



UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÁ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali
Dipartimento dei Processi Chimici per l'ingegneria

Tesi di Laurea

UTILIZZO DI ACCIAI INOSSIDABILI AUSTENITICI E
FERRITICI NELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE DI CUCINE

Relatore: Prof. Paolo Colombo

Laureando: Luigi Vacca

Anno Accademico 2011/2012

INDICE:

Capitolo 1. Introduzione	2
1.1 Introduzione	2
1.2 Generalità sulle composizioni degli acciai inossidabili	3
Capitolo 2. Acciai inossidabili Austenitici e Ferritici	8
2.1 Acciai inossidabili austenitici	8
2.1.1 Sensibilizzazione degli acciai inossidabili austenitici	12
2.2 Acciai inossidabili ferritici	14
2.2.1 Sensibilizzazione degli acciai inossidabili ferritici	16
Capitolo 3. L'acciaio inossidabile nella produzione industriale di cucine	18
3.1 Esempi applicativi di cucine aventi elementi in acciaio inossidabile	18
3.2 Aumento e instabilità dei prezzi del nichel; la necessità di valutare la sostituzione degli acciai austenitici con gli acciai ferritici	19
3.3 Casi di aziende leader mondiali nella produzione di elettrodomestici che utilizzano l'acciaio inossidabile ferritico AISI 430	21
3.4 Resistenza alla corrosione, confronto tra acciai inossidabili AISI 304 e AISI 430	22
3.4.1 Resistenza alla corrosione localizzata	22
3.4.2 Il fattore pre o indice di resistenza al pitting	23
3.4.3 Corrosione atmosferica	25
3.4.4 Resistenza alla corrosione atmosferica di acciai inossidabili con diverse finiture superficiali	26
3.4.5 Regole pratiche per la scelta dell'acciaio inossidabile per aumentare la resistenza alla corrosione	29
3.4.6 Resistenza all'ossidazione a caldo	29
3.4.7 Il caso Hawaii	30
3.4.8 Conclusioni	38
Bibliografia	40

Capitolo 1. Introduzione

1.1 Introduzione:

Questo elaborato si pone come obiettivo l'analisi delle tipologie di acciai inossidabili normalmente utilizzati nella produzione industriale di cucine domestiche e di proporre, ove possibile, le alternative più adeguate in termini tecnico/qualitativi ed economici.

L'aumento continuo del costo di materie prime come il nichel, elemento di lega degli acciai inossidabili austenitici, in particolare nel corso degli ultimi anni, ha obbligato le aziende a ricercare valide soluzioni alternative dal prezzo più basso e stabile rispetto a tali acciai inossidabili usati abitualmente, spostando l'interesse verso differenti tipologie di acciai inossidabili, come ad esempio gli acciai inossidabili ferritici.

Si definiscono come inossidabili gli acciai che, contenendo almeno il 12% in peso di Cr, sono più resistenti di altri acciai all'ossidazione e alla corrosione chimica. I ferritici, contenenti solo cromo ed eventualmente altri elementi (Mo, Ti, Nb ecc.), non fanno eccezione. I ben noti ferritici 409, 410 e 430 sono facilmente reperibili in ogni parte del mondo. Usati con gran successo in importanti applicazioni, come ad esempio i cestelli delle lavatrici e i sistemi di scarico dei veicoli, hanno in realtà un potenziale applicativo molto più vasto in numerosi campi.

Il consumo annuo di acciaio inossidabile è in aumento con un tasso di crescita del 5% e il materiale è usato in un numero sempre maggiore di applicazioni nelle industrie alimentari, in quelle minerarie e automobilistiche ed in architettura. A fronte di un'esplosione dei costi delle materie prime, gli acciai inossidabili ferritici stanno emergendo come una soluzione utile in molte applicazioni per le quali è diventato imperativo sostituire il materiale impiegato con uno più conveniente.

Come dicevamo il nichel, usato negli acciai inossidabili "austenitici", è soggetto a considerevoli fluttuazioni di prezzo, dovute a fattori di approvvigionamento del mercato; negli ultimi anni il prezzo del nichel ha raggiunto livelli senza precedenti, influenzando molto sul costo degli acciai inox austenitici. I ferritici, la seconda grande famiglia degli acciai inossidabili, non contengono nichel, ma possiedono in ogni caso una percentuale in peso di cromo tale da essere definiti acciai inossidabili ed essere quindi resistenti all'ossidazione e alla corrosione. [1]

Il presente documento nasce dall'attività lavorativa che il sottoscritto svolge da oltre venti anni presso l'azienda Arclinea Arredamenti S.P.A. di Caldogno (VI), azienda leader mondiale nella produzione industriale di cucine domestiche componibili d'alta gamma.

L'esperienza maturata in oltre due decenni d'attività professionale in Arclinea, si è arricchita e consolidata grazie agli incarichi da me attualmente ricoperti di Responsabile dell'area Qualità/Laboratorio Prove (dal 1992), e di Responsabile dell'area Progettazione, Ricerca & Sviluppo (dal 2008).

L'analisi in merito all'utilizzo degli acciai inossidabili nella produzione industriale di cucine domestiche riguarda prevalentemente lo studio riguardante l'utilizzo di elementi realizzati con fogli di acciaio inossidabile, aventi spessore variabile tra 0,6 e 0,8 mm circa (in formato coils o bobina, oppure in foglio di dimensioni definite); in qualche caso si tratta invece di utilizzo di elementi realizzati con tubi in acciaio inossidabile, con sezione tonda o quadra.

L'attività quotidiana di ricerca di materiali innovativi, o alternativi a quelli usati per consuetudine, mi ha portato a scoprire e ad approfondire in seguito la conoscenza degli acciai inossidabili ferritici, e ad iniziare un confronto analitico con gli acciai inossidabili austenitici, per capire dove e in che modo si può sostituire l'acciaio austenitico AISI 304 con l'acciaio ferritico AISI 430, mantenendo inalterate nel tempo le prestazioni dei prodotti finiti, in considerazione del fatto che il prodotto finito è commercializzato in tutto il mondo. E' doveroso segnalare anche che in realtà le cappe aspiranti realizzate per Arclinea sono costruite in acciaio inox AISI 430 già da alcuni anni, e non vi sono mai state segnalazioni di problematiche di alcun tipo, proprio perché tale acciaio possiede molte caratteristiche prestazionali analoghe all'acciaio inox AISI 304.

1.2 Generalità sulle composizioni degli acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili o acciai inox, sono leghe Fe-C-Cr (-Ni) che uniscono alle proprietà meccaniche tipiche degli acciai (leghe Fe-C) una buona resistenza alla corrosione.

Abbiamo già visto che si definiscono come inossidabili gli acciai che, contenendo almeno il 12% in peso di Cr, risultano più resistenti di altri acciai all'ossidazione e alla corrosione chimica.

Il Cr è un elemento facilmente ossidabile per cui, sull'acciaio inox, si forma rapidamente un sottile e continuo film protettivo di ossido, con spessore che presenta valori dell'ordine di 1-10 nm.

Il valore minimo di cromo affinché si possa parlare d'acciaio inossidabile, è appunto pari all'11-12%, dove la % di Cr indicata rappresenta un valore minimo affinché sulla superficie dell'acciaio si possa formare un film continuo di ossido.

Infatti, per contenuti di Cr inferiori al 12%, il film di ossido presenterebbe delle discontinuità in corrispondenza alle quali l'acciaio non risulterebbe protetto dalla corrosione.

Una breve rappresentazione grafica del processo di passivazione degli acciai inossidabili è riportata in Figura 1.1. [1]

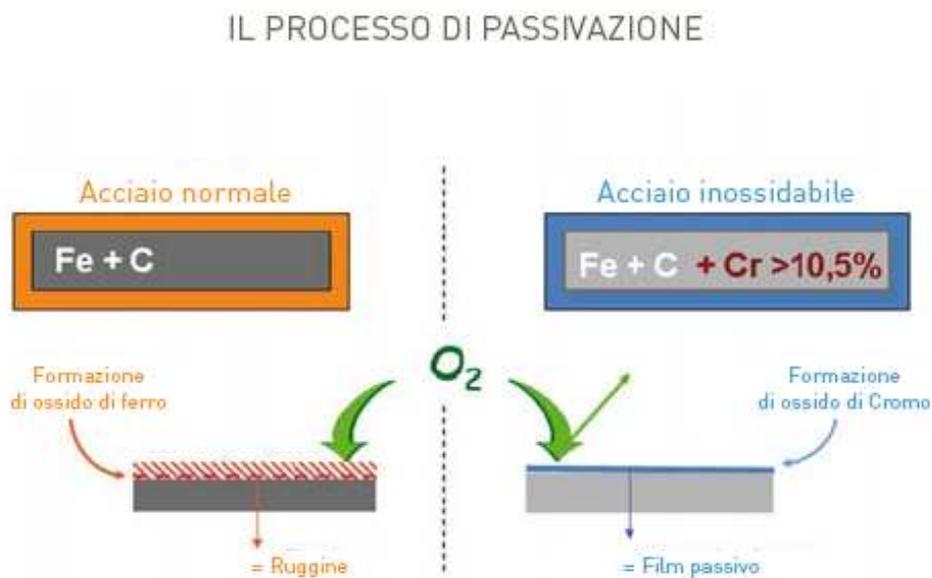


Figura 1.1 [1]

Per quanto riguarda la composizione dell'ossido protettivo, si parla di Cr_2O_3 , oppure di ossido spinello $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ corrispondente, per intendersi, ad un Fe_3O_4 (magnetite, alias $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ costituita da ioni Fe in parte bi- e in parte tri-valenti) in cui una parte o tutti gli ioni Fe^{3+} siano sostituiti da ioni Cr^{3+} .

Pertanto, il contenuto di Cr nell'ossido spinello è massimo nel caso del composto $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, alias FeCr_2O_4 . [2]

Gli acciai inossidabili possono essere suddivisi in quattro famiglie in base alla loro costituzione strutturale:

- acciai martensitici;
- acciai ferritici;
- acciai austenitici;
- acciai duplex (austeno-ferritici);

Gli acciai inossidabili sono un gruppo di acciai molto importante dal punto di vista sia tecnologico che economico, in virtù di caratteristiche di impiego molto speciali.

Gli acciai inossidabili resistono in maniera diversa alla corrosione chimica, a seconda dell'incidenza di vari fattori tra cui sono da citare il tipo di reticolo strutturale (CFC o cubico a facce centrate, tipico degli acciai inox austenitici; CCC o cubico a corpo centrato, tipico degli acciai inox ferritici).

I principali settori d'impiego degli acciai inossidabili riguardano le industrie chimica, alimentare e farmaceutica, l'edilizia e l'arredamento, e tutti gli altri settori in cui siano richieste al materiale resistenza alla corrosione e/o qualità estetiche.

Gli acciai inox generalmente contengono altri elementi di lega, in aggiunta a Fe, C e Cr, che con la loro presenza permettono di ottenere strutture e proprietà prefissate.

Per quanto riguarda la struttura cristallina, la presenza di un'alta % di Cr (elemento alfa-geno) favorisce la formazione di fase α con reticolo cubico a corpo centrato, tipico di α -Fe e della ferrite (soluzione solida di C in α -Fe, limite di solubilità 0.002% ca. di C).

Al contrario il Ni agisce da elemento gamma-geno, in quanto favorisce la formazione di fase γ con reticolo cubico a facce centrate, tipico di γ -Fe e dell'austenite (soluzione solida di C in γ -Fe, limite di solubilità 4% di C).

Alcuni elementi di lega (Si, Mo, V, oltre a Cr) tendono a stabilizzare la fase α , altri (C, Mn, Co, oltre a Ni) favoriscono la fase γ .

Occorre quindi avere ben presenti le definizioni di Cr equivalente (pro fase α) e, rispettivamente, di Ni equivalente (pro fase γ):

$$Cr_{eq} = 1 \cdot (\%Cr) + 1.5 \cdot (\%Mo) + 2 \cdot (\%Si) + 5 \cdot (\%V)$$

$$Ni_{eq} = 1 \cdot (\%Ni) + 1 \cdot (\%Co) + 0.5 \cdot (\%Mn) + 30 \cdot (\%C)$$

I valori corrispondenti forniscono indicazioni sulla probabile struttura dell'acciaio corrispondente.

Questa possibilità è mostrata dal diagramma seguente (Figura 1.2), dovuto a Schaeffler e relativo ad acciai al Ni-Cr allo stato normalizzato. [2] E' importante non dimenticare che le linee e i campi d'esistenza tracciati nel diagramma in questione valgono appunto per leghe allo stato normalizzato, ossia riscaldate e rese omogenee in campo austenitico, e poi lasciate raffreddare in aria calma, fuori dal forno di trattamento termico.

