica ed elettrolucidatura.

Per verificare la ricostituzione dello strato protettivo ed analizzare qualitativamente e quantitativamente, oltre a un preliminare esame visivo ad occhio nudo, si possono effettuare delle prove sperimentali.

Per questa tesi si sono effettuate delle prove elettrochimiche per la determinazione della curva anodica di polarizzazione e del potenziale di *pitting* di provini saldati di AISI 316L. Le prove sono state effettuate nei laboratori LASTM del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM). Inoltre, sono state realizzate analisi metallografiche della microstruttura tramite la microscopio ottico ed elettronico (SEM-EDS) degli stessi provini, presso il laboratorio di Metallurgia del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIN).

5.2 Prove elettrochimiche

5.2.1 Normative

La normativa ASTM G5 – 94 (8) descrive come realizzare la curva di polarizzazione anodica di un provino di acciaio inossidabile AISI 430 immerso in una soluzione 1.0 N di H₂SO₄, mentre la normativa ASTM G61 – 86 (9) contiene la procedura su come ottenere la curva di polarizzazione ciclica di un provino di acciaio inossidabile AISI 304 immerso in una soluzione 3.56% NaCl.

Nella nostra prova sperimentale vogliamo studiare il comportamento della curva di polarizzazione anodica di provini di acciaio austenitico AISI 316L in ambiente salino, e quindi useremo una sintesi delle due normative.

Per ottenere dei risultati comparabili con quelli dei modelli la normativa suggerisce di utilizzare una cella elettrochimica standard da 1 L con le apposite aperture per poter inserire gli elettrodi, il provino, il tubo per l'ingresso dell'azoto di degassaggio e il termometro, come quella in Figura 5.1 o equivalenti.

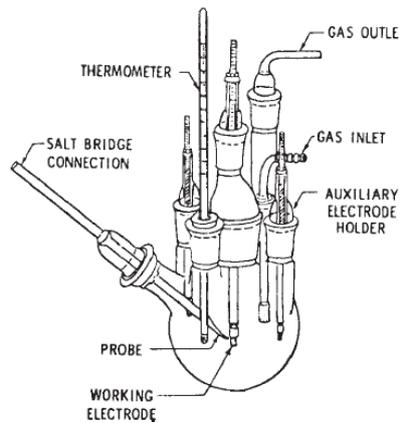


Figura 5.1 - Cella elettrochimica standard (8).

Il provino da sottoporre al test deve essere inserito in una particolare capsula che tramite guarnizioni e intercapedini garantisce l'esposizione di 1 cm^2 della superficie del provino, come mostrato in Figura 5.2.

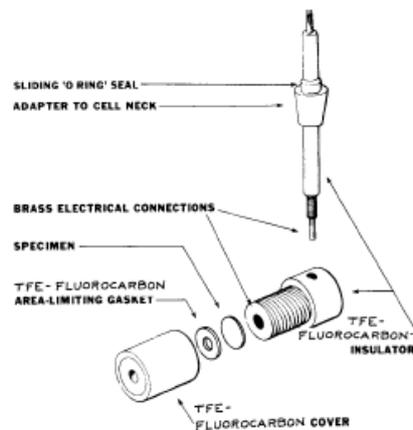


Figura 5.2 - Sistema porta provino standard (9).

Per quanto riguarda la parte elettronica, le normative suggeriscono di usare un potenziostato con una precisione di almeno 1 mV , un *range* di potenziale da -1.0 a 1.6 V e di corrente da 1.0 a $10^5 \mu\text{A}$. Si deve inoltre incorporare nel circuito mostrato in Figura 5.3 un registratore di potenziale-corrente in un diagramma X-Y e un convertitore in scala logaritmica per la corrente.

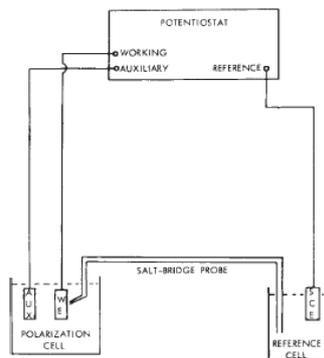


Figura 5.3 - Circuito schematico della cella elettrochimica (8).

Come elettrodo di lavoro si utilizza il provino da analizzare, ovvero un dischetto di acciaio lucidato di 14 mm di diametro, come contro-elettrodo un filo di platino opportunamente protetto o una barra di grafite, e come elettrodo di riferimento un elettrodo a calomelano saturo (SCE) collegato alla soluzione tramite un ponte salino.

Per preparare la soluzione 3.56 % di cloruro di sodio, la normativa suggerisce di dissolvere 34 g di NaCl in 920 mL di acqua distillata.

La prova deve essere condotta alla temperatura di 25 ± 1 °C e prima di inserire il provino è opportuno depurare la soluzione tramite un appropriato gas inerte. Finito il degassaggio, si può immergere il provino e misurarne il potenziale di libera corrosione (E_{OCV}) per circa 50 min. Quindi una volta stabilizzato si può partire con la prova, imponendo un aumento del potenziale con una velocità di 0.6 V/h e registrando le conseguenti variazioni di corrente fino a raggiungere i valori desiderati dall'utente.

Nelle due normative si ottiene per l'AISI 430 nella soluzione 1.0 N di H_2SO_4 il diagramma in Figura 5.4 (a) e per l'AISI 304 nella soluzione 3.56% NaCl il diagramma in Figura 5.4 (b).

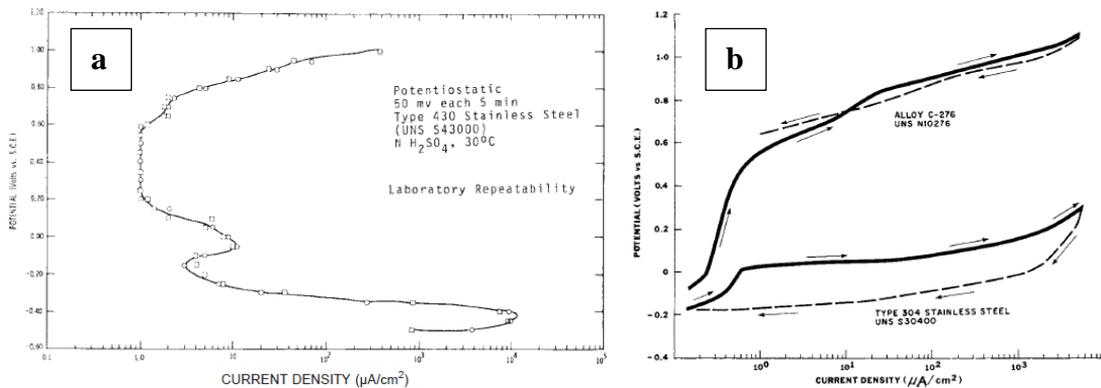


Figura 5.4 - Curva di polarizzazione anodica e ciclica ottenute nelle normative (8) e (9).

5.2.2 Provini

Per analizzare come influiscono i laminati di partenza, gli spessori, i diversi tipi di saldatura e le lavorazioni tecnologiche sull'incremento della resistenza al *pitting* dell'AISI 316L abbiamo effettuato le prove elettrochimiche sulle seguenti tre serie di provini costituiti da lastre saldate di dimensione 250 x 250 mm realizzati dalla Li. Ma. Inox di Ozzano dell'Emilia, per conto di IMA:

- Serie 2B - AISI 316L Foglio laminato a freddo. Finitura 2B. Spessore 4 mm.
 - 2B-01 saldatura;
 - 2B-02 saldatura, decapaggio;
 - 2B-03 saldatura, decapaggio, passivazione;
 - 2B-04 saldatura, scordonatura grossolana;
 - 2B-05 saldatura, scordonatura, lucidatura meccanica;
 - 2B-06 saldatura, saldatura, scordonatura, lucidatura meccanica, brillantatura;
 - 2B-07 saldatura, scordonatura, lucidatura meccanica, lucidatura elettrolitica, passivazione.
- Serie I - AISI 316L Foglio laminato a caldo. Finitura I. Spessore 8 mm.

- I-01 saldatura;
- I-03 saldatura, decapaggio, passivazione;
- I-05 saldatura, scordonatura, lucidatura meccanica;
- I-07 saldatura, scordonatura, lucidatura meccanica, lucidatura elettrolitica, passivazione.
- Serie BA - AISI 316L Foglio laminato a freddo. Finitura BA. Spessore 2 mm.
 - BA-01 saldatura;
 - BA-02 saldatura, decapaggio locale del cordone;
 - BA-03 saldatura, decapaggio e passivazione.

I campioni sopracitati sono stati sottoposti alle stesse sequenze di operazioni che vengono utilizzate nella realizzazione dei componenti delle macchine automatiche. Le scordonature e lucidature meccaniche sono state ottenute con smerigliatrici a disco e lamellari con grana 120, 240, 320, 400 e 600, e politure con panno e pasta diamantata.

Come decapante è stato usato “Ecoinox” della Delmet Srl, composto da acido nitrico (20 – 30 %), bifluoruro d’ammonio (10 – 20 %), moderatore di corrosione (0.1 – 0.6 %) e acqua (q. b. a 100 %). Come passivante si è usato “Passivante P” della Delmet Srl, composto da acido nitrico (30 – 50 %) e acqua (q.b. a 100 %). Per il bagno della brillantatura è stato usato il “Composto 1320” della Metal Fin Snc, costituito da nitrilotrietanolo (20 – 25 %), ammina di cocco etossilata (7 – 10 %), acido citrico monoidratato (7 – 10 %), acido grasso e sale di potassio (5 – 7 %), iminodietanolo (1 – 3 %), acido grasso oleico (1 – 3 %), ammide C8-18 (1 – 3 %) e dinaftenmetansolfonato sodico (1 – 3 %). Infine per il bagno dell’elettrolucidatura si è ricorsi al “LE 2000” della Delmet Srl, composto da acido solforico (30 – 50 %), acido fosforico (30 – 50 %) e acqua (q. b. a 100 %).

Per le tre serie si sono effettuate delle distinte tipologie di saldatura ovviamente in funzione dei diversi spessori del laminato, come mostrato in Figura 5.5.



Figura 5.5 - Saldature nelle tre serie di provini.

Per ogni provino sono state effettuati test sia nel metallo base che nella zona termicamente alterata ed almeno tre prove per ogni tipologia di lastra per ottenere una bassa varianza.

5.2.3 Ambiente

Per le prove si è scelto come ambiente una soluzione salina di acqua distillata e 3.56% di NaCl sottoposta a un abbondante degassaggio tramite un flusso di azoto prima di ogni test. Questo ambiente risulta particolarmente aggressivo per l'acciaio inossidabile per via dei cloruri che abbassano il potenziale di *pitting*. Tale ambiente presenta un'aggressività che può essere simile a quella dei composti chimici per l'industria farmaceutica che vengono utilizzati dalle macchine automatiche durante la loro vita di esercizio.

5.2.4 Attrezzatura

Rispetto alla cella elettrochimica descritta dalle normative, in questa serie di test si è optato per l'utilizzo di una piccola "Paint Test Cell" dal volume massimo di 50 mL prodotta dalla "Gamry Instruments", raffigurata in Figura 5.6.



Figura 5.6 - "Paint Test Cell".

Questa tipologia di cella, solitamente usata per verificare la resistenza alla corrosione di pitture e protezioni applicate su elementi di grandi dimensioni, risulta perfetta per i nostri test su lastra. Infatti è possibile effettuare le prove direttamente sui nostri provini-lastra senza dovere prelevare tramite punzonatura o taglio laser i dischetti di metallo indispensabili per l'altra cella. In questo modo si evitano le pericolose deformazioni meccaniche e eteriche che potrebbero alterare la struttura del provino e la conseguente risposta alla corrosione. Inoltre c'è il vantaggio di poter decidere su che area effettuare il test tramite delle opportune maschere adesive con sezione calibrata da applicare direttamente sulla lastra (vedi Figura 5.7). Nel nostro caso abbiamo usato quella con sezione di 1 cm^2 compatibilmente con la direttiva della normativa. Come elettrodo di riferimento è stata utilizzata una barra di grafite e come elettrodo di riferimento un SCE.

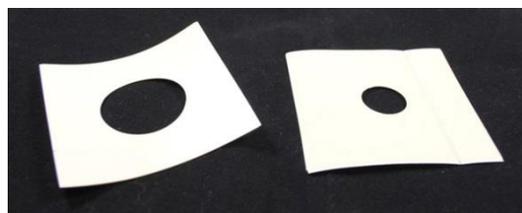


Figura 5.7 - Maschere con sezione calibrata per la "Paint Test Cell".