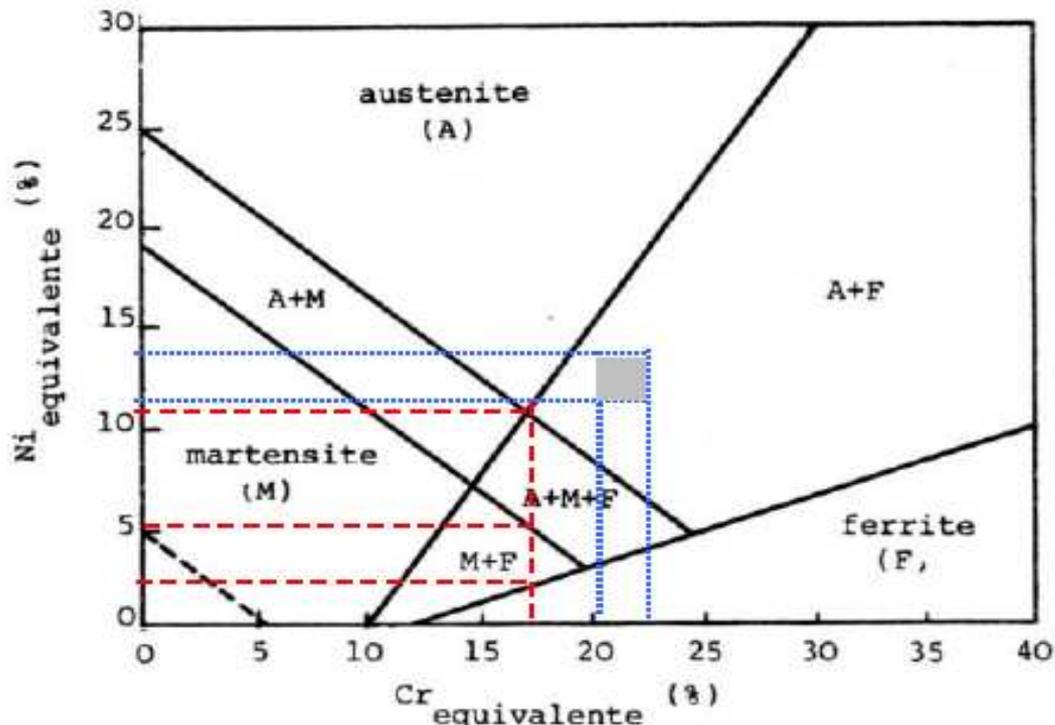


Figura 1.2 Diagramma di Schaeffler, rappresentativo delle strutture cristalline che si possono ottenere nel caso di acciai legati al Ni-Cr con un trattamento di normalizzazione, al variare dei valori di Cr equivalente e di Ni equivalente. [4]

Nel diagramma di Figura 1.2 le linee rosse tratteggiate mostrano che, in un acciaio legato al Ni-Cr contenente il 17% circa di Cr_{eq}, occorre la presenza di quantità di Ni_{eq} superiori all'11% ca. per ottenere strutture austenitiche (A) dalla normalizzazione.

Per tenori di Ni_{eq} compresi grossomodo tra il 5% e l'11% (a parità di Cr_{eq}), si hanno strutture miste costituite da austenite, martensite (M) e ferrite (F).

Per tenori di Ni_{eq} compresi grossomodo tra il 2% e il 5%, si hanno strutture miste costituite da martensite e ferrite.

Per tenori di Ni_{eq} inferiori al 2% ca. (a parità di Cr_{eq}), si hanno strutture costituite dalla sola ferrite.

Considerazioni analoghe si possono fare per ogni altro acciaio legato al Ni-Cr, per contenuti prefissati di Cr_{eq} e Ni_{eq} . [2]

In definitiva, si possono produrre acciai inox che, a temperatura ambiente, possiedono una struttura:

- austenitica, oppure
- martensitica, oppure
- ferritica, oppure
- duplex (austeno-ferritica)

Per gli acciai inossidabili sono generalmente adottate le denominazioni stabilite dall'unificazione AISI (American Iron and Steel Institute, USA), che si avvale di numeri costituiti da 3 cifre:

- serie 200 (AISI 2xx) e serie 300 (AISI 3xx), acciai inox austenitici;
- serie 400 (AISI 4xx), acciai inox martensitici e acciai inox ferritici.

L'interesse a produrre acciai inox con struttura diversa deriva dal ruolo che la struttura stessa è in grado di svolgere sulle proprietà dell'acciaio: infatti, gli acciai inossidabili austenitici presentano generalmente una maggiore resistenza alla corrosione: austenitici > ferritici > martensitici.

Per questo motivo la produzione di acciai inossidabili austenitici costituisce la parte preponderante (più del 60%) della quantità totale di inox prodotti nel mondo. [2]

Capitolo 2. Acciai inossidabili Austenitici e Ferritici

2.1 Acciai inossidabili austenitici

Gli acciai inossidabili austenitici, oltre a presentare una considerevole resistenza all'ossidazione e alla corrosione, sono amagnetici, una caratteristica che li rende insostituibili per la realizzazione di applicazioni particolari, ad es. nell'industria per la produzione di energia nucleare.

D'altra parte gli acciai inox martensitici (magnetici) presentano migliori caratteristiche meccaniche.

Lo schema riportato nella Figura 1.3 fornisce una panoramica esemplificativa degli acciai inox austenitici della serie 300, a partire dall'acciaio AISI 304, un tipo di materiale così comune da costituire oltre 1/3 del totale mondiale di acciai inox prodotti.

Secondo la classificazione nazionale UNI, l'acciaio AISI 304 corrisponde al classico X 8CrNi188 (la lettera X sta per inox), più noto come inox 18/8, o anche 18/10, che nominalmente contiene il 18% di Cr e l'8-10% di Ni in aggiunta allo 0.08% di C.

La stessa denominazione può essere data all'inox UNI X 5CrNi1810, che si caratterizza per un contenuto inferiore di C e leggermente superiore di Ni.

Una tipica composizione nominale completa dell'AISI 304 è riportata nella Tabella 1.1, insieme a valori tipici di caratteristiche meccaniche (carico di rottura σ_R , carico di snervamento σ_S , allungamento alla rottura A%, durezza Brinell HB). [2]

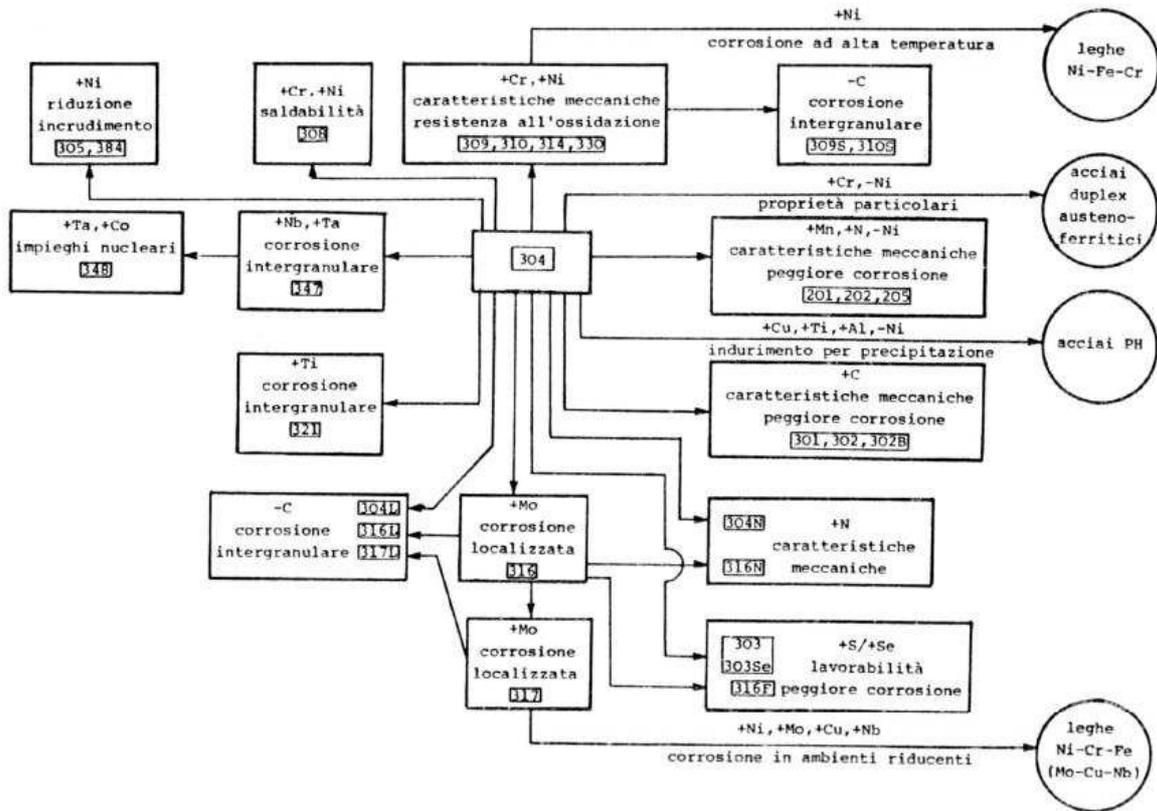


Figura 1.3 Schema dei principali criteri di modifica della composizione dell'acciaio inox austenitico base AISI 304, adottati per ottenere diverse caratteristiche di resistenza alla corrosione e di resistenza meccanica. [4]

Tabella 1.1 Composizione e caratteristiche meccaniche dei principali acciai inox austenitici della serie AISI 300. [4]

AISI	Acciai inox austenitici più comuni										Caratteristiche meccaniche			
	Composizione, % in peso									Altri	σ_R , MPa	σ_S , MPa	A, %	HRB
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo						
301	0.15	2.0	1.0	0.045	0.030	16-18	6-8	-	-	-	758	276	60	85
302	0.15	2.0	1.0	0.045	0.030	17-19	8-10	-	-	-	620	276	50	85
303	0.15	2.0	1.0	0.20	>0.15	17-19	8-10	0.60	-	-	620	241	50	76
304	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	18-20	8-10.5	-	-	-	586	241	55	80
304L	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	18-20	8-12	-	-	-	517	193	55	79
304N	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	18-20	8-10.5	-	N=0.10-0.16	-	620	331	50	85
305	0.12	2.0	1.0	0.045	0.030	17-19	10.5-13	-	-	-	586	262	50	80
308	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	19-21	10-12	-	-	-	586	241	50	80
309	0.20	2.0	1.0	0.045	0.030	22-24	12-15	-	-	-	620	310	45	85
310	0.25	2.0	1.5	0.045	0.030	24-26	19-22	-	-	-	655	310	45	85
314	0.25	2.0	1.5-3	0.045	0.030	23-26	19-22	-	-	-	690	345	40	85
316	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	16-18	10-14	2-3	-	-	620	276	50	76
316L	0.03	2.0	1.0	0.045	0.030	16-18	10-14	2-3	-	-	517	220	50	79
316N	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	16-18	10-14	2-3	N=0.10-0.16	-	620	331	48	85
317	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	18-20	11-15	3-4	N=0.10-0.16	-	620	276	45	85
321	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	17-19	9-12	-	Ti=5xC	-	620	241	45	80
330	0.08	2.0	0.75-1.5	0.040	0.030	17-20	34-37	-	-	-	586	310	40	80
347	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	17-19	9-13	-	Nb+Ta=10xC	-	655	276	45	85
348	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	17-19	9-13	-	Nb+Ta=10xC Ta=0.1; Co=0.2	-	655	276	45	85
384	0.08	2.0	1.0	0.045	0.030	15-17	-	-	-	-	517	241	55	70

In base alla composizione e alle formule empiriche sopra riportate, per quest'acciaio inox si possono calcolare i valori: $C_{req} = 20-22\%$, $Ni_{eq} = 11.4-13.9\%$ (zona grigia in Figura 1.2).

Nella Figura 1.2 si osserva come l'acciaio AISI 304, se normalizzato (come stabilito per la Figura stessa) assume una struttura bifasica, solo parzialmente austenitica, in seguito alla formazione di ferrite.

Ciò equivale ad affermare che quest'acciaio non è 'autotemprante'.

Tuttavia, la quantità di Ni presente causa un notevole ritardo del tempo d'inizio della trasformazione dell'austenite in ferrite nel corso del raffreddamento (in altri termini, le curve di trasformazione risultano spostate 'verso destra').

Basta quindi un raffreddamento relativamente più rapido di quello che caratterizza un trattamento di normalizzazione, per avere un acciaio inox AISI 304 con struttura totalmente austenitica.

E' da tenere presente che un raffreddamento a temperatura ambiente realizzato in modo da evitare la formazione di ferrite non porta neppure alla formazione di martensite, in quanto i punti critici M_s d'inizio della trasformazione dell'austenite in martensite, e M_f di fine della stessa trasformazione, se esistono, si trovano a valori di temperatura inferiori a quella ambiente.

Un esame anche sommario dello schema di Figura 1.3 fornisce utili informazioni sui criteri adottati per variare la composizione dell'AISI 304 allo scopo di modificarne le proprietà nel senso desiderato.

Da evidenziare anzitutto l'effetto positivo sulla resistenza alla corrosione, ed in particolare alla corrosione localizzata per vaiolatura ('pitting corrosion') o in fessura ('crevice corrosion'), ottenibile con un'aggiunta di Mo alla composizione.

In questo modo sono stati realizzati i passaggi da un acciaio AISI 304 ad un acciaio AISI 316 (2-3% Mo) e ad un acciaio AISI 317 (3-4% Mo).

Da notare anche l'effetto del Mo e del maggiore contenuto di Ni sulle proprietà meccaniche di AISI 316 rispetto ad AISI 304.

Si tratta dei 2 tipi di inox austenitico largamente più diffusi nella pratica. [2]

Da considerare in modo particolare sono gli effetti del carbonio. A causa della forte reattività con il Cr, il C tende a formare carburi di Cr, in particolare del tipo M_2C_6 .

Precipitando nell'acciaio ai bordi dei grani (cristalli) di austenite, le particelle di carburi di Cr causano un depauperamento localizzato di Cr (sensibilizzazione). In altri termini il Cr che viene bloccato nei cristalli di carburo di Cr, non contribuisce alla resistenza all'ossidazione e alla corrosione dell'acciaio che, nelle zone prossime ai bordi di grano (impoverite di Cr), risulta soggetto a corrosione (corrosione intergranulare).

Questo spiega le ragioni del passaggio a varietà L ('low carbon') di acciai AISI, quali AISI 304L, 316L, 317L, in cui il contenuto massimo di C consentito è ridotto allo 0.03%. Per contro, da un aumento del contenuto di carbonio (generalmente fino allo 0.15%) derivano possibilità notevoli di miglioramento delle proprietà meccaniche dell'acciaio (v. Tabella 1.1), sia pure con lo svantaggio di una riduzione della resistenza alla corrosione.

Questo spiega le variazioni di composizione da quella dell'acciaio AISI 304 a quelle degli acciai AISI 301 e AISI 302.

Un incremento della resistenza dell'acciaio inox alla corrosione intergranulare viene ottenuto anche con aggiunte di Ti (AISI 321, Tabella 1.1) oppure di Nb e Ta (AISI 347 e 348, Tabella 1.1).

Sono prodotte in questo modo varietà d'acciaio 'stabilizzato' in cui gli elementi aggiunti, per effetto di una maggiore affinità verso il C rispetto al Cr, proteggono il Cr stesso dal C con un meccanismo del tipo già esaminato per gli acciai da costruzione di uso generale di qualità, detti 'microlegati'

Significativo è anche il ruolo che piccole quantità di N (0.10-0.16%) possono avere nell'incremento delle proprietà meccaniche di un acciaio austenitico (Tabella 1.1).

Miglioramenti delle proprietà meccaniche degli acciai inox austenitici, rispetto all'AISI 304 di riferimento, si possono ottenere mantenendo inalterato il contenuto di C e aumentando le % di Cr (dal 12% fino al 30% ca.) e di Ni (dal 7% fino al 35% ca.). In questo modo sono stati prodotti ad es. gli acciai inox austenitici AISI 309, 310, 314, 330.

Contenuti elevati di Cr e di Ni comportano inoltre:

- notevoli incrementi della resistenza dell'acciaio inox all'ossidazione a caldo;
- una saldabilità migliore, in particolare per i minori rischi di depauperamento di Cr al di sotto del valore critico in seguito a reazioni con il carbonio.

Un'altra annotazione va fatta per quanto riguarda gli effetti della presenza di Ni che, in quantità sufficientemente elevate a parità di contenuto di Cr (AISI 305 vs. AISI 304, Tabella 1.1), favorisce la deformabilità a freddo del materiale (particolarmente richiesta ad es. nel caso di lavorazioni per stampaggio) in virtù dell'azione stabilizzante esercitata sull'austenite.

Ulteriori e significativi aumenti delle % di Cr e di Ni rispetto ai valori massimi sopra indicati, effettuate nell'intento di migliorare ulteriormente la resistenza dell'acciaio all'ossidazione a caldo, oppure di Cr, di Ni e di Mo ed eventualmente di Nb e di Cu per migliorare la resistenza alla corrosione, porterebbero il materiale ad uscire dalla categoria degli acciai per entrare in quella delle leghe speciali, ossia leghe per usi particolari. [2]

2.1.1 Sensibilizzazione degli acciai inossidabili austenitici

Come anticipato, il fenomeno della sensibilizzazione consiste in un impoverimento localizzato di Cr, presente in soluzione solida nell'acciaio, causato dalla formazione e precipitazione in loco di carburi di Cr, in particolare del tipo $M_{23}C_6$.

In queste zone (tipicamente, i bordi intergranulari che, com'è noto, sono caratterizzati da un contenuto di energia più elevato rispetto al cuore dei grani da essi delimitati, e sono quindi un sito preferenziale per la formazione di precipitati), se il contenuto di Cr scende al di sotto di un valore critico (il 12%) l'acciaio diviene localmente vulnerabile alla corrosione intergranulare qualora sia esposto in ambienti aggressivi.

Pertanto, molti sforzi di formulatori e produttori di acciai inox austenitici sono stati indirizzati alla messa a punto di leghe resistenti alla corrosione intergranulare.

A tale riguardo, la Figura 2.1 mostra la variazione con la temperatura del limite di solubilità del carbonio nell'austenite (fase γ) nel caso di una lega Fe-18%Cr-8%Ni, avente una composizione rappresentativa ai fini del tema in discussione.

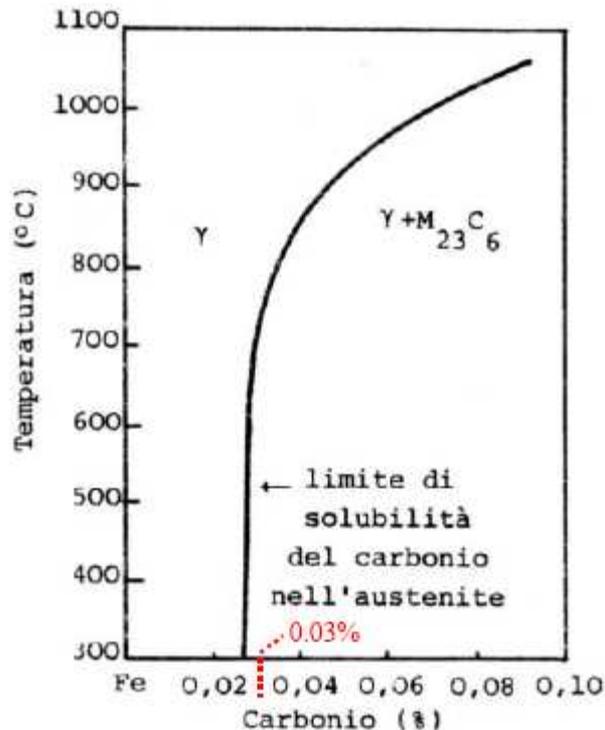


Figura 2.1 Variazione con la temperatura del limite di solubilità del carbonio nell'austenite, nel caso di una lega Fe-18%Cr-8%Ni. [4]

Si osserva anzitutto come non vi sia pericolo di precipitazione a caldo del carburo $M_{23}C_6$ se il contenuto di C è inferiore allo 0,03% ca.

Questa considerazione spiega il criterio, già esaminato, che consiste nel ridurre il contenuto di C con il passaggio dall'acciaio inox AISI 304 all'AISI 304L, dall'AISI 316 all'AISI 316L, e così via.

Per acciai con un contenuto di C superiore allo 0,03%, la precipitazione di carburi del tipo $M_{23}C_6$ nel corso del raffreddamento è possibile se il tempo di permanenza nell'intervallo di temperature critico per la precipitazione (v. Figura 2.1) è sufficientemente lungo.

Si spiega così la necessità di eseguire un raffreddamento rapido dopo il trattamento di solubilizzazione.

Un acciaio inox sensibilizzato richiede, per essere recuperato, che i carburi indesiderati siano fatti ridisciogliere nella matrice di austenite con un nuovo trattamento di solubilizzazione.

Le considerazioni precedenti, ed in particolare l'esame della Figura 2.1. portano a concludere che un acciaio inox austenitico con un contenuto di $C > 0,03\%$, dopo solubilizzazione e rapido raffreddamento, è costituito da austenite soprassatura di C.

Il carbonio in eccesso rispetto al limite di solubilità, infatti, non ha avuto il tempo di separarsi dall'austenite in forma di carburo nel corso del rapido raffreddamento.

In queste condizioni il materiale, qualora subisca un riscaldamento nell'intervallo di temperature tra 500° e 850° e resti in tale intervallo per un tempo sufficientemente lungo C (ad es. nel corso di operazioni di saldatura, oppure a causa di una troppo elevata temperatura di esercizio, o per un errato trattamento termico), subisce anche la precipitazione di carburi di Cr ai bordi intergranulari con la conseguente, indesiderata sensibilizzazione e perdita di resistenza alla corrosione intergranulare.

In conclusione, per ridurre il pericolo di sensibilizzazione si possono seguire diversi criteri:

- impiego di acciai L ('low carbon', ossia $C < 0.03\%$), quali AISI 304L, 316L, ecc.;
- stabilizzazione mediante aggiunte controllate di elementi di lega (Ti, AISI 321; Nb e Ta, AISI 347) e successivo trattamento termico (v. oltre):
- corretta esecuzione delle operazioni a caldo (solubilizzazione, saldature, riscaldamenti in esercizio). [2]

2.2 Acciai inossidabili ferritici

Dal diagramma di Schaeffler (Figura 1.2) si ricava che, per avere strutture completamente ferritiche, occorre che il contenuto di Cr_{eq} deve essere superiore al 12% ca., di una misura che dipende dal contenuto di Ni_{eq} .

Se ad es. si varia la composizione in modo che il contenuto di C (fortemente α -geno) sia relativamente basso ($< 0.08\%$) e che sia presente uno 0.2% di Al (fortemente ferritizzante), si ha certamente un acciaio con struttura ferritica (AISI 405, Tabella 2.1).

In queste condizioni gli acciai sono privi di punti critici, perciò la struttura resta ferritica a qualsiasi temperatura.

Come già anticipato, gli acciai inox ferritici sono meno resistenti alla corrosione degli austenitici. Tuttavia, essi sono meno soggetti alla corrosione sotto sforzo.

Il tipo di acciaio inox ferritico più utilizzato è l'AISI 430 (Figura 2.2, riquadro tratteggiato in rosso), contenente lo 0.12%C e il 17%Cr, equivalente a UNI X 8Cr17 che, come indica la sigla, contiene una quantità minore di C (0.08%).

Tabella 2.1 Composizione e caratteristiche meccaniche dei principali acciai inox ferritici (serie AISI 400). [4]

AISI	Acciai inox ferritici più comuni												
	Composizione, % in peso									Caratteristiche meccaniche			
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Altri	σ_R , MPa	σ_S , MPa	A, %	HRB
405	0.08	1.0	1.0	0.040	0.030	11.5-14.5	-	-	Al=0.10-0.30	482	276	30	80
409	0.08	1.0	1.0	0.045	0.045	10.5-11.7	-	-	Ti=6xC; 0.75	469	276	25	75
429	0.12	1.0	1.0	0.040	0.030	14-16	-	-	-	486	293	30	76
430	0.12	1.0	1.0	0.040	0.030	16-18	-	-	-	517	310	30	82
430 F	0.12	1.25	1.0	0.060	0.15	16-18	-	0.6	-	551	379	25	86
430 FSe	0.12	1.25	1.0	0.060	0.060	16-18	-	-	Se=0.15	551	379	25	86
434	0.12	1.0	1.0	0.040	0.030	16-18	-	0.75-1.25	-	531	365	23	83
436	0.12	1.0	1.0	0.040	0.030	16-18	-	0.75-1.25	Nb+Ta=5xC;0.7	531	365	23	83
442	0.20	1.0	1.0	0.040	0.030	18-23	-	-	-	551	345	20	80
446	0.20	1.5	1.0	0.040	0.030	23-27	-	-	N=0.25	551	345	25	86

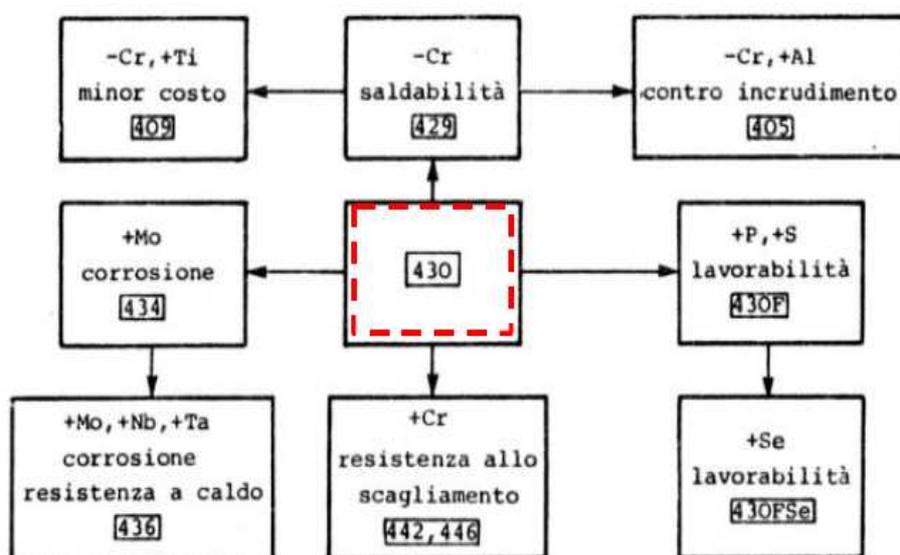


Figura 2.2 Schema dei principali criteri di modifica della composizione dell'acciaio inox ferritico base AISI 430, adottati per ottenere diverse caratteristiche di resistenza alla corrosione e di resistenza meccanica. [4]

Riducendo il contenuto di Cr (come ad es. nel caso dell'acciaio AISI 429), si ottiene di migliorare la resistenza agli urti (resilienza) e la saldabilità, ma di peggiorare la resistenza alla corrosione.