Come potenziostato si è utilizzato il modello 7050 della “Amel Electrochemistry” (vedi Figura 5.8) collegato al software “Junior Assist” per la ricezione e elaborazione dei dati.



Figura 5.8 - Potenziostato 7050 Amel.

5.3 Analisi metallografiche al microscopio ottico

Per le analisi metallografiche sono stati utilizzati campioni dello stesso tipo di quelli impiegati nelle prove elettrochimiche. L’analisi metallografica mette in evidenza la microstruttura dei metalli, necessaria a comprendere le proprietà meccaniche e la resistenza alla corrosione.

Tramite un’attenta ispezione al microscopio ottico è possibile determinare la dimensione dei grani (tanto più la microstruttura è fine tanto migliori sono le proprietà meccaniche). Ed inoltre è possibile verificare l’esistenza di martensite o ferrite, e la presenza di geminati intragranulari e bordi sensibilizzati.

In questa tesi è stato utilizzato per l’acquisizione delle immagini il microscopio ottico “Zeiss AX10” con gli ingrandimenti 20x1, 50x1 e 100x1.

Per rendere più evidente al microscopio la struttura metallografica dei provini è necessario lucidarli a specchio. Per fare ciò, i provini sono stati lucidati in officina con smerigliatrici in sequenza con grana 120, 240, 320, 400 e 600. Inoltre per raggiungere una finitura a specchio, è stata utilizzata una lappatrice da laboratorio “LabPol – 5 Struers” con panni da 3 e 1 μm e diamante in sospensione policristallino a 150 rpm.

Per l'attacco chimico, che evidenzierà ancora di più i bordi dei grani, i campioni sono stati immersi nel reattivo Beraha 2 (21). Il reattivo di Beraha 2 è una soluzione acquosa, la cui composizione è riportata in Tabella 2.1.

Composto	Concentrazione
Acido cloridrico	30 %
Metabisolfito di potassio	0.8 – 1 %
Difluoruro di ammonio	4 %
Acqua	q. b. a 100 %

Tabella 5.1 - Reattivo di Beraha 2.

Il metabisolfito di potassio è un composto instabile, che a contatto con la superficie metallica si decompone producendo idrogeno, anidride solforica e acido solforico, che genera a sua volta ioni solfuro. L'acido cloridrico contenuto nel reattivo depassiva la superficie metallica rendendola attiva. Gli ioni solfuro reagiscono con il metallo formando solfuri che si accrescono sulla superficie in modo diverso a seconda di diversi parametri, come l'orientamento del grano o la presenza di residui (vedi Figura 5.9).

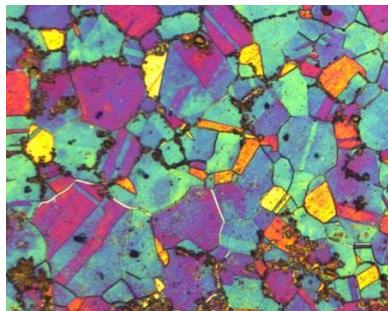


Figura 5.9 - Immagine al microscopio ottico di un provino di acciaio AISI 316L in seguito all'esposizione al reattivo Beraha 2.

5.4 Analisi superficiali al SEM

I campioni utilizzati nelle precedenti prove, sono stati anche osservati mediante microscopio elettronico a scansione (SEM-EDS) “Zeiss Evo 50” con microsonda “Oxford Instruments Inca X-Sight 350” per rilevare la presenza di carburi di cromo o altri composti responsabili eventualmente di una diminuzione della resistenza alla corrosione.

Il SEM, grazie all'emissione di un fascio di elettroni, permette di analizzare i segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio emesso con il campione in esame. Mediante l'elaborazione dei segnali è possibile avere informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive sulle diverse parti del campione.

L'apparecchiatura sperimentale del SEM (vedi Figura 5.10) è costituita da:

- una colonna elettronica, dove viene creato e collimato il fascio di elettroni;
- una camera da vuoto, dove avviene l'interazione fra il fascio elettronico e il campione;
- diversi tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali e li trasferiscono agli elaboratori;
- uno schermo, per costruire l'immagine del segnale.

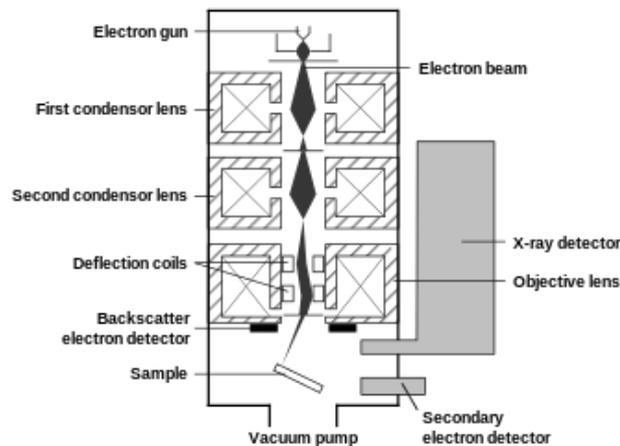


Figura 5.10 - Modellazione schematica del microscopio elettronico a scansione SEM (22).

La sorgente elettronica in cima alla colonna genera il fascio elettronico grazie ad un filamento di tungsteno che, riscaldato ad alta temperatura, produce elettroni per effetto termoionico. Il fascio è divergente, quindi viene collimato e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di aperture presenti all'interno della colonna. Nella parte inferiore della colonna è collocata una serie di bobine di scansione che deflette il fascio, imponendo un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti, in modo che vada a scandagliare un'area predefinita del campione. Infine il fascio è focalizzato dalla

lente finale sul campione all'interno della camera da vuoto della colonna, dove sono situati i rilevatori.

Il SEM restituisce un'immagine virtuale a partire dai segnali emessi dal campione. Durante la scansione il fascio di elettroni interagisce con la superficie del campione linea per linea, fino a coprire l'intera area; i segnali così generati variano di intensità in funzione delle anisotropie morfologiche, chimiche e strutturali della superficie da analizzare. I rilevatori raccolgono i segnali e li convertono in forma digitale e visualizzati come immagine in uno schermo.

Quando il fascio elettronico raggiunge la superficie del campione, alcuni elettroni, definiti trasmessi, la attraversano senza interagire, mentre altri collidono le nubi elettroniche degli atomi costituenti la materia. Dall'interazione tra il fascio e il campione si riproduce una molteplicità di segnali: elettroni secondari, retro diffusi, assorbiti, trasmessi, Auger, coppie elettrone-lacuna, radiazioni elettromagnetiche e raggi X.

Le collisioni fra fascio e materia vengono interpretate come interazioni elastiche, elettroni conservano l'energia, e anelastiche, elettroni cedono energia alla materia. Nelle interazioni anelastiche gli elettroni primari urtano gli elettroni degli orbitali più esterni degli atomi più vicini alla superficie del campione, trasferendo loro l'energia necessaria per renderli liberi. Tale energia, essendo di bassa entità, fornisce informazioni solo sulla morfologia del materiale. Gli elettroni retro diffusi possiedono un'energia analoga a quella degli elettroni primari e ne rappresentano la frazione diffusa elasticamente. La frazione degli elettroni retro diffusi è proporzionale al numero atomico del materiale colpito, per cui sono in grado di fornire informazioni sulla composizione media del materiale.

L'immagine risultante dell'area interessata dalla scansione del fascio è in bianco e nero. Il contrasto tra le tonalità di grigio è legato alla diversità di composizione chimica delle diverse zone del campione; in particolare le zone più chiare sono costituite da elementi a elevato numero atomico.

Quando un elettrone primario si trova in prossimità del nucleo atomico, viene deviato dal campo elettrico di quest'ultimo producendo uno spettro continuo di raggi X. Se l'elettrone primario possiede energia sufficiente, può eccitare la struttura atomica, spostando un elettrone dagli orbitali più esterni e lasciando al suo posto una vacanza. La struttura atomica eccitata tende a rilassarsi eliminando la vacanza mediante transizioni elettroniche e genera così l'emissione di fotoni X. L'energia del fotone è direttamente proporzionale al numero atomico, per cui ogni riga dello spettro di raggi X è riconducibile a un dato elemento. Mediante tecniche specifiche per la rivelazione dei fotoni X caratteristici, come la spettroscopia a dispersione di energia (EDS), si può ottenere la distribuzione dei singoli elementi sul campione in esame.

Il sistema EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), sfrutta la capacità del rivelatore a stato solido Si(Li) di distinguere fra fotoni X incidenti con diverse energie, discriminando la diversa energia di emissione delle righe caratteristiche per ogni elemento. Il rivelatore a stato solido è costituito da un monocristallo di silicio all'interno del quale è diffuso del litio per incrementarne la resistività e rendere il silicio semiconduttore. Al rivelatore è applicata una differenza di potenziale che non produce alcuna corrente essendo semiconduttore. Quando il rivelatore viene colpito da un fotone X, al suo interno si generano coppie elettrone-lacuna che vengono raccolte dagli elettroni originando un impulso elettrico. Con questo sistema è possibile rilevare tracce di elementi solo se superiori all'1 %.

Capitolo 6 : RISULTATI

6.1 Analisi risultati prove elettrochimiche

Per ogni provino codificato nel capitolo precedente, sono state condotte delle rilevazioni del potenziale di libera corrosione E_{OCV} e della curva anodica di polarizzazione con il corrispondente potenziale di *pitting* E_{pit} .

6.1.1 Serie 2B

Questa serie è stata ricavata da un laminato di 4 mm con finitura iniziale 2B, ovvero laminato a freddo, trattato termicamente, decapato e laminato con la tecnica *skin-pass*. Poi ogni provino ha subito una saldatura TIG e delle distinte lavorazioni tecnologiche di ripristino del film passivo, che contraddistinguiamo con le seguenti lettere:

- S = saldatura
- D = decapaggio
- P = passivazione
- SC = scordonatura
- L = lucidatura meccanica
- B = brillantatura
- E = elettrolucidatura

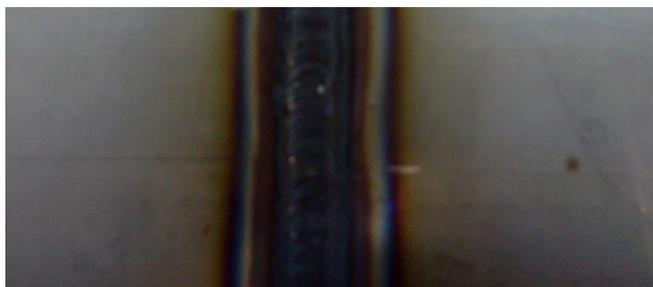


Figura 6.1 - Saldatura TIG su provino della serie 2B.

2B-01

Questo provino ha subito soltanto la saldatura TIG (S), quindi il test è stato effettuato sulla ZTA ancora ricoperta dagli ossidi della *heat tinted zone*. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

2B-01 (S)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.155	0.530
ZTA	-0.270	0.013

Tabella 6.1 - Potenziali caratteristici del provino 2B-01 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

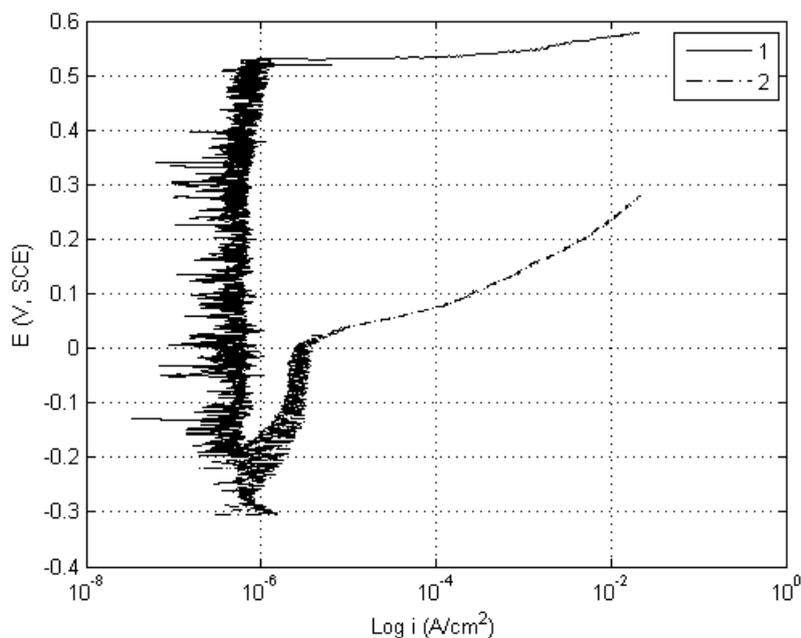


Figura 6.2 - Curva anodica del provino 2B-01 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Si noti come il metallo base resista molto bene alla corrosione, infatti il *pitting* si innesca per valori di potenziale, e quindi di aggressività dell'ambiente, molto maggiori rispetto alla ZTA dove gli ossidi offrono una scarsa protezione.