Se, al contrario, si aumenta il contenuto di Cr (come ad es. nel caso degli AISI 442 e 446), migliorano la resistenza all'ossidazione e alla corrosione, come pure le

proprietà meccaniche, e ovviamente peggiorano la resistenza agli urti e la saldabilità.

Analogamente a quanto osservato nel caso degli inox austenitici:

- aggiunte di Mo (0.75-1.25%) migliorano la resistenza alla corrosione (ad es., AISI 434, 436);
- aggiunte di Nb e di Ta migliorano la resistenza a caldo;
- quantità controllate di S o di Se migliorano la lavorabilità dell'acciaio alle macchine utensili. [2]

2.2.1 Sensibilizzazione degli acciai inossidabili ferritici

Gli acciai inox ferritici sono soggetti a corrosione intergranulare in seguito alla sensibilizzazione, in misura anche superiore agli acciai austenitici.

La maggiore suscettibilità deriva dal fatto che, alla tendenza del carbonio a reagire con il cromo per dare carburi di cromo che precipitano preferenzialmente ai bordi intergranulari (con il conseguente depauperamento di Cr e con perdita di resistenza alla corrosione nelle stesse zone) si aggiungono gli effetti dovuti alla diversa solubilità del carbonio, molto bassa nella fase α (Figura 2.3).

Pertanto, negli acciai ferritici è notevolmente maggiore, rispetto agli austenitici, la tendenza del carbonio a precipitare nella matrice ferritica sotto forma di carburi, particolarmente ai bordi intergranulari.

Il materiale sensibilizzato può essere recuperato con una ricottura di solubilizzazione, da effettuare a 800°C ca. [2]

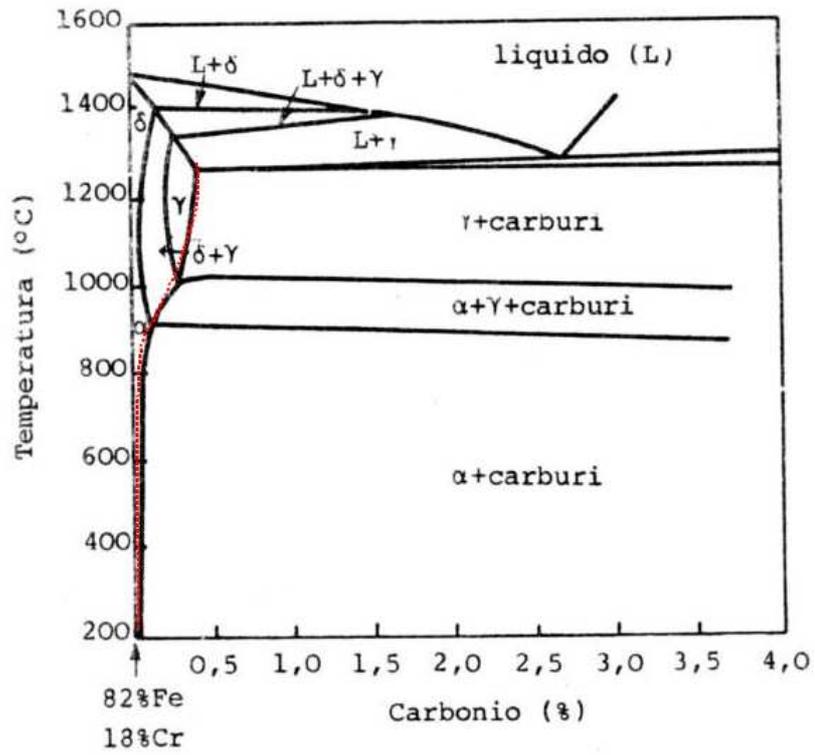


Figura 2.3 Variazione del limite di solubilità del carbonio nelle fasi α e γ di una lega Fe-18%Cr (linea tratteggiata in rosso). [4]

Capitolo 3. L'acciaio inossidabile nella produzione industriale di cucine

3.1 Esempi applicativi di cucine aventi elementi in acciaio inossidabile

Foto cucina ad isola modello "Artusi" di Arclinea in acciaio inox [5]



1 Telaio: telaio inox sezione tonda Ø 30 mm, in acciaio inossidabile AISI 304

2 Basamento: lamiera in acciaio inossidabile AISI 430

3 Piano: lamiera in acciaio inossidabile AISI 304

Foto cucina a parete modello "Italia" di Arclinea in acciaio inox [5]



1 Zoccolo: lamiera in acciaio inossidabile AISI 430

2 Ante: lamiera in acciaio inossidabile AISI 304

3 Piano: lamiera in acciaio inossidabile AISI 304

4 Schienale: lamiera in acciaio inossidabile AISI 304



Foto cappa modello “Convivium” di Arclinea
in acciaio inox AISI 430 [5]



Foto anta modello “Italia” di Arclinea
in acciaio inox AISI 304 [5]

3.2 Aumento e instabilità dei prezzi del nichel; la necessità di valutare la sostituzione degli acciai austenitici con gli acciai ferritici

Negli ultimi anni il prezzo di materie prime come l’alluminio, il rame, lo zinco, e il nichel è esploso. I produttori e gli utilizzatori di acciaio inossidabile sono notevolmente toccati dall’elevato prezzo del nichel e dalle sue fluttuazioni giornaliere.

Il nichel, come visto in precedenza, è un elemento di lega degli ampiamente usati acciai inossidabili “austenitici” (serie-300). [1]

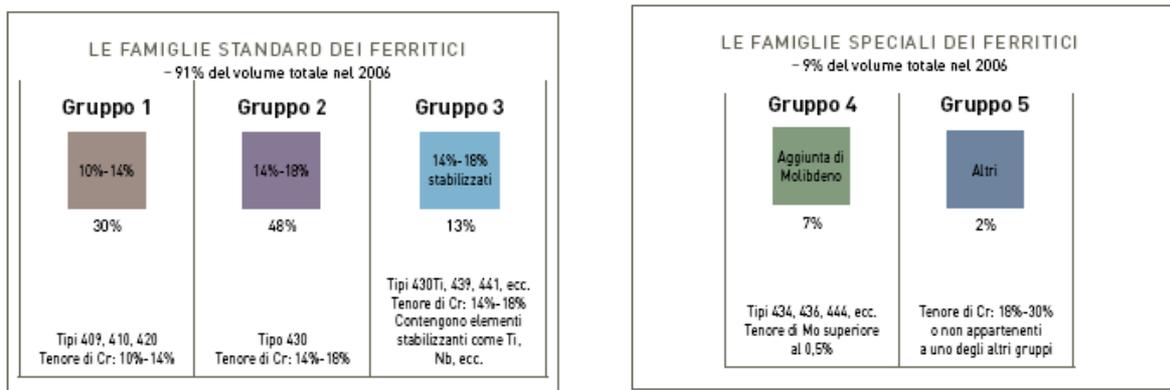


I produttori di acciaio inossidabile non hanno controllo su questi fenomeni, il cui inevitabile effetto è l'innalzamento e la destabilizzazione del costo delle tipologie di inox di loro produzione che contengono nichel. Questa situazione sta spingendo alcuni utilizzatori a ricercare materiali che costino meno degli austenitici, ma che possano ancora fornire caratteristiche di fabbricazione e di servizio adeguate al loro prodotto o alla loro applicazione. La situazione può anche spaventare potenziali utilizzatori di acciaio inossidabile, che potrebbero credere che gli acciai inossidabili dotati delle qualità di cui necessitano siano finanziariamente fuori della loro portata.

La buona notizia è che gli acciai ferritici (serie-400), dal prezzo più basso e stabile e dalle rilevanti caratteristiche tecniche, aspettano pronti ad entrare in scena e dimostrarsi un eccellente materiale alternativo per molte applicazioni apparentemente "solo austenitiche".

Gli acciai inossidabili ferritici si dividono in 5 gruppi, 3 famiglie standard e 2 "speciali".

Il maggior uso corrente di ferritici, sia in termini di tonnellaggio sia di numero di applicazioni, si concentra notevolmente sulle famiglie standard. Gli acciai ferritici standard sono perciò in modo palese, totalmente soddisfacenti e completamente appropriati per molte applicazioni gravose.



I ferritici del Gruppo 1 sono più appropriati a condizioni d'esercizio non severe, come ad esempio dentro la casa (dove il materiale non è esposto al contatto con l'acqua o è regolarmente pulito) o all'esterno laddove è tollerata un po' di corrosione superficiale. In tali contesti questo gruppo di ferritici ha una vita più lunga dell'acciaio al carbonio. Quelli del Gruppo 2 sono efficaci in situazioni che implicano un contatto saltuario con l'acqua, in condizioni non severe.

Quelli del Gruppo 3 sono adatti per ambienti simili a quelli appropriati per le categorie del gruppo 2, ma sono più facili da saldare.

I ferritici del Gruppo 4 sono più resistenti alla corrosione del 304 e sono adatti ad un'ampia varietà di usi.

Il Gruppo 5 include, per esempio, tipi con un alto contenuto di cromo, circa il 29%, più il 4% di molibdeno che li rende resistenti alla corrosione in acqua marina come il titanio.

Non contenendo nichel, gli acciai inossidabili ferritici sono sostanzialmente leghe di ferro e cromo. Il prezzo del cromo, l'elemento che rende l'acciaio "inossidabile" particolarmente resistente alla corrosione, è storicamente relativamente stabile. [1]

Dato che i ferritici non contengono nichel, il loro costo è più basso e più stabile di quello degli acciai inossidabili austenitici. Possono dunque:

- essere complementari all'acciaio inox 304 nell'ambito della famiglia degli acciai inossidabili (sebbene il 304 rimanga un inox versatile e comunemente usato);
- essere un'alternativa alla serie 200, acciai inossidabili austenitici (offrendo generalmente delle migliori caratteristiche di utilizzo);
- sostituire altri materiali in molte aree (per esempio acciai al carbonio, Cu, Zn, Al, plastica, ecc.) grazie alle loro caratteristiche tecniche speciali, in virtù del fatto che i motivi che portano a sostituire i materiali sono solitamente legati a benefici tecnici e al costo del ciclo di vita.

Il magnetismo degli acciai inossidabili ferritici non è una qualità negativa, anche se per questa proprietà vengono per qualche ragione associati all'acciaio al carbonio. Al contrario, il magnetismo è una dote speciale di questi eccellenti acciai inossidabili, che li contraddistingue rispetto alle altre famiglie di acciai inox.

Determinati ferritici contengono elementi aggiunti in lega, come il molibdeno, per incrementare specifiche proprietà. Gli acciai inossidabili ferritici condividono la maggior parte delle proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione con i loro cugini più costosi, gli austenitici, e li superano addirittura in certe caratteristiche.

Perché pagare il nichel se non risulta essere strettamente necessario? [1]

3.3 Casi di aziende leader mondiali nella produzione di elettrodomestici che utilizzano l'acciaio inossidabile ferritico AISI 430

BSH BOSCH UND SIEMENS HAUSGERATE GMBH, MONACO, GERMANIA

“Usiamo l'acciaio inossidabile in circa un terzo dei nostri prodotti. La ragione per cui usiamo questo materiale in parte è funzionale, la sua resistenza alla corrosione, e in parte

estetica. La quota di acciaio inossidabile ferritico impiegata in questo momento è approssimativamente del 50%. La nostra intenzione è di incrementarla, principalmente perché il ferritico fornisce ai clienti i benefici dell'acciaio inossidabile in termini di qualità funzionali e design, in parecchie aree applicative, ma all'interno di un range di costi limitato. Useremo i ferritici ovunque la resistenza alla corrosione e la lavorabilità lo permettano.”

SOCIETA' WHIRPOOL, CASSINETTA DI BIONDRONNO, ITALIA

“Come produttore di elettrodomestici per la casa, usiamo i ferritici per i nostri frigoriferi e lavatrici e stiamo valutando la possibilità di convertire al ferritico anche le cucine e le lavastoviglie. Il vantaggio di costo è talmente grande che per noi ed i nostri clienti fare un uso maggiore di questi acciai avrebbe un senso. Progettiamo i nostri prodotti in modo appropriato, tenendo a mente le necessarie considerazioni produttive e occasionalmente scegliamo un materiale rivestito e persino un materiale rivestito anti-impronta, se necessario, per garantire una lunga vita di servizio. Potremmo saltuariamente usare un ferritico alto-legato. L'importante è trarre benefici dei vantaggi economici dell'uso del ferritico. Lo troviamo eccellente per le nostre applicazioni e, considerato l'alto costo del nichel, nel nostro caso il futuro è indubbiamente legato a questi ottimi acciai.” [1]

3.4 Resistenza alla corrosione, confronto tra acciai inossidabili AISI 304 e AISI 430

Tutti gli acciai sono inclini alla corrosione, a diversi livelli. Gli acciai inossidabili, in ogni modo, sono significativamente più resistenti alla corrosione degli acciai al carbonio, grazie al loro contenuto di cromo.

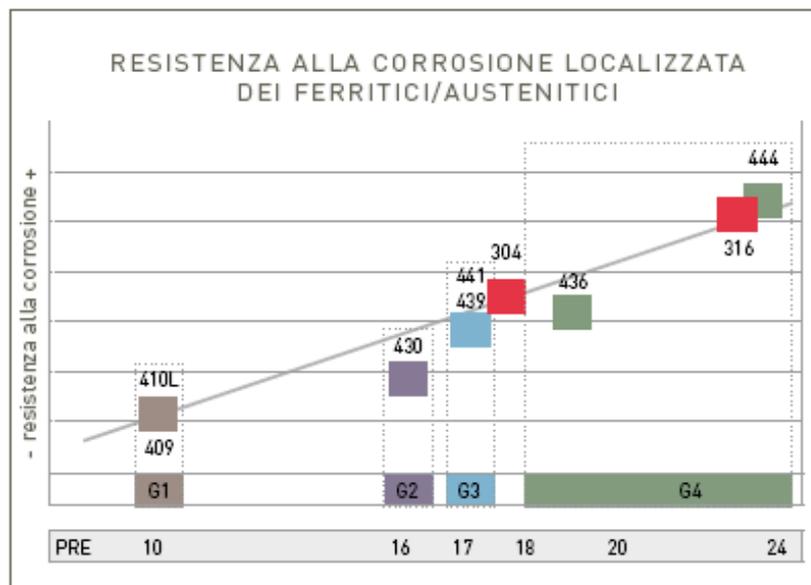
Il cromo è l'elemento chiave per la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili (non il nichel come qualche volta si immagina).

3.4.1 Resistenza alla corrosione localizzata

Le applicazioni dell'acciaio inossidabile sono prevalentemente prive di manutenzione ma, in alcuni casi, una leggera manutenzione (rimozione di depositi o sporco per esempio) potrebbe essere necessaria per assicurare una vita in esercizio senza corrosione.

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è determinata più dalla composizione chimica che dalla struttura atomica austenitica o ferritica. Per meglio dire, in termini di resistenza alla corrosione, i ferritici e gli austenitici possono essere visti come due famiglie di acciai intercambiabili.

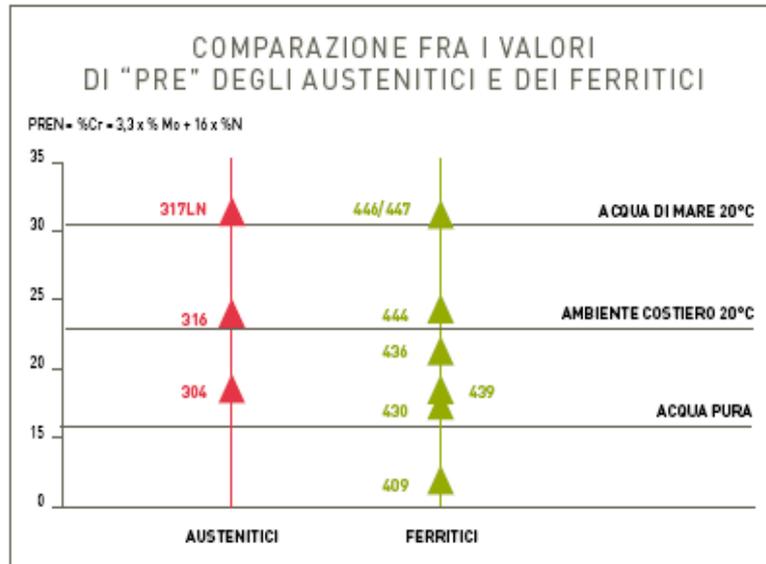
Un confronto delle proprietà di resistenza alla corrosione dei 5 gruppi ferritici con quelle degli austenitici tipo 304 evidenzia chiaramente il ruolo chiave del cromo e mostra che la resistenza alla corrosione dei tipi di inox contenenti nichel (austenitici) può essere equiparata alla maggior parte delle tipologie di acciai inossidabili ferritici. [1]



Il grafico sopra riportato mostra che solo i tipi ferritici contenenti molibdeno hanno migliore resistenza alla corrosione localizzata (pitting) del 304. In ogni modo, gli inox ferritici stabilizzati standard, sebbene posizionati leggermente sotto il 304, presentano già una resistenza al pitting molto buona. [1]

3.4.2 Il fattore pre o indice di resistenza al pitting

Il “PRE” o indice di resistenza al pitting è una misura della resistenza relativa alla corrosione per pitting degli acciai inossidabili in un ambiente contenente cloruri. Più alto è il valore di PRE, maggiore sarà la resistenza alla corrosione.



La tavola di comparazione del PRE mostra a colpo d'occhio che per ogni tipo austenitico ne esiste uno ferritico con una paragonabile resistenza alla corrosione.

Nella formula abbreviata comunemente usata per il calcolo del PRE ($PRE = \%Cr + 3.3\%Mo$), l'efficacia del molibdeno (Mo) è espressa come 3.3 volte superiore a quella del cromo contro la corrosione per pitting. In ogni caso il cromo è sempre essenziale per fornire la resistenza alla corrosione di base. Il molibdeno non può rimpiazzare questa quantità base di cromo negli acciai inossidabili, ma può essere usato per aumentare la resistenza alla corrosione.

Il contenuto di nichel non è considerato nella formula, dato che in molte applicazioni non gioca alcun ruolo nella resistenza alla corrosione per pitting.

Lo strato "passivo" degli acciai inossidabili ha bisogno di ossigeno per rimanere intatto.

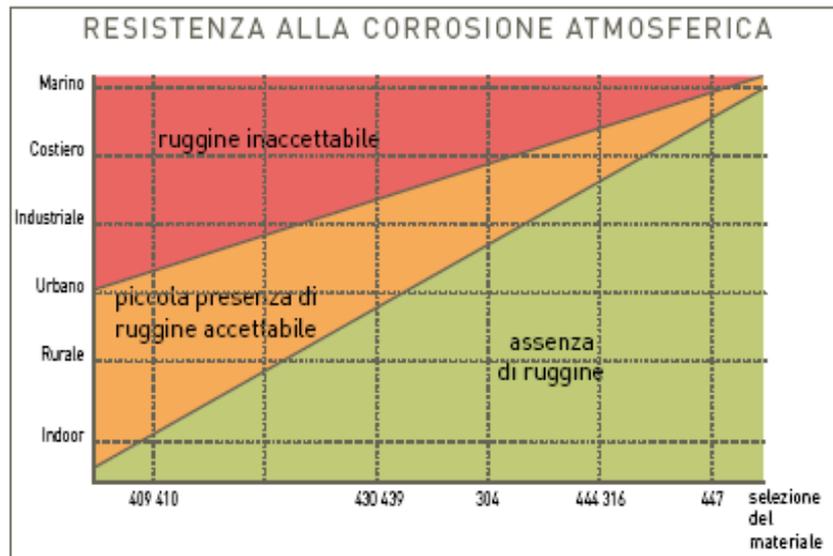
Un accumulo di depositi in punti critici può privare l'acciaio dell'ossigeno necessario per mantenere intatto lo strato passivo e portare alla corrosione del materiale.

Il propagarsi della corrosione potrebbe portare ad eventuale rottura del pezzo.

La corrosione insorge quando il pH raggiunge un valore criticamente basso (basso pH= alta acidità). Il livello di "pH" è l'unità di misura che descrive il grado di acidità o alcalinità di una soluzione. E' misurato su una scala da 0 a 14. [1]

3.4.3 Corrosione atmosferica

Questo tipo di corrosione si verifica sulla superficie dell'acciaio, nel film sottile ed umido che si forma dalla combinazione dell'umidità presente nell'aria e delle impurità. Spesso trae inizio dalla presenza di composti di cloruri o solfuri, in un ambiente industriale. Condizioni tipiche potrebbero essere, per esempio, depositi di cloruri in un'atmosfera umida e marina.



Ambienti diversi richiedono differenti tipi di acciai ferritici (serie 400) o austenitici (serie 300) per resistere alla corrosione atmosferica. In ambienti industriali, costieri e marini un po' di corrosione localizzata (pitting) può essere accettabile in certe applicazioni. [1]

I tipi ferritici possono essere impiegati in ambienti atmosferici in condizioni corrosive molto varie. Tutti i parametri concernenti le condizioni di esercizio dovrebbero essere considerati attentamente nella scelta della tipologia appropriata.

Se, per esempio, per una certa applicazione o in un particolare ambiente, è tollerata una leggera ruggine superficiale (pitting) la scelta del materiale più corretto potrebbe essere quella di un acciaio inossidabile a più basso costo. [1]

3.4.4 Resistenza alla corrosione atmosferica di acciai inossidabili con diverse finiture superficiali

Un interessante studio condotto di recente ha analizzato l'influenza della finitura superficiale sulla resistenza alla corrosione localizzata di alcune tipologie di acciaio inossidabile (AISI 304, AISI 316, AISI 430, AISI 443 e AISI 444) con diverse finiture superficiali (2B, BA e "Scotch-Bright" (SB), vedi tabella sottostante).

Descrizione	ASTM	EN 10088-2	Note
Laminato a freddo	2B	2B	Finitura laminata a freddo brillante, in cui la lamiera ricotta e decapata riceve una "skinpassata" a freddo finale su cilindri lucidi; è una finitura a freddo per usi generali.
Bright annealed	BA	2R	La finitura BA è prodotta attraverso ricottura brillante in atmosfera inerte dopo la laminazione a freddo; più liscia e brillante della finitura 2B
Scotch-Bright	SB	SB	La finitura "Scotch-Bright" (SB), classica finitura con superficie liscia, è la più usata nella produzione di elementi in acciaio inossidabile utilizzati nella realizzazione industriale di cucine domestiche).

Lo studio è stato condotto tramite un'esposizione atmosferica in ambiente urbano-marino ed una serie di polarizzazioni anodiche in NaCl 1%, al fine di classificare i diversi acciai inossidabili in base alla resistenza a corrosione localizzata per pitting.

Nel caso degli acciai inossidabili austenitici, l'effetto sulla resistenza a corrosione esercitato dalla finitura superficiale si è dimostrato determinante; invece, nel caso degli acciai inossidabili ferritici, tale effetto è risultato secondario rispetto a quello prodotto dal contenuto di cromo e molibdeno. Le prestazioni in atmosfera degli acciai inossidabili ferritici AISI 444 BA e 443 BA sono risultate particolarmente interessanti e del tutto paragonabili a quelle dei più costosi acciai inossidabili austenitici AISI 316 BA e AISI 304 BA, tanto da poterli considerare come loro possibili sostituti. [7]

Nel caso degli acciai inossidabili destinati ad applicazioni che prevedono un'esposizione in atmosfera, le finiture superficiali non hanno solo una valenza estetica ma, in stretta relazione alla loro rugosità, giocano un ruolo fondamentale nella resistenza a corrosione.

Per questa tipologia di materiali, infatti, le finiture superficiali possono influire significativamente sull'efficacia più o meno elevata del sottile strato di ossidi, di cui la superficie degli acciai inossidabili si ricopre in ambienti sufficientemente ossidanti, determinando così una peculiare auto protezione nei confronti degli agenti corrosivi.

Tra i diversi parametri superficiali che concorrono a determinare l'entità della resistenza alla corrosione atmosferica di un acciaio inossidabile, sono considerati determinanti la composizione superficiale, in particolare il contenuto di cromo, la presenza di inclusioni di solfuri, la bagnabilità e la rugosità superficiale. Se i numerosi studi condotti sull'argomento hanno stabilito chiaramente che per l'acciaio inossidabile più che per un qualsiasi altro tipo di materiale, la natura della superficie è di fondamentale importanza nel determinare una minore o maggiore resistenza alla corrosione, resta ancora difficile stabilire quale sia l'eventuale trattamento superficiale da eseguire per rendere un particolare tipo di acciaio inossidabile idoneo all'uso in un determinato ambiente corrosivo.