2B-02

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S) e il decapaggio (D), quindi la passivazione è avvenuta in modo naturale e il cordone di saldatura resta ancora ben visibile sul provino, anche se privo di ossidi. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica solo della zona termicamente alterata (ZTA), essendo una tipologia di provino interessante solo come passaggio intermedio fra lavorazioni.

2B-02 (S D)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
ZTA	-0.094	0.454

Tabella 6.2 - Potenziali caratteristici del provino 2B-02 rilevati nella ZTA.

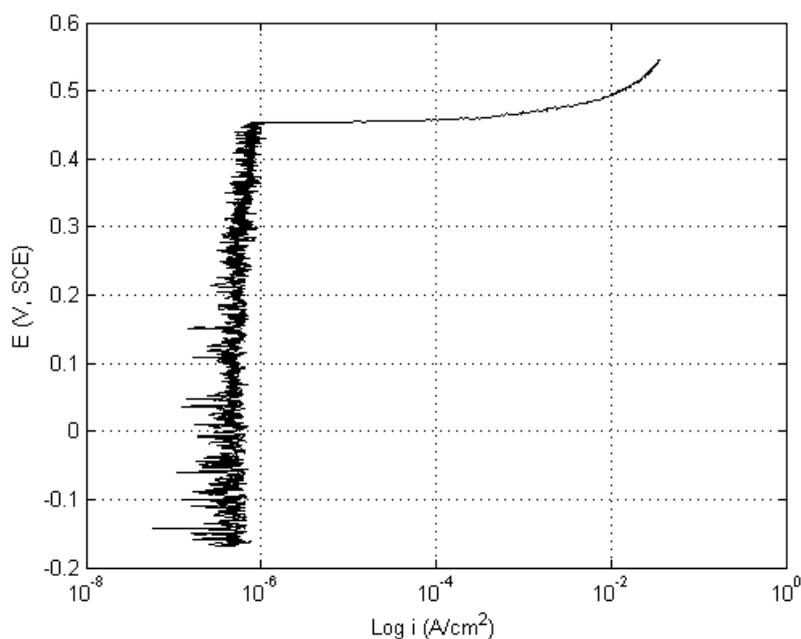


Figura 6.3 - Curva anodica del provino 2B-01 rilevata nella ZTA.

Si noti il miglioramento del potenziale di *pitting* rispetto al provino precedente solo saldato. Tuttavia ancora non si è raggiunta la resistenza del metallo base appena laminato.

2B-03

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), il decapaggio (D) e la passivazione (P). Questo ciclo tecnologico è spesso usato nell'industria per ripristinare la resistenza alla corrosione di componenti che non devono andare a contatto con i prodotti, poiché resta comunque visibile il poroso cordone di saldatura passivato. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

2B-03 (S D P)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.118	0.481
ZTA	-0.119	0.552

Tabella 6.3 - Potenziali caratteristici del provino 2B-03 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

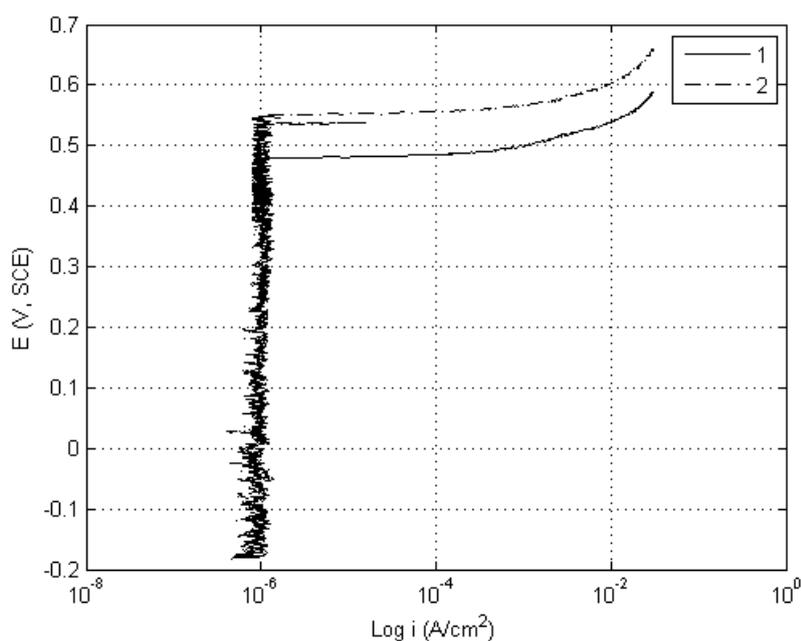


Figura 6.4 - Curva anodica del provino 2B-03 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Si noti come sia il metallo base sia la ZTA siano ben passivati e resistenti alla corrosione. Il ciclo tecnologico in questione permette alla ZTA di avere un potenziale di *pitting* addirittura maggiore del metallo base che ha ricevuto lo stesso trattamento.

2B-04

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S) e una scordonatura grossolana (SC). Trattamento intermedio indispensabile per rimuovere il cordone, lascia tuttavia una superficie piena di graffi e solchi, e senza la certezza di aver rimosso tutto l'ossido della *heat tinted zone*. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica solo della zona termicamente alterata (ZTA).

2B-04 (S SC)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
ZTA	-0.210	0.142

Tabella 6.4 - Potenziali caratteristici del provino 2B-04 rilevati nella ZTA.

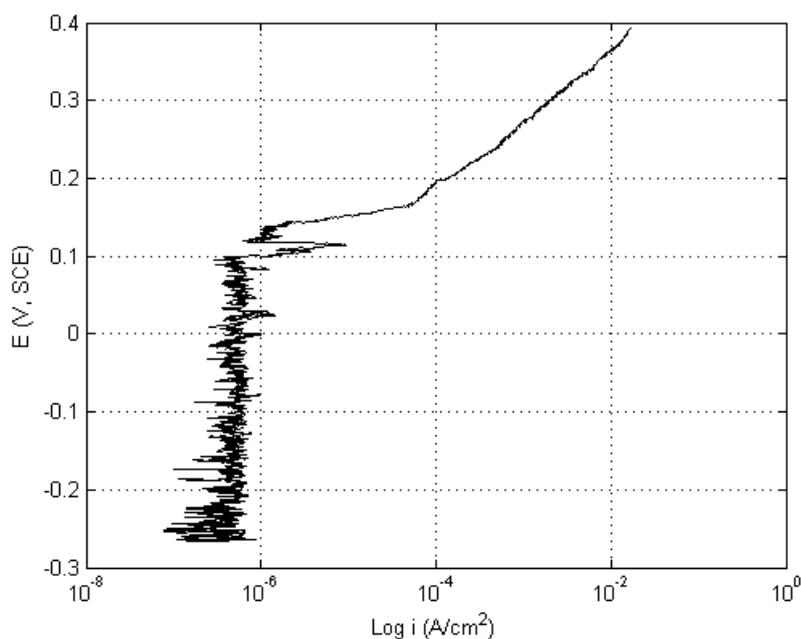


Figura 6.5 - Curva anodica del provino 2B-04 rilevata nella ZTA.

Si noti come il provino presenti un potenziale di *pitting* molto basso, di poco superiore al provino solo saldato.

2B-05

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), la scordonatura (SC) e la lucidatura meccanica (L). Questo ciclo tecnologico è spesso usato nell'industria farmaceutica per ripristinare la resistenza alla corrosione di parti a contatto con i prodotti, poiché rende la superficie omogenea e igienicamente adatta allo scopo. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

2B-05 (S SC L)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.117	0.512
ZTA	-0,147	0,505

Tabella 6.5 - Potenziali caratteristici del provino 2B-05 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

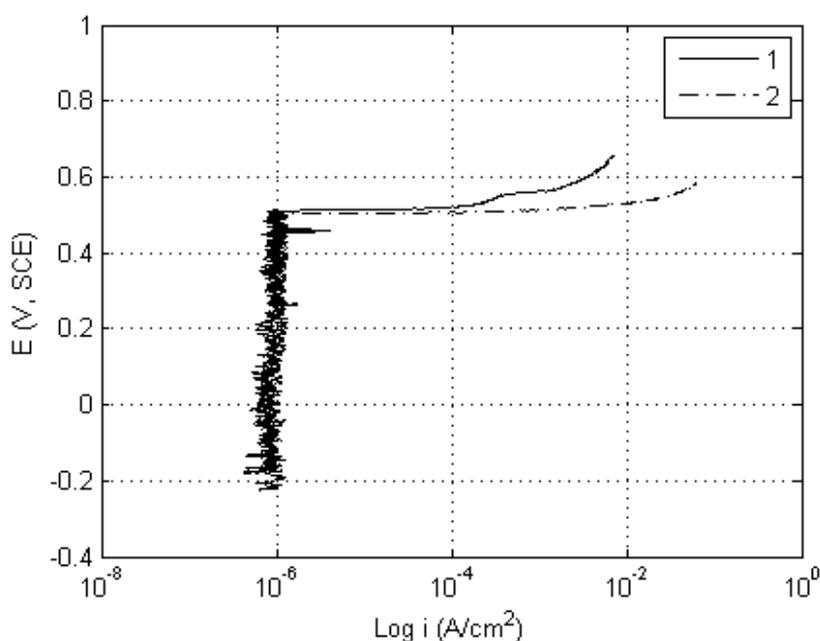


Figura 6.6 - Curva anodica del provino 2B-05 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Tramite questo ciclo è possibile ottenere un elevato potenziale di *pitting* e una scarsa differenza fra il comportamento del metallo base e la ZTA.

2B-06

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), la scordonatura (SC), la lucidatura meccanica (L) e la brillantatura (B). Ciclo tecnologico simile al precedente ma con la brillantatura per incrementarne la resistenza alla corrosione. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

2B-06 BIS (S SC L B)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.130	0.589
ZTA	-0.186	0.620

Tabella 6.6 - Potenziali caratteristici del provino 2B-06 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

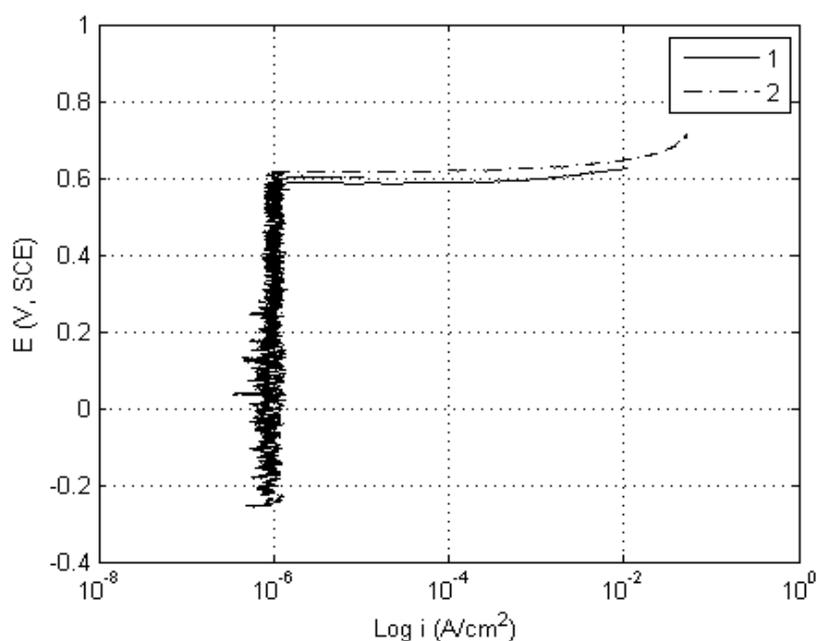


Figura 6.7 - Curva anodica del provino 2B-06 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Sorprendentemente questa particolare finitura offre un potenziale di *pitting* sia del metallo base che della ZTA molto superiore ai test precedenti. Quindi la brillantatura è ampiamente giustificata per parti a contatto con ambienti molto aggressivi.

2B-07

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), la scordonatura (SC), la lucidatura meccanica (L), l'elettrolucidatura (E) e la passivazione (P). Questo ciclo tecnologico è spesso usato per conferire la massima resistenza alla corrosione per le parti a contatto con ambienti molto aggressivi. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

2B-07 (S SC L E P)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.139	0.593
ZTA	-0.238	0.526

Tabella 6.7 - Potenziali caratteristici del provino 2B-07 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

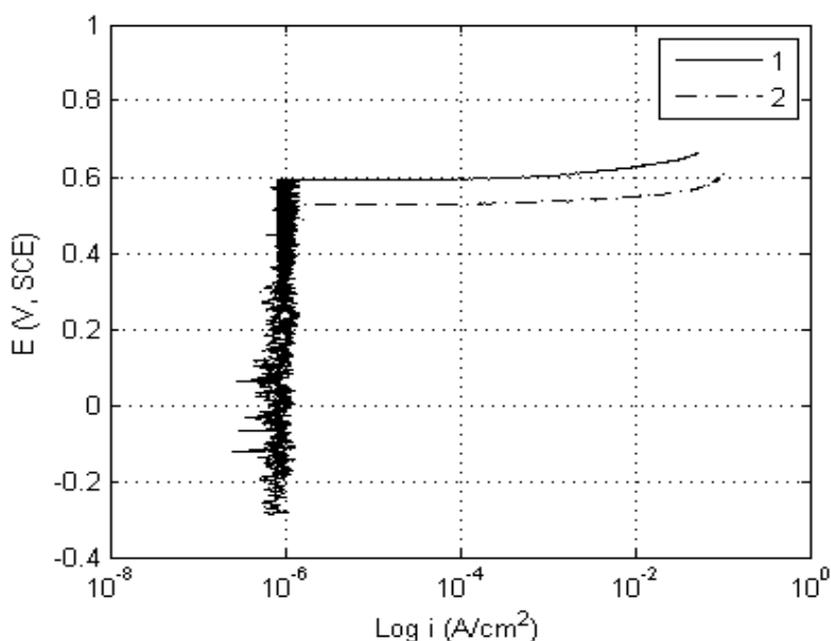


Figura 6.8 - Curva anodica del provino 2B-07 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

La resistenza al *pitting* è eccellente grazie all'elettrolucidatura, anche se rimane circa 0.1 V di differenza fra metallo base e ZTA. Il risultato resta superiore al 2B-05 ma inferiore a quello ottenuto con la brillantatura del provino 2B-06.

6.1.2 Serie I

Questa serie è stata ricavata da un laminato di 8 mm con finitura iniziale I, ovvero laminato a caldo, trattato termicamente e decapato. All'occhio appare contraddistinto da una finitura che ricorda quella satinata. Ogni provino ha subito una saldatura TIG e le tipiche lavorazioni tecnologiche di ripristino del film passivo, che contraddistinguiamo con le seguenti lettere:

- S = saldatura
- D = decapaggio
- P = passivazione
- SC = scordonatura
- L = lucidatura meccanica
- E = elettrolucidatura

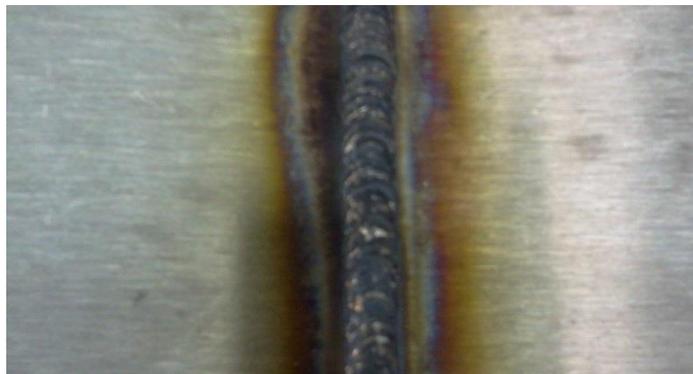


Figura 6.9 - Saldatura TIG su provino della serie I.

I-01

Questo provino ha subito soltanto la saldatura TIG (S), quindi il test è stato effettuato sulla ZTA ancora ricoperta dagli ossidi della *heat tinted zone*, come per il provino 2B-01. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

I-01 (S)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.143	0.143
ZTA	-0.355	-0.215

Tabella 6.8 - Potenziali caratteristici del provino I-01 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

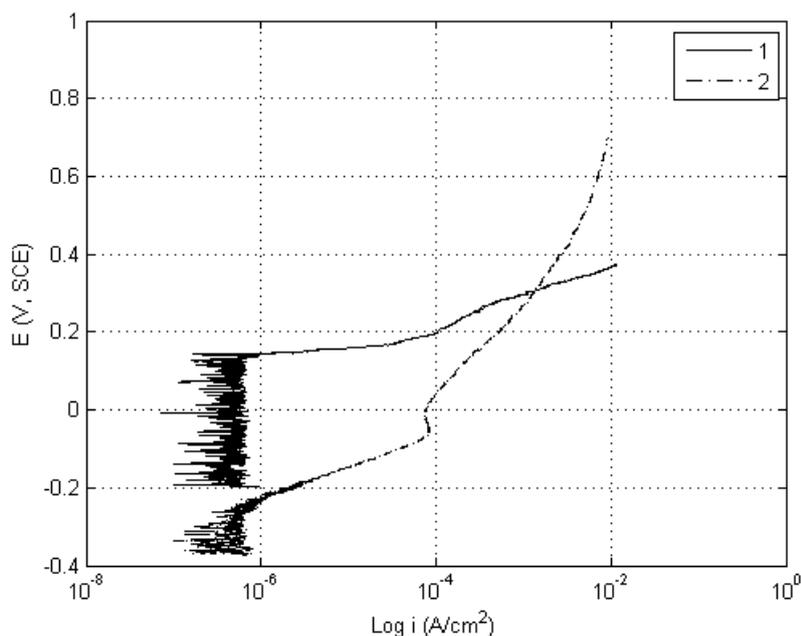


Figura 6.10 - Curva anodica del provino I-01 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Si noti come il metallo base resista notevolmente di più alla corrosione, anche se il con potenziale di *pitting* basso rispetto ai valori della serie precedente. Esito dovuto alla scarsa finitura superficiale di partenza. Mentre la ZTA è esposta ad attacchi anche in ambienti poco aggressivi per via del suo ossido non protettivo.

I-03

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), il decapaggio (D) e la passivazione (P). Stesso ciclo del campione 2B-03 ma con finiture di laminazione iniziali diverse. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

I-03 (S D P)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.181	0.443
ZTA	-0.243	0.539

Tabella 6.9 - Potenziali caratteristici del provino I-03 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

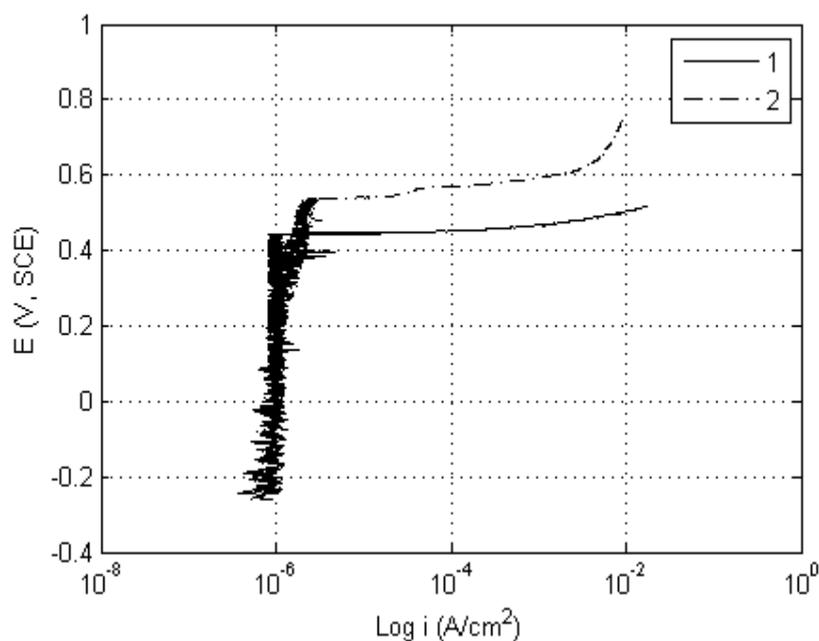


Figura 6.11 - Curva anodica del provino I-03 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Si noti come sia il metallo base sia la ZTA siano ben passivati e resistenti alla corrosione. Il ciclo tecnologico in questione permette alla ZTA di avere un potenziale di *pitting* maggiore del metallo base, analogamente a quanto accaduto nel provino 2B-03.

I-05

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), la scordonatura (SC) e la lucidatura meccanica (L). Stesso ciclo effettuato per il provino 2B-05. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

I-05 (S SC L)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.194	0.573
ZTA	-0.223	0.532

Tabella 6.10 - Potenziali caratteristici del provino I-05 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

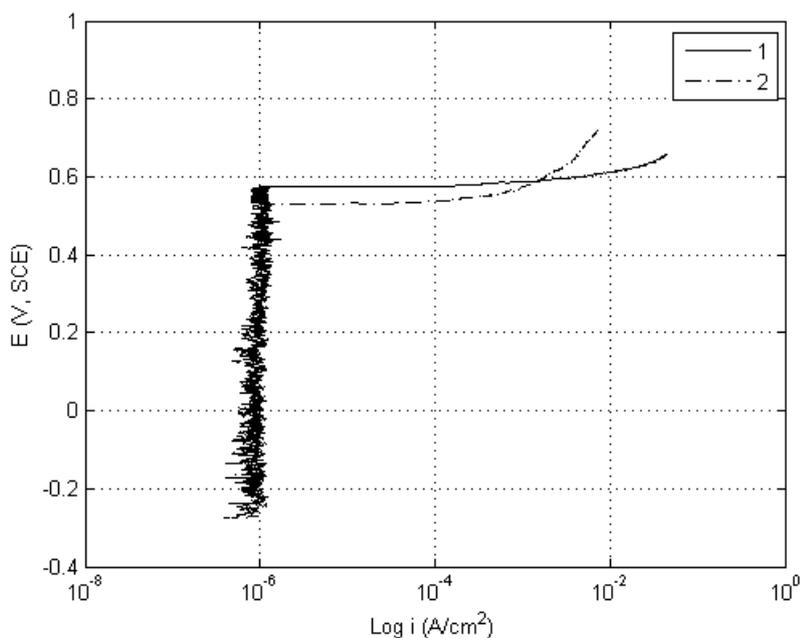


Figura 6.12 - Curva anodica del provino I-05 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Analogamente al campione 2B-05, questo ciclo permette di ottenere un elevato potenziale di *pitting* e una scarsa differenza fra il comportamento del metallo base e la ZTA.

I-07

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), la scordonatura (SC), la lucidatura meccanica (L), l'elettrolucidatura (E) e la passivazione (P). Ottimo ciclo per le parti a contatto con il prodotto come il provino 2B-07. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

I-07 (S S C L E P)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.116	0.508
ZTA	-0.143	0.434

Tabella 6.11 - Potenziali caratteristici del provino I-07 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

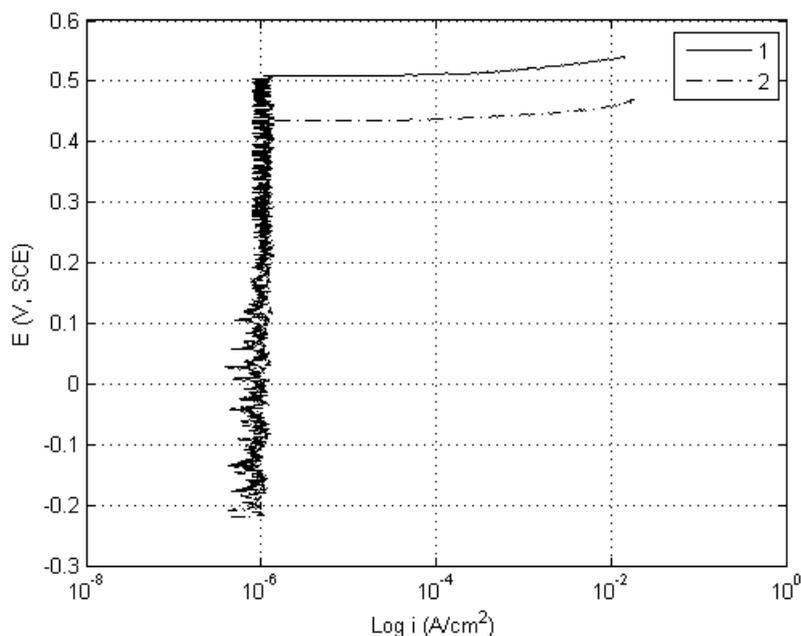


Figura 6.13 - Curva anodica del provino I-07 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

La resistenza al *pitting* è ottima grazie all'elettrolucidatura, anche se rimane circa 0.07 V di differenza fra metallo base e ZTA. Valori comunque più bassi rispetto al campione 2B-07.