Tradizionalmente, per le applicazioni in ambiente urbano sono usati gli acciai inossidabili AISI 304, mentre per ambienti più aggressivi come quelli marini gli acciai inossidabili di tipo AISI 316. In questo lavoro, oltre ai tradizionali acciai austenitici per applicazioni in atmosfera AISI 304 e AISI 316, sono state prese in esame tre tipologie di acciaio inossidabile ferritico (AISI 430, AISI 443 e AISI 444) caratterizzati dalla quasi totale assenza di nichel, con tre diverse finiture superficiali (2B, BA e "Scotch-Brite" SB), al fine di stabilire la loro compatibilità con questo tipo di applicazione. A tale scopo è stata realizzata una prova di esposizione atmosferica, durante la quale i campioni d'acciaio, posti su un opportuno telaio collocato in un ambiente di tipo urbano-marino, erano sottoposti a periodiche osservazioni per verificare e registrare il diverso avanzamento della corrosione. Inoltre, sono state fatte delle misure elettrochimiche di tipo potenziometrico dinamico in soluzione di NaCl 1%, mediante registrazione di curve di polarizzazione anodica. I risultati ottenuti in entrambi i tipi di prova sono serviti a classificare i diversi tipi di acciaio inossidabile in base alla resistenza a corrosione conferita loro dalla finitura superficiale. Si è inoltre cercato di verificare la possibilità di utilizzo del più rapido metodo elettrochimico in alternativa a quello dell'esposizione atmosferica. [7]

Tra gli acciai inossidabili testati, i campioni di acciaio ferritico AISI 430 hanno mostrato la peggiore resistenza a corrosione atmosferica, indipendentemente dalla finitura superficiale (SB o BA), dimostrando di non essere assolutamente idonei per usi all'esterno in ambienti urbano-marini. Risultati certamente migliori sono stati invece ottenuti, indipendentemente dalla finitura superficiale, per l'acciaio ferritico AISI 443 (a più alto contenuto di cromo) e per l'acciaio ferritico AISI 444 (con percentuali di cromo e molibdeno paragonabili all'AISI 316). Le prestazioni di questi acciai, in termini di resistenza a corrosione, sono risultate del tutto paragonabili a quelle fornite dagli acciai austenitici AISI 304 BA e AISI 316 BA e quindi potrebbero essere presi in considerazione per essere utilizzati al posto di questi ultimi (più costosi per la presenza di nichel) in applicazioni che prevedono un'esposizione atmosferica. Inoltre, per gli acciai inossidabili ferritici testati, più che la finitura superficiale da essi posseduta, è risultata importante la loro composizione chimica (contenuto di cromo e molibdeno). L'influenza della finitura superficiale sembra essere invece particolarmente significativa nel caso degli acciai austenitici studiati, per i quali i campioni di tipo 2B sono stati decisamente più attaccati in atmosfera urbano-marina rispetto ai campioni di tipo BA. Questo risultato non è stato confermato dai risultati ottenuti con le prove di polarizzazione anodica, perché esse hanno fornito delle indicazioni sui potenziali di pitting dei campioni di acciaio austenitico con finitura 2B, non significativamente più bassi di quelli corrispondenti agli analoghi campioni con finitura BA. Nel caso invece degli acciai ferritici si è riscontrato un maggiore accordo tra i risultati ottenuti dalle prove di esposizione ed i risultati ottenuti dalle prove elettrochimiche di polarizzazione anodica. Il confronto tra i risultati ottenuti con i due tipi di prove permette di concludere che il metodo elettrochimico della polarizzazione anodica è una rapida ed efficace alternativa all'esposizione in atmosfera dei campioni studiati, anche se sono necessari ulteriori approfondimenti. [7]

3.4.5 Regole pratiche per la scelta dell'acciaio inossidabile per aumentare la resistenza alla corrosione

- Nel caso di un ambiente aggressivo, scegliere un tipo di inox con tenori di cromo e/o molibdeno più elevati.
- Evitare una finitura superficiale grossolana, preferire una superficie liscia con bassi valori di Ra; infatti, dai risultati ottenuti da alcuni studi (vedi paragrafo 3.4.4) si è potuto constatare che il tipo di finitura superficiale influenza marcatamente la resistenza alla corrosione atmosferica. [3]
- Ottimizzare la progettazione: garantire una pendenza minima di 15° per quelle superfici inclinate verso l'alto per migliorare l'effetto dovuto al dilavamento o al lavaggio.
- Evitare geometrie con interstizi (crevice).
- Tenere le superfici pulite, lavandole regolarmente, per evitare la formazione di macchie e l'accumularsi di polvere. [1]

3.4.6 Resistenza all'ossidazione a caldo

Diversamente dai due tipi di corrosione in precedenza menzionati, l'ossidazione ciclica alle alte temperature è una "corrosione a secco" che avviene ad alte temperature (>500°C) e in atmosfere ossidanti, con o senza ciclo termico.

Quando gli acciai inossidabili sono portati ad alta temperatura, si forma una "scaglia" superficiale protettiva di ossido di cromo che ostacola ulteriori ossidazioni. La scaglia e il substrato di metallo avranno differenti comportamenti di dilatazione termica, che possono incidere sulla stabilità della scaglia di ossido, specialmente in condizioni di servizio dove si susseguono frequenti cicli termici.

Il coefficiente di dilatazione della scaglia è molto basso e se quello del metallo è troppo alto, si formerà della scaglia in eccesso, che finirà col frantumarsi o spezzarsi quando il metallo si raffredderà e si contrarrà.

Grazie al loro più basso coefficiente di dilatazione termica, gli acciai inossidabili ferritici sono molto meno inclini delle leghe austenitiche alla formazione ciclica di scaglie di ossido ad alta temperatura. Dove non c'è disgregazione o rottura della scaglia, non c'è nuova ossidazione. Questo è un vantaggio particolare in applicazioni quali i sistemi di riscaldamento, nei bruciatori e nei sistemi di scarico degli autoveicoli, inclusi i collettori.

Tutte queste interessanti proprietà di resistenza alla corrosione sono lontano dall'essere le sole attrazioni degli acciai inossidabili ferritici. Sono già sufficienti, comunque, perchè i ferritici si facciano degli amici nell'attuale clima di elevati costi dei materiali.

Un esame attento delle proprietà dei ferritici tende a dare i suoi frutti. Alcuni odierni utilizzatori di austenitici, potrebbero trovare, esaminando le loro specifiche, che un ferritico è in realtà maggiormente appropriato per la loro applicazione.

Non si può poi non rilevare l'importanza di svolgere uno studio del costo del Ciclo di Vita (LCC) su qualunque potenziale applicazione. Un tale studio spesso rivela che l'acciaio inossidabile, generalmente visto come una soluzione costosa, è in realtà l'opzione a più basso costo, considerata in un'ottica di lungo termine. La resistenza alla corrosione dell'acciaio inox significa durata più lunga, meno manutenzione, più alto valore di rivendita, migliore aspetto estetico, ecc. Rende inutili le operazioni di verniciatura e galvanizzazione. E come se questo non fosse abbastanza incentivante, i costi d'investimento più bassi per i ferritici possono essere un argomento decisivo in favore dell'acciaio inossidabile in termini di scelta del materiale. [1]

3.4.7 Il caso Hawaii

Un interessante caso di corrosione di elementi in acciaio inossidabile relativi ad una cucina prodotta da Arclinea si è verificato nel giugno 2007, quando fu consegnata ed installata una cucina alle Hawaii, presso un'abitazione privata.

Dopo pochi giorni dalla data d'installazione, il cliente segnala che tutti gli elementi in acciaio inox della cucina (ante, cappa aspirante, portaposate inox, fondi sottolavello, ecc.) presentano evidente corrosione puntiforme (pitting). Il primo aspetto interessante da evidenziare è che i vari elementi inox intaccati dalla corrosione sono realizzati in alcuni casi in acciaio inossidabile AISI 304 (come le ante, i portaposate inox, ecc.), e in altri casi in acciaio inossidabile AISI 430 (come la cappa aspirante); inoltre tali elementi provengono da vari fornitori, che a loro volta hanno utilizzato diversi lotti di acciaio inossidabile, prodotto da differenti acciaierie.

Si è iniziato quindi ad approfondire la segnalazione del cliente, andando a vedere le modalità d'installazione della cucina, che risultava montata ma non ancora utilizzata dal cliente.

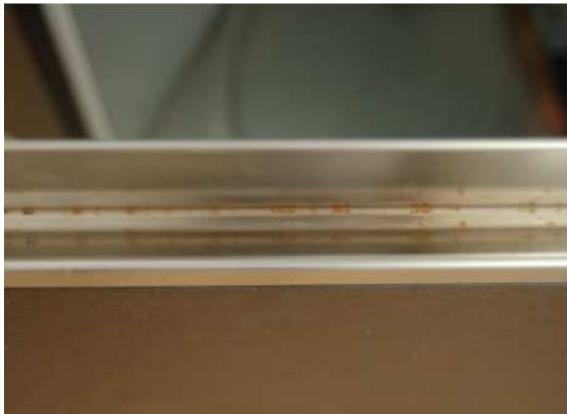
Alcune foto riportate di seguito evidenziano in maniera molto chiara la corrosione subita dagli elementi inox.



Cappa in AISI 430, produttore italiano



Sottolavello in AISI 304, produttore italiano



Anta in AISI 304, produttore italiano



Portaposate in AISI 304, produttore austriaco

A questo punto è stato chiesto ed ottenuto dal cliente la restituzione di alcuni elementi (tra i quali dei portaposate inox), per analizzare la corrosione e fornire risposte precise alle richieste di spiegazione pervenute dal cliente stesso.

Il fornitore austriaco ha analizzato il portaposate inox da lui prodotto in acciaio inossidabile AISI 304 (ed esportato in tutto il mondo), attaccato dalla corrosione, attraverso un microscopio elettronico a scansione con sistema EDX e postazione di lavoro REM.

Il produttore austriaco per realizzare questi portaposate inox utilizza da sempre un Acciaio X5 Cr Ni 18 10 (acciaio inossidabile AISI 304); la corrosione, secondo quanto risultato dalle analisi eseguite in Austria, si può far risalire esclusivamente ad una concentrazione di Cloro troppo elevata.

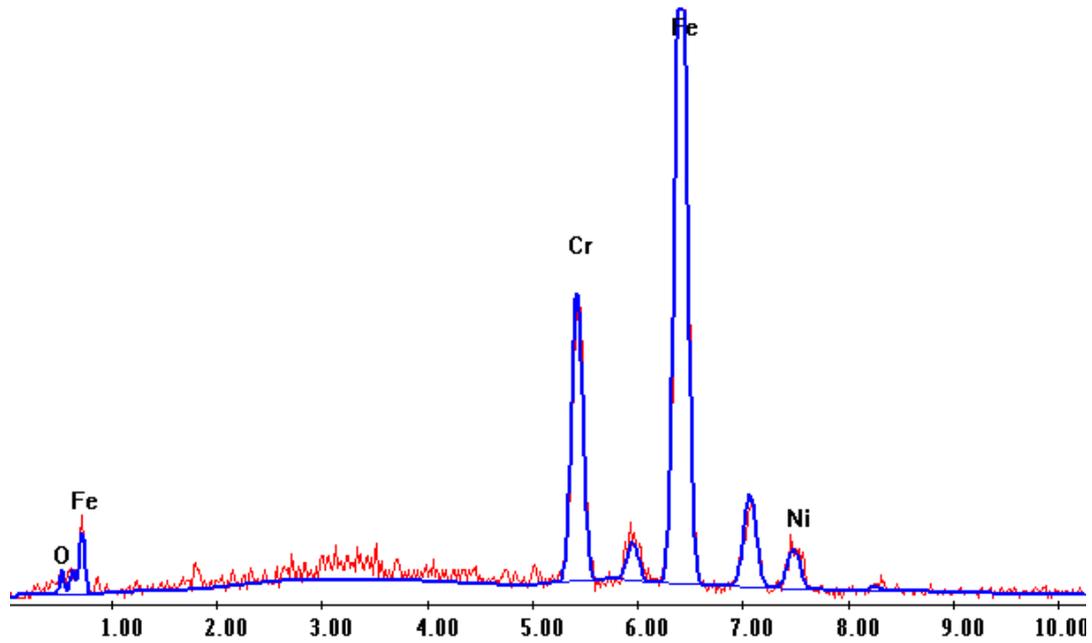
Le analisi EDX, che sono state effettuate tramite un microscopio elettronico, mostrano infatti un'altissima percentuale di Cloro, in corrispondenza della superficie fortemente corrosa.

Il cloro, in questa forma, si trova in genere nei prodotti per la pulizia, che sono usati dall'utente finale per la pulizia quotidiana della cucina, oppure si può riscontrare una forte concentrazione dello ione cloro in prossimità di località marine.