6.1.3 Serie BA

Questa serie è stata ricavata da un laminato di 2 mm con finitura iniziale BA, ovvero laminato a freddo e trattato termicamente in atmosfera inerte. All'occhio appare contraddistinto da una finitura molto lucida, quasi a specchio. Ogni provino ha subito una saldatura TIG e le tipiche lavorazioni tecnologiche di ripristino del film passivo, che contraddistinguiamo con le seguenti lettere:

- S = saldatura
- DL = decapaggio locale
- D = decapaggio
- P = passivazione

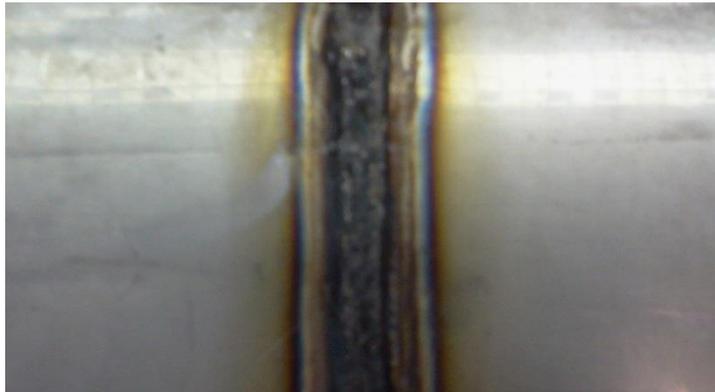


Figura 6.14 - Saldatura TIG su provino della serie I.

Per questa serie sono stati effettuati test solo su tre distinti provini, per via della già alta finitura superficiale di partenza. Si è invece approfondito lo studio sull'interessante tecnica di decapaggio locale, ovvero con pennello e pasta senza immersione in vasca.

BA-01

Questo provino ha subito soltanto la saldatura TIG (S), quindi il test è stato effettuato sulla ZTA ancora ricoperta dagli ossidi della *heat tinted zone*. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

BA-01 (S)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.216	0.519
ZTA	-0.295	-0.052

Tabella 6.12 - Potenziali caratteristici del provino BA-01 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

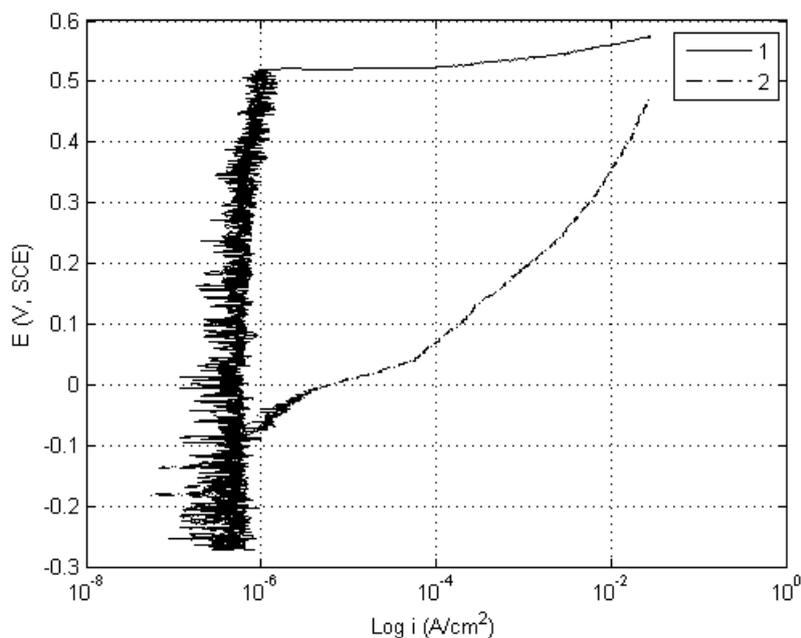


Figura 6.15 - Curva anodica del provino BA-01 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Si noti come il metallo base, avendo già un'ottima finitura di partenza, resista molto bene alla corrosione. Mentre, come per gli altri provini solo saldati, la ZTA ha un valore molto basso di potenziale di *pitting*.

BA-02

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S) e il decapaggio locale del cordone (DL) con pennello e pasta decapante. Questo ciclo tecnologico è molto interessante per le sue applicazioni industriali, poiché permette di risparmiare tempo e inutili spese, rispetto all'immersione in vasca. Tuttavia poiché agisce solo sul cordone e sulla ZTA, la finitura di laminazione del manufatto deve già essere il più elevata possibile. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica solo della zona termicamente alterata (ZTA).

BA-02 (S DL)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
ZTA	-0.196	0.492

Tabella 6.13 - Potenziali caratteristici del provino BA-02 rilevati nella ZTA.

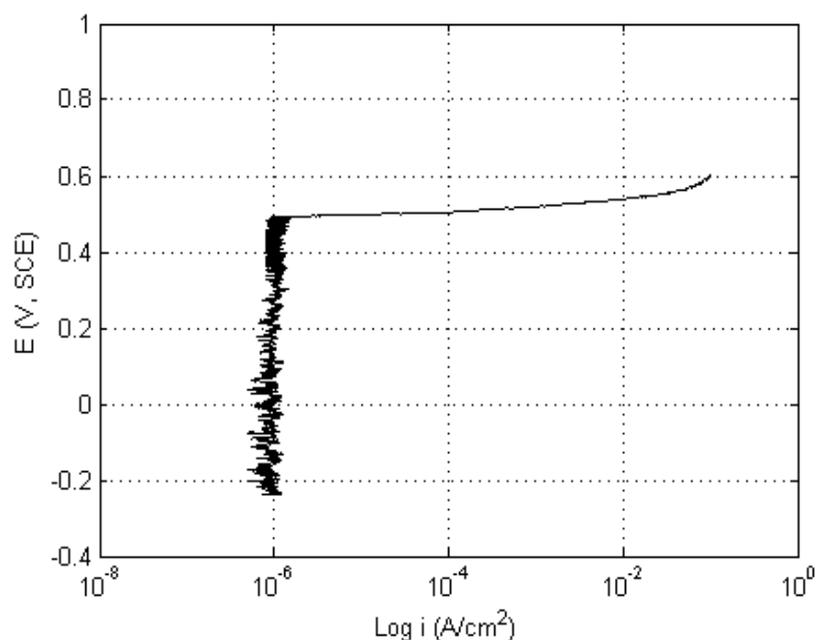


Figura 6.16 - Curva anodica del provino BA-02 rilevata nella ZTA.

Questo tipo di decapaggio offre ottimi risultati, infatti il potenziale di *pitting* è paragonabile con quello del decapaggio per immersione in vasca.

BA-03

Questo provino ha subito la saldatura TIG (S), il decapaggio (D) e la passivazione (P). Questo ciclo tecnologico è lo stesso usato per il provino 2B-03 e I-03. Vengono qui di seguito riportati i potenziali caratteristici e la curva di polarizzazione anodica in scala semilogaritmica del metallo base (MB) e della zona termicamente alterata (ZTA).

BA-03 (S D P)	E_{ocv} (V, SCE)	E_{pit} (V, SCE)
MB	-0.030	0.433
ZTA	-0.147	0.556

Tabella 6.14 - Potenziali caratteristici del provino BA-03 rilevati nel metallo base e nella ZTA.

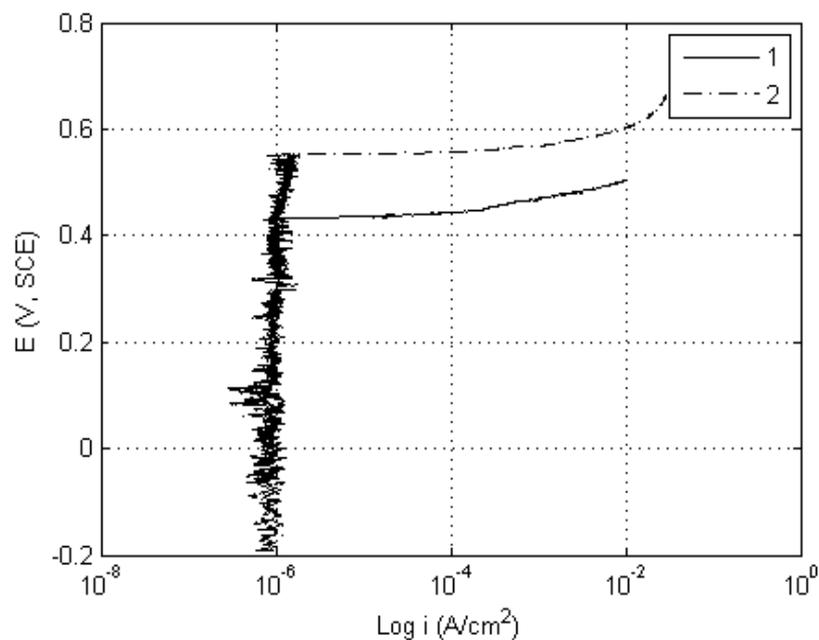


Figura 6.17 - Curva anodica del provino BA-03 rilevata nel metallo base (1) e nella ZTA (2).

Come per i rispettivi campioni delle altre due serie, il metallo base e la ZTA sono ben passivati, e la ZTA ha un potenziale di *pitting* maggiore del metallo base che ha ricevuto lo stesso trattamento.

6.1.4 Analisi e confronto dei risultati

I potenziali di corrosione libera (E_{OCV}) e di *pitting* (E_{pit}) rilevati nel metallo base di tutti i campioni della serie 2B sono rappresentati tramite un istogramma in Figura 6.18.

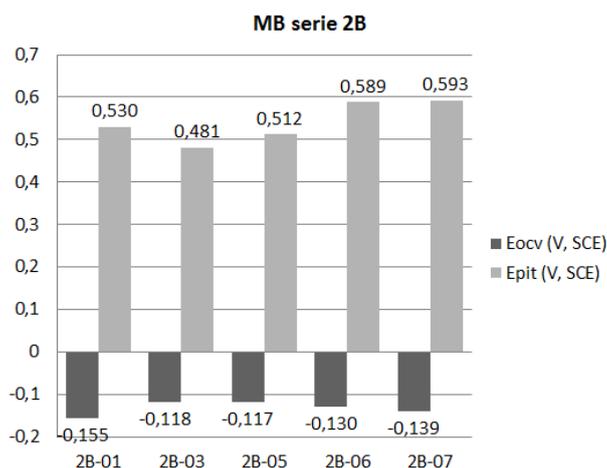


Figura 6.18 - Potenziali di corrosione libera e di *pitting* rilevati nel metallo base della serie 2B.

Si noti come gli E_{OCV} sono tutti molto simili, e ciò è dovuto alle buone condizioni della superficie dei provini a contatto con la stessa soluzione salina. Invece gli E_{pit} variano in base ai cicli tecnologici. L' E_{pit} del campione 2B-01 mostra come la finitura iniziale di acciaieria offra già un'ottima resistenza al *pitting*, che peggiora di poco in seguito all'attacco chimico dovuto alla passivazione (2B-03). Al contrario, si osservano resistenze maggiori in seguito alle successive operazioni di lucidatura meccanica (2B-05), brillantatura (2B-06) e elettrolucidatura (2B-07).

In Figura 6.19 è rappresentato, sempre per la serie 2B, il confronto fra i potenziali della ZTA. In questo grafico si osserva una più alta variabilità dell' E_{OCV} dovuta alla grande disomogeneità della superficie della *heat tinted zone*. Inoltre è evidente come il campione appena saldato (2B-01) e appena scordonato (2B-04) abbiano una scarsa resistenza alla corrosione, ovvero E_{pit} basso, data dalla bassa qualità della finitura della zona vicino alla saldatura. Mentre i campioni che hanno subito le lavorazioni più elaborate presentano un'ottima resistenza, ovvero E_{pit} alto. Si osservi come dal semplice decapaggio (2B-02) al decapaggio con passivazione (2B-03) E_{pit} aumenti

considerevolmente. Il potenziale di innesco del *pitting* della serie 2B-06 (lucidatura con brillantatura) aumenta di quasi 100 mV rispetto alla serie 2B-07 (elettrolucidatura) (0.620 V/SCE vs 0.526 V/SCE).

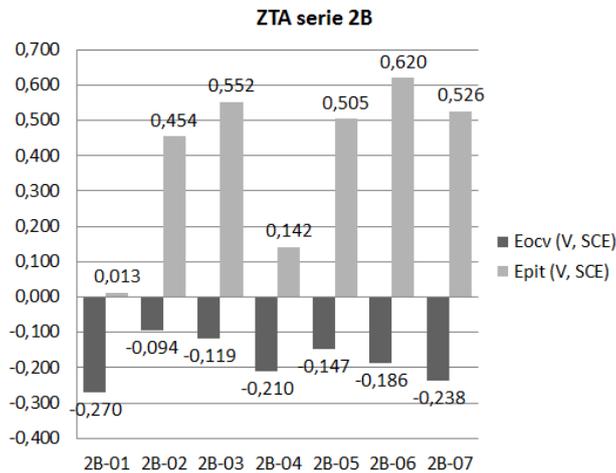


Figura 6.19 - Potenziali di corrosione libera e di *pitting* rilevati nella ZTA della serie 2B.

La Figura 6.20 mostra i potenziali rilevati nel metallo base dei campioni della serie I.

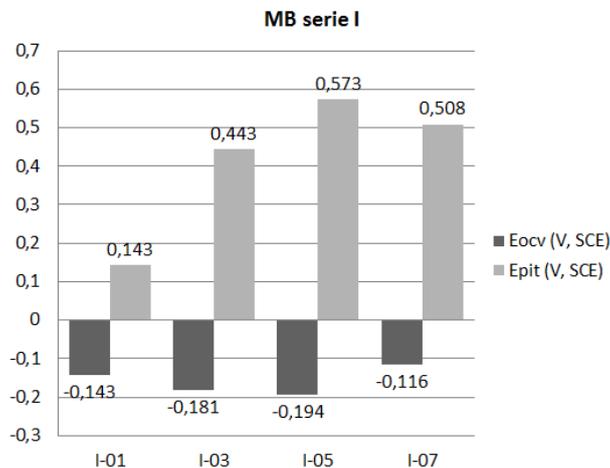


Figura 6.20 - Potenziali di corrosione libera e di *pitting* rilevati nel metallo base della serie I.

Come nella serie precedente i valori di E_{OCV} sono tutti molto simili. Mentre si osserva come la grossolana finitura d'acciaieria (I-01) abbia un potenziale di *pitting* nettamente inferiore rispetto a quello ottenuto con gli altri cicli tecnologici.

La Figura 6.21 mostra i potenziali dei provini della serie I rilevati nella ZTA.

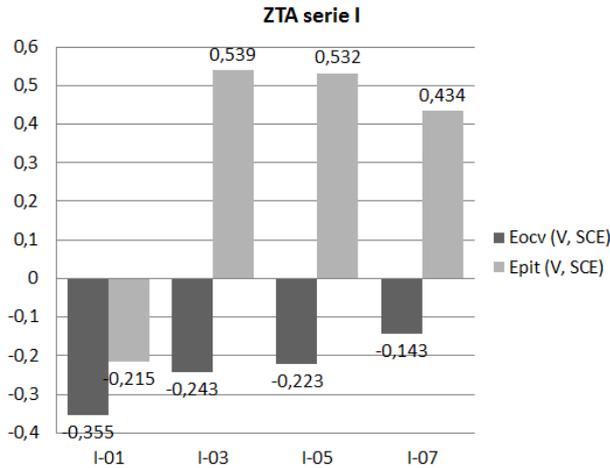


Figura 6.21 - Potenziali di corrosione libera e di *pitting* rilevati nella ZTA della serie I.

Per i valori di E_{OCV} valgono le stesse considerazioni della serie 2B. Il campione appena saldato (I-01) presenta valori molto bassi di E_{pit} , sempre a causa della sua bassa finitura di laminazione, aggravata dalla *heat tinted zone*. Mentre il provino decapato e passivato (I-03) e lucidato (I-05) presentano valori molto alti di E_{pit} , il provino elettrolucidato (I-07) fornisce un valore di E_{pit} mediocre, risultato in contrasto con le aspettative.

La Figura 6.22 mostra i potenziali rilevati nel metallo base dei campioni della serie BA.

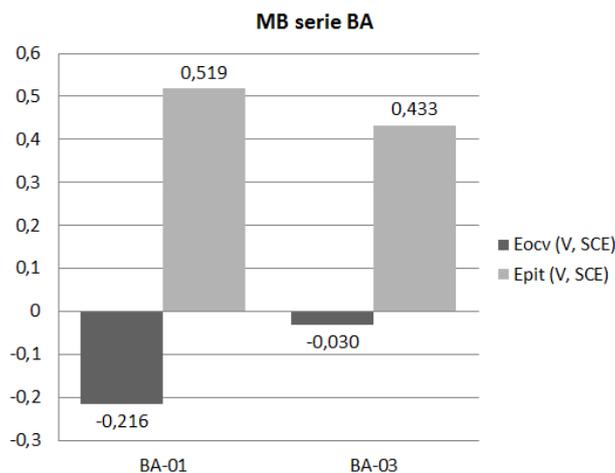


Figura 6.22 - Potenziali di corrosione libera e di *pitting* rilevati nel metallo base della serie BA.

C'è una grande differenza fra E_{OCV} nei due provini esaminati, probabilmente data da una condizione superficiale disomogenea. Per quanto riguarda l' E_{pit} la finitura base di acciaieria (BA-01) offre un ottimo risultato, addirittura maggiore di quello ottenuto dopo decapaggio e passivazione (BA-03).

In Figura 6.23 sono mostrati i potenziali rilevati nella ZTA dei campioni della serie BA.

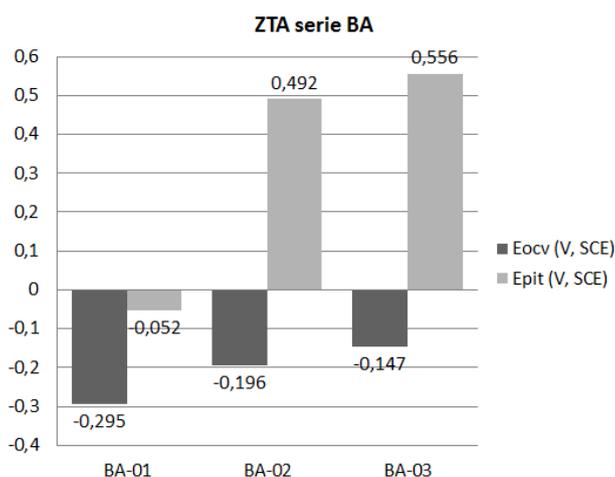


Figura 6.23 - Potenziali di corrosione libera e di *pitting* rilevati nella ZTA della serie BA.

Interessante notare come l' E_{pit} del BA-01 sia molto basso, per via della zona alterata termicamente, mentre quello del provino con cordone decapato localmente (BA-02) raggiunge quasi il valore di quello decapato e passivato per immersione (BA-03).

Ora approfondiamo l'analisi sui valori del potenziale di *pitting*, iniziando dal confronto trasversale dei provini solo saldati delle tre serie, come mostrato in Figura 6.24. La resistenza al *pitting* della finitura d'acciaieria viene analizzata tramite il confronto fra i valori rilevati nel metallo base. Il campione laminato a freddo, trattato termicamente, decapato e laminato *skin-pass* (2B-01) e quello laminato a freddo e trattato termicamente in atmosfera inerte (BA-01) offrono un'ottima resistenza. Mentre quello laminato a caldo, trattato termicamente e decapato (I-01) ha un valore di E_{pit} molto basso. Le stesse considerazioni si possono fare per i valori rilevati nella ZTA, anche se la differenza si riduce notevolmente.

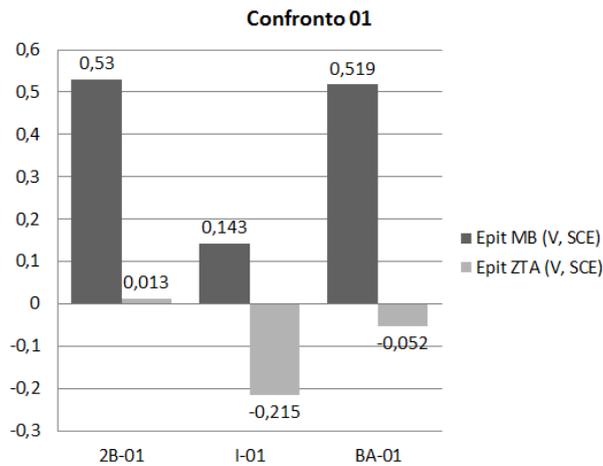


Figura 6.24 – Confronto fra i potenziali di *pitting* rilevati nel metallo base e nella ZTA dei provini solo saldati delle serie 2B, I e BA.

La Figura 6.25 presenta lo stesso confronto trasversale ma per il ciclo tecnologico di saldatura, decapaggio e passivazione.

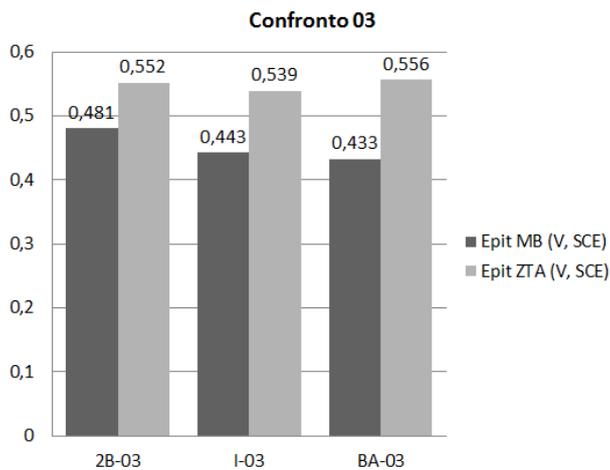


Figura 6.25 - Confronto fra i potenziali di *pitting* rilevati nel metallo base e nella ZTA dei provini saldati, decapati e passivati delle serie 2B, I e BA.

Per tutte e tre le serie l' E_{pit} rilevato nel metallo base è inferiore a quello rilevato nella ZTA. Quindi la modifica della microstruttura della ZTA, ovvero l'ingrossamento dei grani, in seguito al surriscaldamento tramite saldatura, comporta una migliore resistenza al *pitting* dello stesso metallo base. Infatti avere meno bordi di grano nella stessa

superficie diminuisce la probabilità di innesco di *pitting* intergranulare. Infine i valori trovati sono comunque molto elevati e comparabili con gli altri cicli tecnologici.

La Figura 6.26 presenta il confronto trasversale per il ciclo tecnologico di saldatura, scordonatura e lucidatura meccanica per le serie 2B e I.

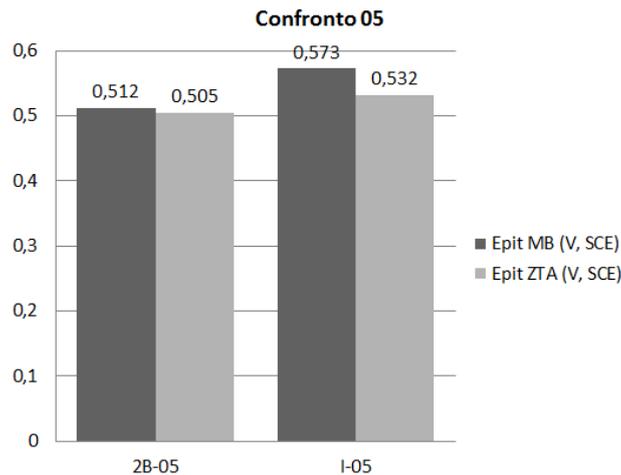


Figura 6.26 - Confronto fra i potenziali di *pitting* rilevati nel metallo base e nella ZTA dei provini saldati, scordonati e lucidati meccanicamente delle serie 2B e I.

Il metallo base in questo caso resiste sempre leggermente di più della ZTA, anche se i valori sono molto simili e molto elevati. Inoltre la differente finitura di partenza sembra che non influisca molto sul risultato. Quindi si può affermare che le lavorazioni meccaniche tendano a conferire un'omogenea resistenza al *pitting* in tutte le zone del manufatto indipendentemente dai processi che ha subito precedentemente.

In Figura 6.27 è presentato il confronto trasversale per il ciclo tecnologico di saldatura, scordonatura, lucidatura meccanica ed elettrolucidatura per le serie 2B e I. Questo ciclo comporta un aumento della resistenza al *pitting* per la serie 2B mentre una diminuzione per la I rispetto alla semplice lucidatura meccanica. Evidentemente l'elettrolucidatura porta in evidenza il differente processo di laminazione e quindi la scarsa resistenza del campione della serie I. Tuttavia presenta ancora valori molto elevati e in grado di sopportare ambienti fortemente aggressivi.