Viene riportato di seguito il diagramma EDX della zona non corrosa

C:\IMAGE\HD\07 06 22 blum\sauber\sauber.spc

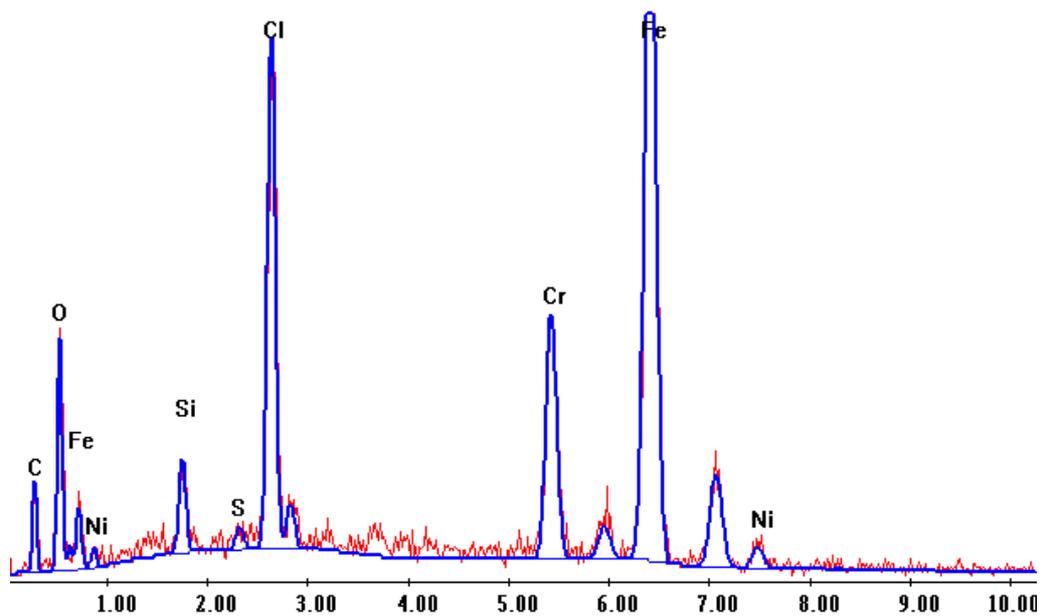
Label A:



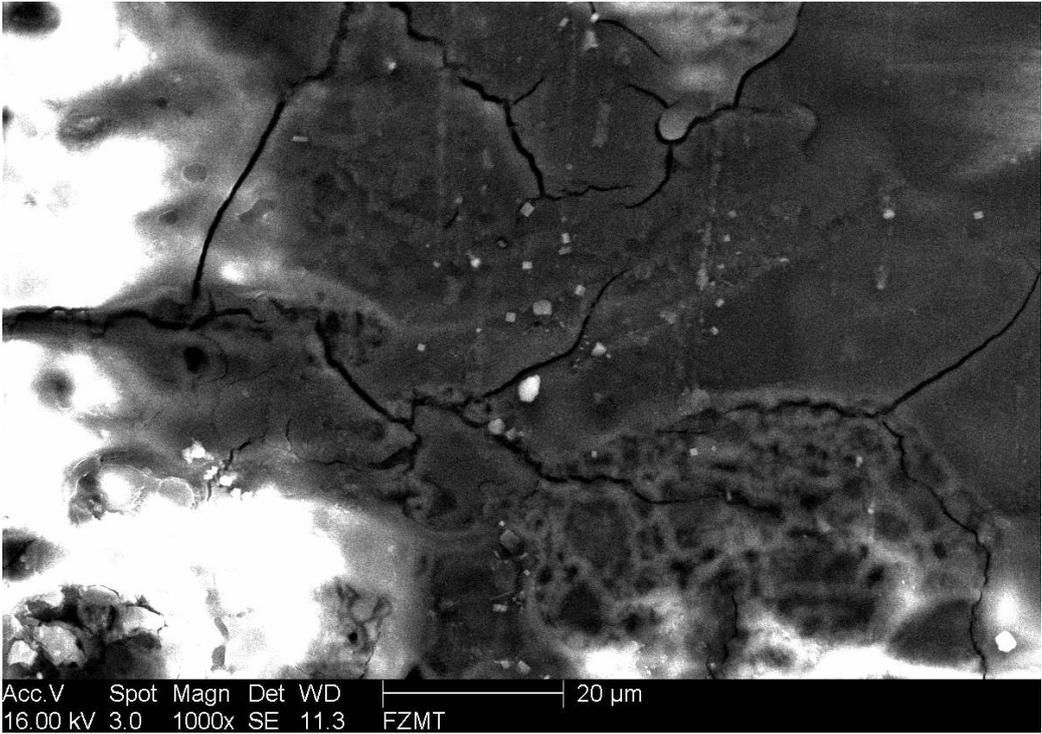
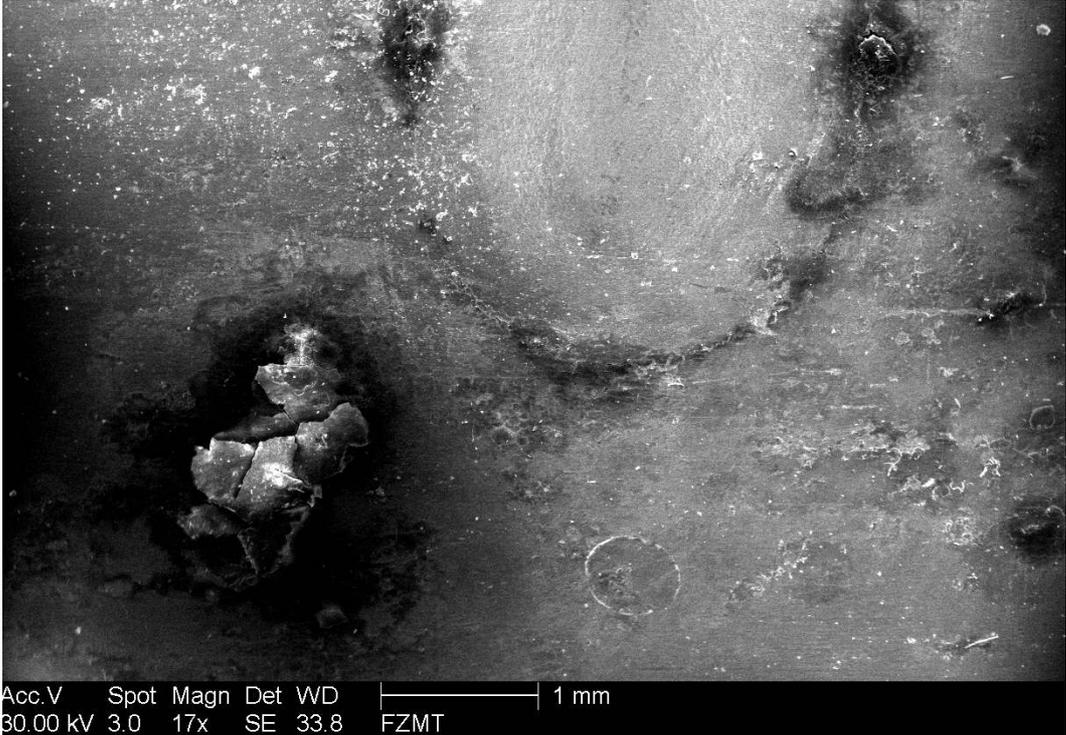
E qui sotto quello della zona corrosa (in cui si evidenzia la concentrazione dello ione cloro)

C:\IMAGE\HD\07 06 22 blum\korr\01\01.spc

Label A:



Vengono pubblicate a seguire due foto eseguite con postazione di lavoro REM della zona corrosa (nella seconda foto si vedono nettamente i bordi dei grani dell'acciaio AISI 304):



Dal sopralluogo eseguito sul posto, alle Hawaii, si è potuto appurare che la cucina era stata collocata in un'abitazione presso una località costiero/marina, posta fronte oceano, quando la stessa casa non aveva ancora porte e finestre installate, pertanto la cucina stessa era esposta agli spruzzi marini portati dalle folate di vento, che creano ovviamente un ambiente potenzialmente avverso, specialmente se la soluzione salina si concentra sulla superficie per evaporazione; in questo caso è quindi avvenuto il fenomeno della corrosione atmosferica, già trattata a pagina 25.

Recentemente, per potere avere un quadro ancora più completo della situazione concernente il confronto tra la resistenza alla corrosione degli acciai AISI 304 e degli acciai AISI 430, è stato deciso di eseguire ulteriori tests presso un Laboratorio Prove esterno all'azienda. I risultati delle prove UNI EN 12720 – Valutazione della resistenza delle superfici ai liquidi freddi, dimostrano come entrambe gli acciai siano comunque intaccati dall'acido cloridrico, con la sola differenza che il 430 inizia a macchiarsi dopo 1 ora, mentre il 304 inizia a macchiarsi dopo 6 ore. (N.B.: i risultati ottenuti sono molto simili a quelli riportati in alcune tabelle del famoso libro di G. Di Caprio, Gli acciai inossidabili, ed. Hoepli Milano, cap. 5 1979).

Questo test, assieme al caso Hawaii, conferma il fatto che, come già visto in precedenza, il cromo (e non il nichel come qualche volta si immagina) è l'elemento chiave per la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili.

In conclusione è quindi opportuno riformulare la domanda: perché pagare il nichel se non risulta essere strettamente necessario?

Seguono le due pagine di report dei relativi tests di laboratorio eseguiti e le relative due foto dei quattro provini dopo l'esecuzione dei tests.

Norma: UNI EN 12720 (Modificata con aggiunta di HCl e soda) – Valutazione della resistenza delle superfici ai liquidi freddi

Nome campione: **acciaio inox AISI 304**

Valutazione: Media 4,7

Danneggiamenti: L'acido Cloridrico inizia a macchiare dopo 6 ore

Certo	SCHEDA RINTRACCIABILITA' PROVA EN 12720	REV.0	RP.01.01
-------	---	-------	----------



Allegato al R.N° 249/11

Nome campione	Acciaio AISI 304
---------------	------------------

Data e ora inizio prova:	28/06/11	Temperatura ambiente di prova	23°C 50% U.R.
--------------------------	----------	-------------------------------	---------------

Ciclo di verniciatura	INESISTENTE
-----------------------	-------------

EN 12720 Comportamento di una superficie Verniciata a 23 liquidi freddi.
--

N°	Prodotti																			Valutaz.		
		TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	V1	V2			
1.01	Acido acetico (sol. acq. al 10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
1.02	Acido acetico (sol. acq.al 4.4%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
2	Acetone	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
3	Ammoniaca (sol.acq.al 10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4	4				
4	Succo di Mirtilli neri	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
5	Acido citrico(sol. Acq.al 10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
6	Detergente Normalizzato	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4	4				
7	Caffè (40g.solubile/□ H2O80°C)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
8.01	Disinfettante Alchil-aril-fenolo	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
8.02	Acido Cloridrico 10%	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	4	16 h	3	24 h	2	2	2	2				
9	Inchiostro stilografico	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
10.01	Alcole etilico 96%	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
10.02	Alcole etilico (sol.48%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
11	Etil-butil acetato (rapp. 1:1)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
12	Latte condensato	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
13	Olio di oliva	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
14	Olio di paraffina	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
15.01	Carbonato di sodio (sol.10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
15.02	Carbonato di sodio (sol.0.5%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
16.01	Cloruro di sodio (sol.15 %)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
16.02	Cloruro di sodio (sol. 5 %)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
17	Tè (10g /□ H2O a 80°C)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5	5				
18	Soda Caustica	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4	4				

MEDIA RISULTATI

4,7

Legenda: TA= Tempo di Applicazione, V= Valutazione, 5: Nessun cambiam. / 1:Tot.Degradato

Responsabile tecnico Esecutore prova Osservatore Direttore di laboratorio

[Signature] *[Signature]* *[Signature]* *[Signature]*

Attenz.: Questo rapporto di Prova riguarda solo i campioni provati. Questo rapporto non può essere, ridotto o modificato per nessuna ragione.

Norma: UNI EN 12720 (Modificata con aggiunta di HCl e soda) – Valutazione della resistenza delle superfici ai liquidi freddi

Nome campione: **acciaio inox AISI 430**

Valutazione: Media 4,5

Danneggiamenti: L'acido Cloridrico inizia a macchiare dopo 1 ora

Certo	SCHEDA RINTRACCIABILITA' PROVA EN 12720	REV.0	RP.01.01
-------	---	-------	----------



Allegato al R.N° 248/11

Nome campione	Acciaio AISI 430
---------------	------------------

Data e ora inizio prova:	28/06/11	Temperatura ambiente di prova	23°C 50% U.R.
--------------------------	----------	-------------------------------	---------------

Ciclo di verniciatura	INESISTENTE
-----------------------	-------------

EN 12720 Comportamento di una superficie Verniciata a 23 liquidi freddi.
--

N°	Prodotti													Valutaz.			
		TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	TA	V	V1	V2
1.01	Acido acetico (sol. acq. al 10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
1.02	Acido acetico (sol. acq.al 4.4%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	3	3	3
2	Acetone	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
3	Ammoniaca (sol.acq.al 10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
4	Succo di Mirtilli neri	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
5	Acido citrico(sol. Acq.al 10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
6	Detergente Normalizzato	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
7	Caffè (40g.solubile/□ H2O80°C)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
8.01	Disinfettante Alchil-aril-fenolo	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
8.02	Acido Cloridrico 10%	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	4	6 h	4	16 h	4	24 h	1	1	1
9	Inchiostro stilografico	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
10.01	Alcole etilico 96%	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
10.02	Alcole etilico (sol.48%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
11	Etil-butil acetato (rapp. 1:1)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
12	Latte condensato	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
13	Olio di oliva	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
14	Olio di paraffina	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
15.01	Carbonato di sodio (sol.10%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
15.02	Carbonato di sodio (sol.0.5%)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
16.01	Cloruro di sodio (sol.15 %)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
16.02	Cloruro di sodio (sol. 5 %)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	4	4	4
17	Tè (10g /□ H2O a 80°C)	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5
18	Soda Caustica	10 S	5	2min	5	10m	5	1 h	5	6 h	5	16 h	5	24 h	5	5	5

MEDIA RISULTATI

4,5

Legenda: TA= Tempo di Applicazione, V= Valutazione, 5: Nessun cambiam. / 1:Tot.Degradato

Responsabile tecnico Esecutore prova Osservatore Direttore di laboratorio

Attenz.: Questo rapporto di Prova riguarda solo i campioni provati. Questo rapporto non può essere, ridotto o modificato per nessuna ragione.