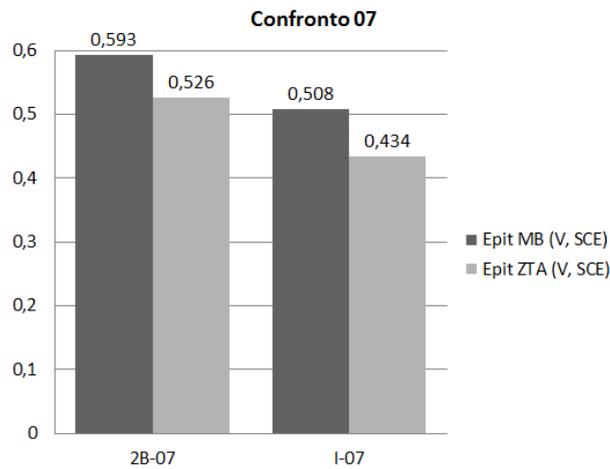


Figura 6.27 - Confronto fra i potenziali di *pitting* rilevati nel metallo base e nella ZTA dei provini saldati, scordonati, lucidati meccanicamente ed elettrolucidati delle serie 2B e I.

6.2 Risultati analisi metallografiche

In questa parte si è analizzato e confrontato la struttura metallografica della ZTA dei campioni della serie 2B e I, in seguito all'attacco metallografico descritto nel capitolo precedente.

In Figura 6.28 si osserva un leggero ingrossamento dei grani nella serie I per confronto con la serie 2B. Infatti la serie I, essendo stata laminata a caldo e avendo uno spessore doppio rispetto al provino della serie 2B, ha subito un tempo di raffreddamento post-saldatura più lungo con il conseguente ingrossamento del grano.

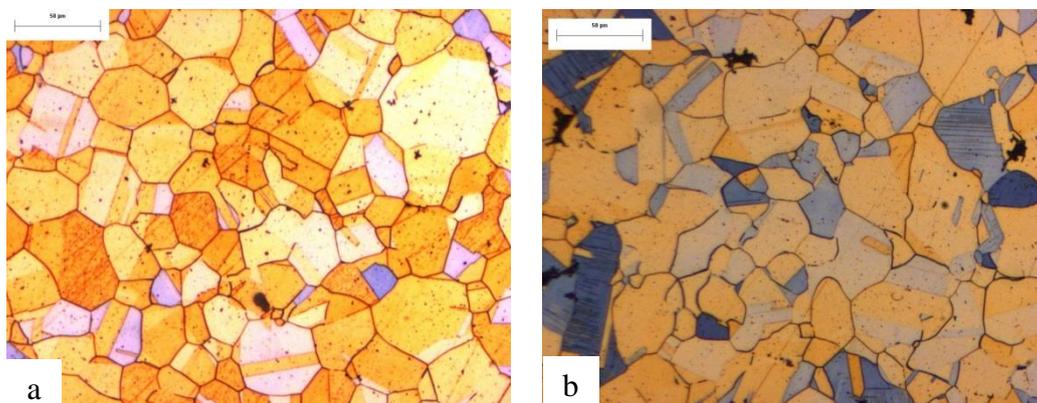


Figura 6.28 - Micrografie (20x) dei campioni della serie 2B (a) e I (b).

In entrambi i provini, ma maggiormente nell'I, si nota la formazione di martensite (vedi Figura 6.29) che solitamente è dovuta a un raffreddamento a temperature molto basse o a un'estesa deformazione plastica. La formazione di martensite da deformazione plastica (con struttura cristallina tetragonale a corpo centrato) è anche dimostrata dalla presenza di un leggero magnetismo della ZTA.

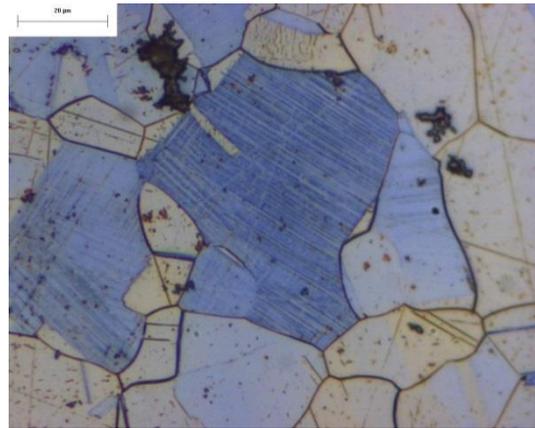


Figura 6.29 - Micrografia (50x), campione della serie I: martensite da deformazione.

In entrambi i casi, vedi Figura 6.30, anche se si è utilizzato un acciaio *low carbon*, si verifica un ingrossamento dei bordi dei grani, che potrebbe essere dovuto alla precipitazione dei carburi di cromo e alla conseguente sensibilizzazione del metallo. Per verificare questa affermazione sono state effettuate analisi al SEM-EDS dei bordi, che verranno illustrate nel Paragrafo 6.3.

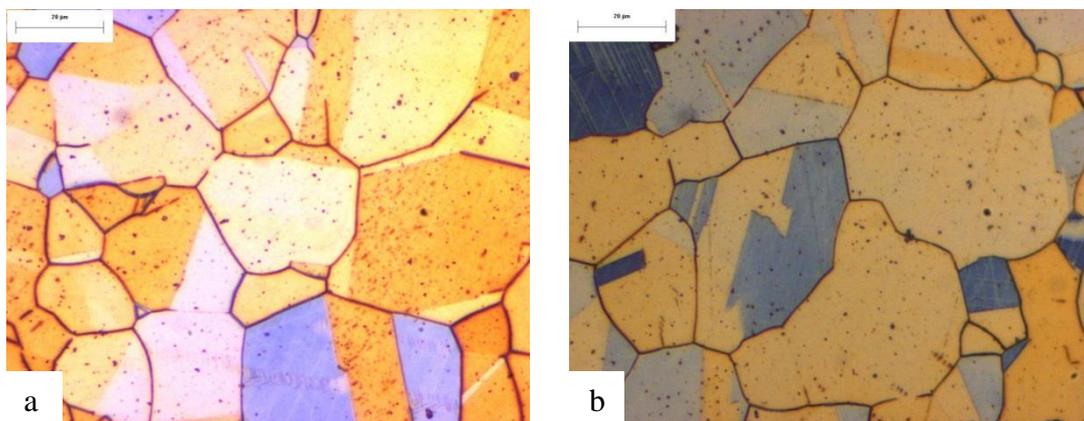


Figura 6.30 - Micrografie (50x) dei bordi dei grani dei campioni della serie 2B (a) e I (b).

Infine si verifica anche la presenza di una certa quantità di geminati in entrambi i provini, come illustrato in Figura 6.31. Lo sviluppo di geminati termici tipico della matrice austenitica (con struttura cristallina cubica a facce centrate), si verifica durante la ricristallizzazione a seguito di deformazione plastica (es. laminazione) e riscaldamento (es. solubilizzazione, laminazione a caldo),

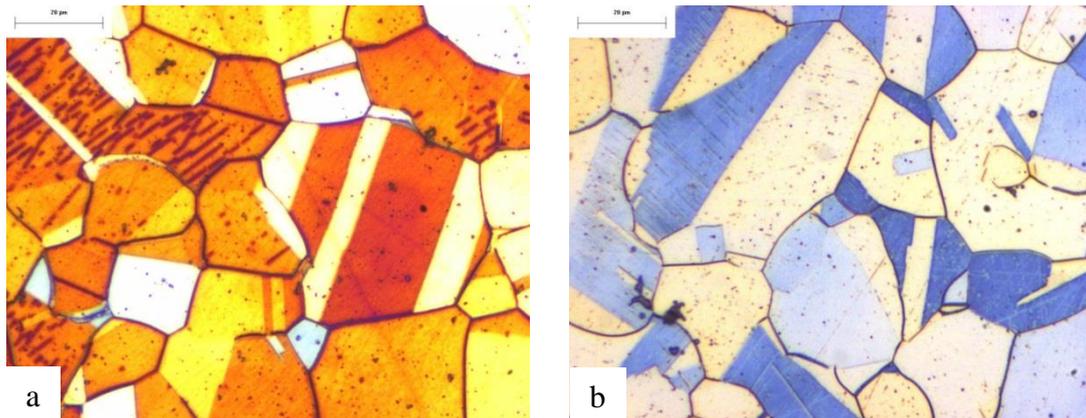


Figura 6.31 - Micrografie (50x) dei geminati dei campioni della serie 2B (a) e I (b).

6.3 Analisi risultati SEM

La microstruttura, dopo l'attacco metallografico, della ZTA dei provini delle serie 2B e I è stata osservata anche al microscopio a scansione elettronica (SEM). Il maggiore ingrossamento dei grani del campione serie I rispetto alla 2B è mostrato in Figura 6.32.

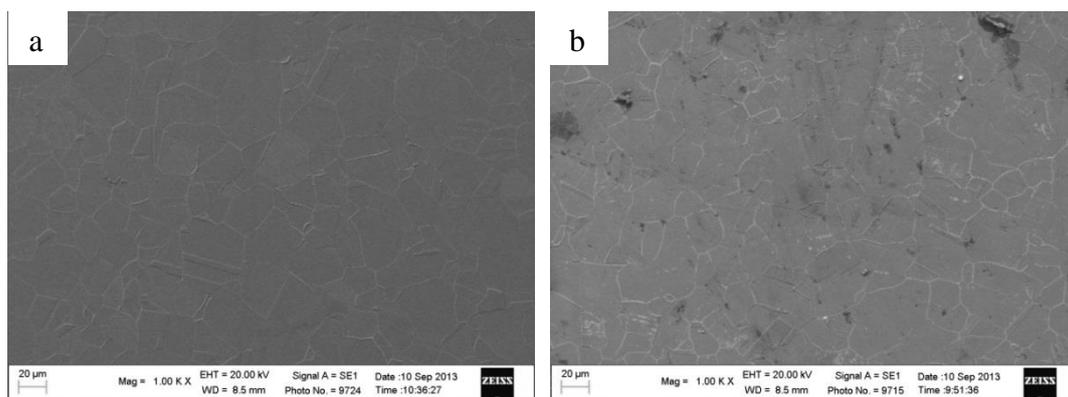


Figura 6.32 - Micrografie SEM dei campioni della serie 2B (a) e I (b).

In Figura 6.33 viene anche confermata la presenza di martensite da deformazione nel campione della serie I, che mostra la tipica morfologia aghiforme all'interno dei grani.

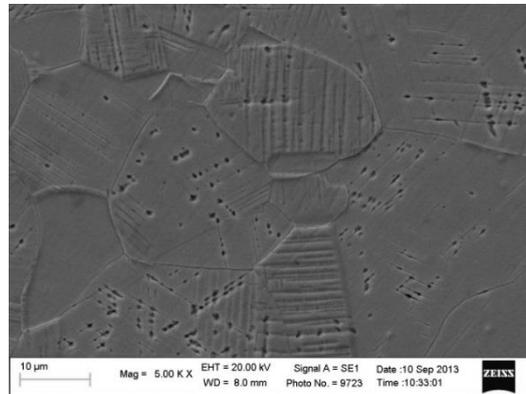


Figura 6.33 - Micrografia SEM (elettroni secondari) della formazione di martensite nel campione della serie I.

Le micrografie riportate in Figura 6.34 confermano la presenza di geminati termici in entrambi i campioni.