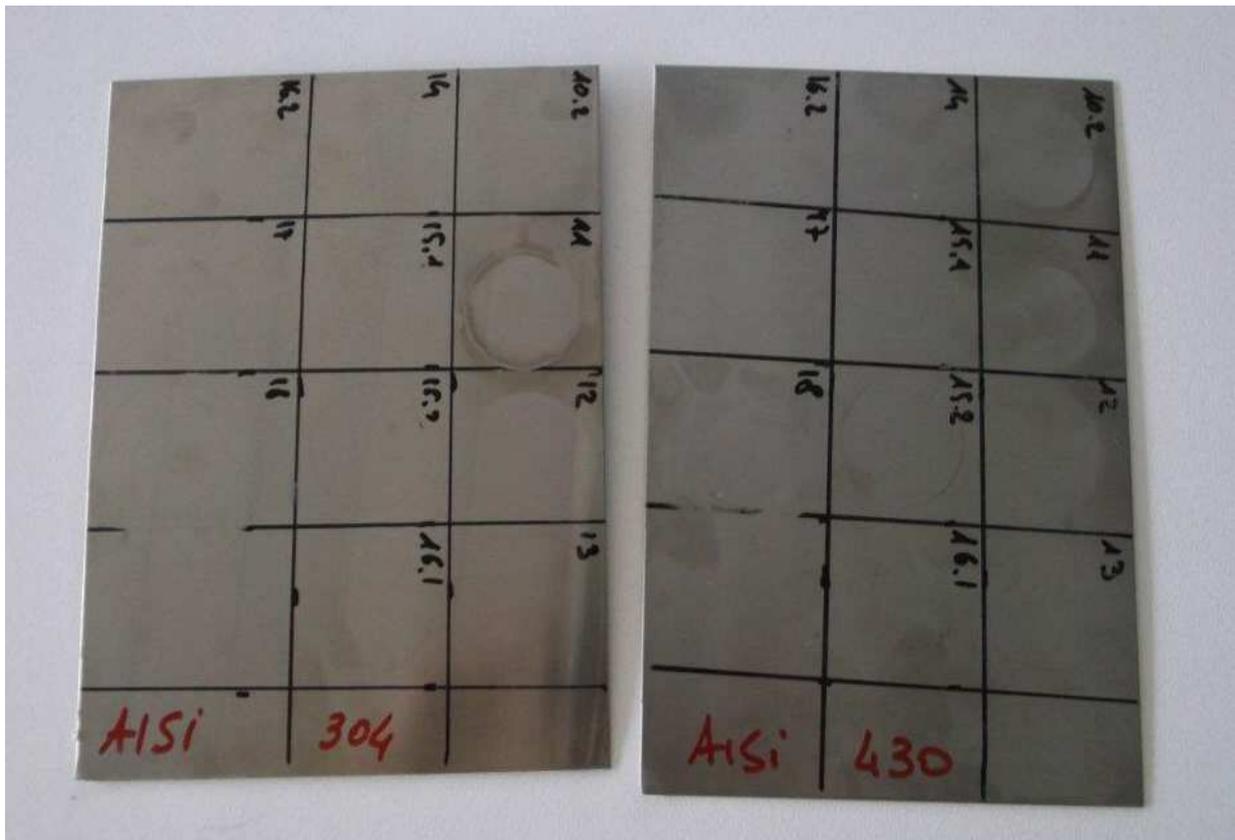
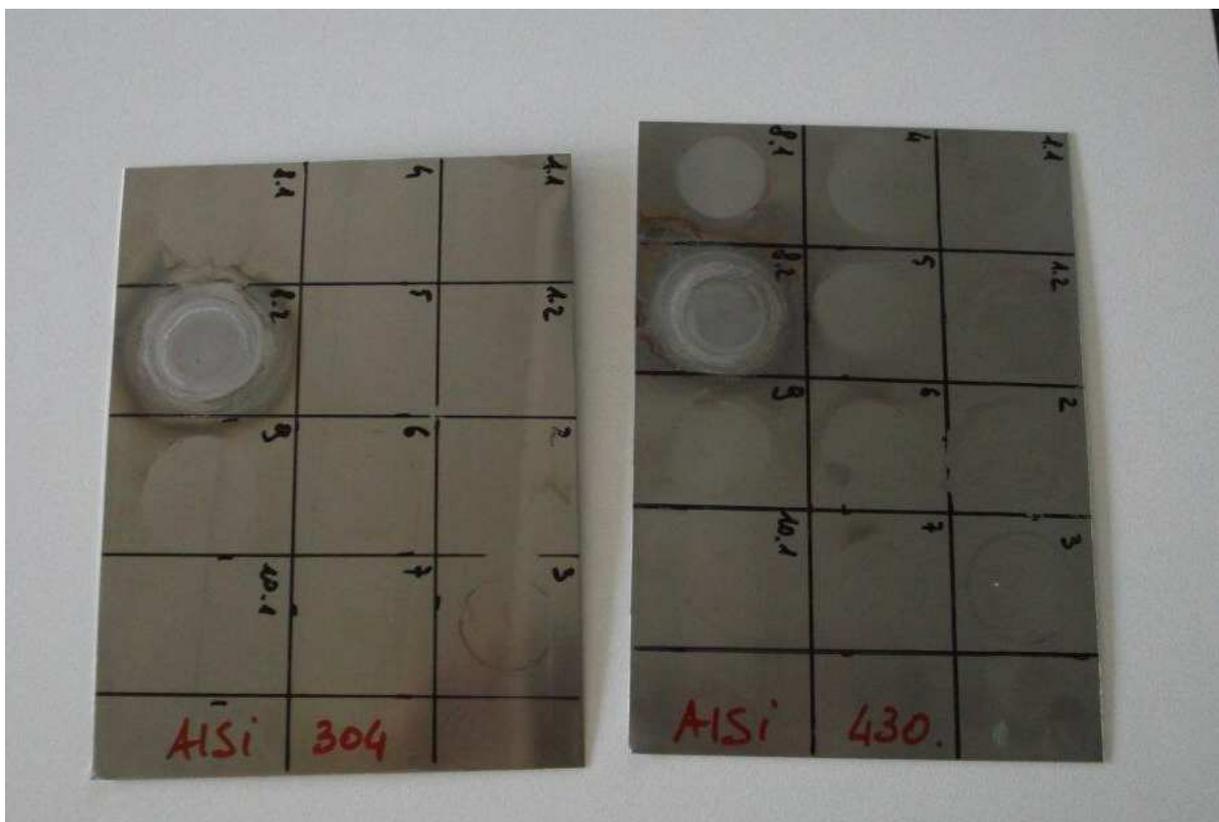


Foto dei provini al termine dei tests di resistenza alla corrosione

UNI EN 12720 (Modificata con aggiunta di HCl e soda) – Valutazione della resistenza delle superfici ai liquidi freddi.



3.4.8 Conclusioni

L'analisi condotta con la realizzazione e stesura di questo documento nasce, come anticipato all'inizio del lavoro, dalla necessità delle aziende di valutare con la massima attenzione i costi d'acquisto e/o di produzione, i possibili risparmi ed economie, in particolare in una fase importante di crisi dei mercati come questa. La ricerca di nuovi materiali aventi basso costo, e la richiesta di sostituzione di materiali costosi con altrettanti più economici è sempre più un'attività che gli uffici di Ricerca & Sviluppo e/o gli uffici Acquisti devono portare avanti quotidianamente. Questo documento porta alla conclusione che per ogni acciaio inossidabile austenitico (dal prezzo elevato e instabile, causato a sua volta dal prezzo altalenante del nichel), esiste un corrispondente acciaio inossidabile ferritico e, in particolare, per la produzione industriale di cucine destinate ad ambienti domestici indoor, posso sostituire l'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 con l'acciaio inossidabile ferritico AISI 430. Chiaramente vanno sempre verificate tutte le condizioni di utilizzo dell'elemento in oggetto, prima di decidere quale tipologia di acciaio inox scegliere.

Ad esempio, sono di fondamentale importanza i fattori correlabili con la durabilità estetica e la resistenza alla corrosione; nella tabella di seguito sono riportati i criteri di scelta degli acciai inossidabili per impieghi architettonici in relazione alle atmosfere di esposizione. [6]

Criteri generali di scelta degli acciai inox per impieghi architettonici:

Acciai	Atmosfere di esposizione										
	Interna		Rurale		Urbana		Industriale		Marina		
	n	a	n	a	n	a	n	a	n	a	
AISI 430	■	□	■	□	□	—	—	—	—	—	—
AISI 304	■	□	■	□	■	□	■	□	□	—	—
AISI 316	■	■	■	■	■	■	■	□	■	□	□

Legenda:

■ durabilità eccellente/elevata

□ durabilità dipende da specifiche condizioni microclimatiche degli ambienti e dai cicli di manutenzione attuabili

- non raccomandato

Livelli di aggressività degli ambienti interni:

n condizioni tipiche di ambienti interni domestici e pubblici

a condizioni particolari con elevata umidità e/o presenza di alte concentrazioni di inquinanti (ad es. piscine, ambienti industriali...)

livelli di aggressività degli ambienti esterni:

n condizioni tipiche riscontrabili in zone a clima temperato

a condizioni con forti concentrazioni locali di inquinanti atmosferici (SO₂, particolato, vapori acidi, nebbie saline, spruzzi di Sali antighiaccio...) [6]

Un'altra considerazione, questa volta di natura esclusivamente estetica, riguarda la differenza di "tonalità colore" tra l'acciaio inox AISI 304 e l'acciaio inox AISI 430.

Infatti, mentre l'acciaio inox AISI 430 è tendenzialmente grigio/azzurro (presenta una "tonalità fredda"), si osserva che l'acciaio inox AISI 304 è tendenzialmente giallognolo (presenta in altre parole una "tonalità calda"). Questo porta a fare altre scelte, in alcuni casi di fondamentale importanza, sulla tipologia di acciaio da utilizzare, e cioè devo prima verificare se posso abbinare elementi in acciaio inox AISI 304 con elementi in acciaio inox AISI 430, data questa differenza estetica (non trascurabile in alcune applicazioni), dovuta appunto alla "tonalità calda" o "tonalità fredda". Ad esempio, a pagina 18, nella foto in basso (cucina a parete modello "Italia"), è stata fotografata una cucina con zoccoli, ante, piano e schienale in acciaio inox AISI 304; tecnicamente si potrebbero realizzare le ante in acciaio inox AISI 430 (e si otterrebbe un notevole risparmio), ma ci sarebbe una differenza estetica non accettabile tra le ante stesse, che risulterebbero di "colorazione grigio/azzurra", e il bordo frontale del piano, che essendo in acciaio inox AISI 304, risulterebbe di "colorazione giallastra".

Bibliografia

- [1] International Stainless Steel Forum (ISSF). The ferritic solution. Guida agli acciai inossidabili ferritici, Aprile 2007.
- [2] Corso di Laurea in “Chimica dei Materiali e Tecnologie Ceramiche” – Faenza
Programma del corso di Metallurgia (Prof. Giuseppe Palombarini) Dispense, Parte II
Gli acciai inossidabili, Giugno 2004.
- [3] T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi, Resistenza alla corrosione atmosferica di acciai inossidabili di largo impiego. Memoria presentata al 30° Convegno Nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004.
- [4] A. Cigada, G.Re – Metallurgia – Vol. II, clup, Milano, testo esaurito e non più stampato.
- [5] Book Arclinea, Arclinea Collection. Designed and coordinated by Antonio Citterio. 2011-2012 Edition.
- [6] ThyssenKrupp Acciai Speciali Terni, L'acciaio inossidabile nell'edilizia e nell'architettura, Manuale d'uso, Febbraio 2003.
- [7] T. Bellezze, A.M. Quaranta, G. Roventi, R. Fratesi, Resistenza alla corrosione atmosferica di acciai inossidabili con diverse finiture superficiali, Memoria del Settembre 2009.