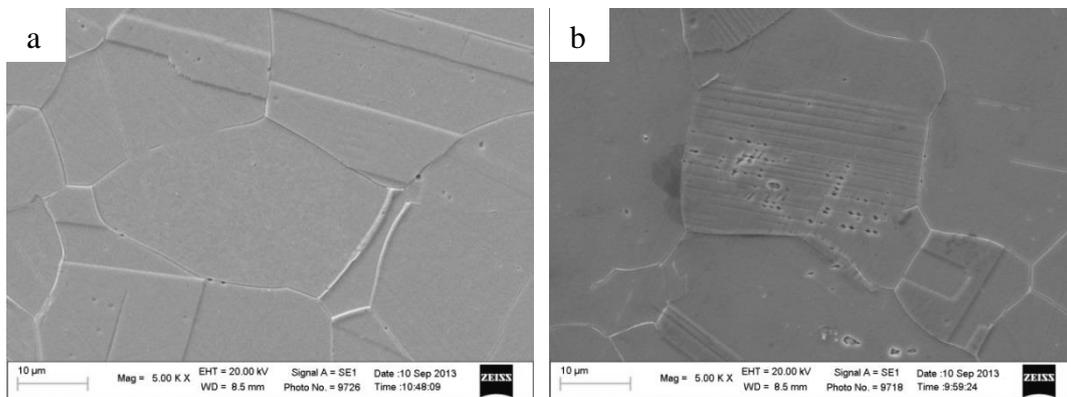
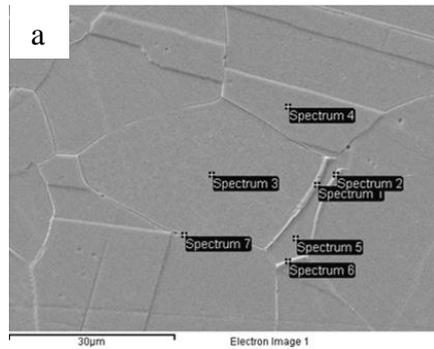


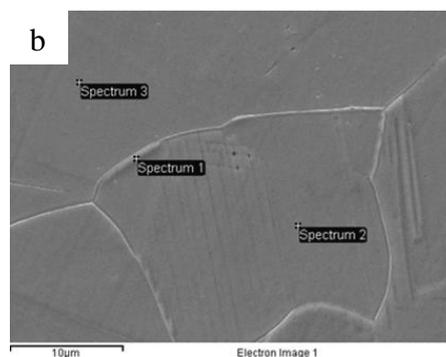
Figura 6.34 - Micrografie SEM dei geminati dei campioni della serie 2B (a) e I (b).

Dall'analisi al microscopio ottico riportata nel Paragrafo 6.2 i bordi dei grano risultano ingrossati. Per valutare l'eventuale presenza di bordi sensibilizzati si è effettuata un'analisi EDS di entrambi i provini. Dal confronto fra le analisi EDS effettuate nel bordo e nel cuore dei grani, riportati in Figura 6.35, non si osservano variazioni nella quantità di cromo, indicativa della precipitazione di carburi di cromo nei bordi, e

dunque non si osserva il fenomeno della sensibilizzazione in modo evidente. L'effetto morfologico di ingrossamento del bordo grano osservato otticamente potrebbe quindi essere dovuto all'attacco chimico, accentuato in questa zona estremamente reattiva.



Elemento	C		O		Si		S		Cr		Fe		Ni	
	% Peso	% Atom.												
Sp. 1	3.08	7.94	4.32	12.39	0.52	0.84	2.86	4.10	16.17	14.27	61.73	50.72	10.45	8.17
Sp. 2	1.33	5.44	3.32	10.18	0.48	0.83	1.61	2.47	16.45	15.53	60.87	53.52	9.62	8.05
Sp. 3	1.87	7.23	5.13	14.85	0.41	0.68	2.03	2.94	15.38	13.71	58.60	48.61	10.56	8.33
Sp. 4	1.20	4.78	3.70	11.07	0.55	0.93	2.34	3.50	16.74	15.41	63.43	54.37	9.83	8.01
Sp. 5	1.24	4.84	4.43	13.00	0.56	0.94	2.68	3.93	16.39	14.82	62.38	52.50	10.29	8.24
Sp. 6	2.18	8.16	5.09	14.30	0.48	0.77	3.12	4.38	16.39	14.18	60.53	48.75	10.39	7.96
Sp. 7	1.92	7.26	4.82	13.70	0.72	1.16	3.27	4.63	16.46	14.38	61.05	49.68	10.01	7.75



Elemento	C		O		Si		S		Cr		Fe		Ni	
	% Peso	% Atom.												
Sp. 1	1.34	5.52	4.42	12.98	0.48	0.80	2.51	3.68	15.90	14.36	63.60	52.67	10.38	8.30
Sp. 2	1.16	4.50	4.83	14.10	0.30	0.68	2.97	4.33	16.41	14.75	62.93	52.67	10.00	7.96
Sp. 3	1.46	5.62	5.00	14.41	0.42	0.68	3.06	4.40	15.98	17.16	62.20	51.41	10.20	8.01

Figura 6.35 – Confronto fra le microanalisi EDS effettuate nel bordo e nel cuore dei grani dei provini della serie 2B (a) e I (b).

Capitolo 7 : CONCLUSIONI

Lo scopo di questa tesi è stato lo studio del comportamento a corrosione per *pitting* dell'acciaio inox AISI 316L saldato e sottoposto a differenti cicli di laminazione e di ripristino del film passivo.

L'analisi delle curve di polarizzazione anodica ottenute tramite i test elettrochimici ha evidenziato un differente comportamento della zona termicamente alterata (formatasi in seguito al riscaldamento avvenuto durante il processo di saldatura) rispetto al metallo base. Si è potuto inoltre valutare quantitativamente la variazione del valore del potenziale di *pitting* (E_{pit}), e quindi di rottura del film passivo, in seguito a ogni lavorazione. Si è osservato quanto segue:

- I. il provino che ha subito la scordonatura ha mostrato bassi valori di E_{pit} , comparabili col provino appena saldato e ancora ricoperto da ossidi;
- II. il campione sottoposto a un semplice decapaggio locale o per con passivazione naturale ha mostrato valori di E_{pit} molto inferiori a quello con passivazione artificiale;
- III. il provino lucidato meccanicamente e quello elettrolucidato hanno riportato valori di E_{pit} molto elevati e molto simili;
- IV. il campione che ha ricevuto la brillantatura ha ottenuto un eccellente E_{pit} , più elevato di tutti i precedenti.

Si riassumono in Tabella 7.1 i valori del potenziale d'innescio di *pitting* rilevati nella zona termicamente alterata dei provini delle tre serie in ordine decrescente. L'ordine dei risultati rimane circa lo stesso per tutte le serie, tranne che per la lucidatura meccanica che nella serie I non comporta valori così elevati di E_{pit} come nella 2B. Inoltre la brillantatura può essere classificata come il processo tecnologico che conferisce la migliore resistenza al *pitting*.

Serie 2B (Lam. Freddo, Fin. 2B, S = 4 mm)			
No.	Codice	Lavorazioni	Epit ZTA (V, SCE)
1	2B-06	S SC L B	0.620
2	2B-03	S D P	0.552
3	2B-07	S SC L E P	0.526
4	2B-05	S SC L	0.505
5	2B-02	S D	0.454
6	2B-04	S SC	0.142
7	2B-01	S	0.013
Serie I (Lam. Caldo, Fin. I, S = 8 mm)			
No.	Codice	Lavorazioni	Epit ZTA (V, SCE)
1	I-03	S D P	0.539
2	I-05	S SC L	0.532
3	I-07	S SC L E P	0.434
4	I-01	S	-0.215
Serie BA (Lam. Freddo, Fin. BA, S = 2 mm)			
No.	Codice	Lavorazioni	Epit ZTA (V, SCE)
1	BA-03	S D P	0.556
2	BA-02	S DL	0.492
3	BA-01	S	-0.052

Legenda

S = Saldatura DL = Decapaggio Locale SC = Scordonatura B = Brillantatura
D = Decapaggio P = Passivazione L = Lucidatura meccanica E = Elettrolucidatura

Tabella 7.1 – Valori del potenziale di *pitting* della ZTA dei provini delle tre serie in ordine decrescente.

Un'ulteriore riflessione si può fare sulla differente laminazione di acciaieria: le serie di provini laminati a freddo (2B e BA) presentano valori di E_{pit} tendenzialmente più elevato rispetto alla serie laminata a caldo (I). Infatti dall'analisi metallografica si evince chiaramente che le prime serie (2B e BA) presentano un minor ingrossamento del grano, mentre la seconda (serie I) mostra la presenza di martensite, struttura che conferisce un'inferiore resistenza al *pitting* rispetto all'austenite.

In tutte le serie però l'analisi SEM-EDS non ha riscontrato alcun fenomeno di sensibilizzazione, ma solo un ispessimento del grano, sintomo di un eccellente materiale *Low Carbon* e soprattutto di un'ottima operazione di saldatura effettuata dall'azienda che ha prodotto i provini.

In conclusione per quanto riguarda la fabbricazione di macchine automatiche per l'industria farmaceutica, l'AISI 316L si è rivelato un ottimo materiale da costruzione grazie alla sua elevata resistenza al *pitting* negli ambienti di riferimento. Tuttavia, in seguito alla saldatura è indispensabile effettuare almeno il decapaggio con passivazione, anche per componenti non a contatto con il prodotto. Per le parti di maggiore responsabilità, è invece necessario usare laminati a freddo e agire con tecniche più elaborate di ripristino del film passivo come la lucidatura meccanica seguita dall'elettrolucidatura o, con migliori risultati, dalla brillantatura.

Bibliografia

1. www.bssa.org.uk/about_stainless_steel.htm. [Luglio 2013]
2. **G.H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson.** *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. Houston : NACE International, 2002. PHWA-RD-01-156.
3. **D. A. Jones.** *Principles of Corrosion*. New York : Ed. Macmillam, 1991.
4. **G. Di Caprio.** *Gli acciai inossidabili: tipi, caratteristiche, lavorazioni, applicazioni, mercati*. Milano : U. Hoepli, 2003.
5. **W. Nicodemi.** *Metallurgia. Principi generali*. III. Bologna : Zanichelli, 2000.
6. www.after-oil.co.uk/GDA.htm. [Luglio 2013]
7. **P. Pedferri.** *Corrosione e protezione dei materiali metallici*. Milano : Clup, 2005.
8. *ASTM Standard G 5-94, Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*. Philadelphia : ASTM, 1993.
9. *ASTM Standard G 61-86, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, Cobalt-Based Alloys*. Philadelphia : ASTM, 1993.
10. **C. Garcia, F. Martín, P. de Tiadra, Y. Blanco, M. Lopez.** Pitting corrosion of welded joints of austenitic stainless studied by using an electrochemical minicell. *Corrosion Science*. 2008, 50, p. 1184-1194.
11. **K. Kimbrel.** Determining Acceptable Levels of Weld Discoloration on Mechanically Polished and Electropolished Stainless Steel Surfaces. *Pharmaceutical Engineering*. November/December 2011, p. 28-36.
12. *AWS D 18.2, Weld Discoloration Chart*. Miami : AWS, 1999.

13. **H.R. Zarei Rejani, H. Torkmani, M. Sharbati, Sh. Raygan.** Corrosion resistance improvement in Gas Tungsten Arc Welded 316L stainless steel joints through controlled preheat treatment. *Material and Design*. 2012, 34, p. 51-57.
14. **K.V.S. Ramana, T. Anita, S. Mandal, S. Kalippan, H. Shaikh, P.V. Sivaprasad, R.K. Dayal, H.S. Khatak.** Effect of different environmental parameters on pitting behavior of AISI type 316L stainless steel: Experimental studies and neural network modeling. *Materials and Design*. 2009, 30, p. 3770-3775.
15. **B.T. Lu, Z.K. Chen, J.L. Luo, B.M. Patchett, Z.H. Xu.** Pitting and stress corrosion cracking behavior in welded austenitic stainless steel. *Electrochimica Acta*. 2005, 50, p. 1391-1403.
16. **N. Aouina, F. Balbaud-Célérier, F. Huet, S. Joiret, H. Perrot, F. Rouillard, V. Vivier.** Single pit initiation on 316L austenitic stainless steel using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*. 2011, 56, p. 8589-8596.
17. **www.ima-pharma.com.** [Luglio 2013]
18. **R. Crookes.** Pickling and Passivating Stainless Steel. *Materials and Applications Series, Euro Inox*. 2007, Vol. 4.
19. **UNI EN 10088, Acciai inossidabili.** Milano : UNI EN, 2005.
20. **A. Kosmač.** Electropolishing. *Materials and Applications Series, Euro Inox*. 2010, Vol. 11.
21. **K. Mills, J. R. Davis, J. D. Destefani, D. A. Dieterich.** *ASM Handbook, Metallography and Microstructures*. Materials Park : Asm International Publisher, 2004. Vol. 9.
22. **www.en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope.htm.**
23. **G. Bianchi, F. Mazza.** *Corrosione e protezione dei metalli*. Milano : Masson, 1989.

24. **L. Piraccini.** *Manuale di trattamenti e finiture.* Milano : Tecniche Nuove, 2003.
25. **A. Zompi, R. Levi.** *Tecnologia meccanica.* Milano : Città Studi, 2003.
26. **A. Saccani.** *Dispense per il corso di Scienza dei Materiali.* Bologna : AMS, A.A. 2009/2010.