

1222 • 2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Tesi di laurea in Ingegneria
Meccanica

ANALISI DELLE CAUSE DI CORROSIONE E SPORCAMENTO IN
FORNI PROFESSIONALI PER COTTURA DI CIBI IN ACCIAIO
INOSSIDABILE

a cura di Amedeo Festival

Relatore:

Professor Manuele Dabalà
Dipartimento di
Ingegneria Industriale

Anno accademico 2022/2023

SOMMARIO

Capitolo I: introduzione, cosa sono, come sono fatti e come funzionano i forni per la ristorazione professionali.....	1
Problemi di corrosione e sporcamento nei forni professionali	2
.....	
Capitolo II: cos'è la corrosione metallica.....	3
Tipologie e fattori che influenzano la corrosione metallica	6
.....	
Capitolo III: fenomeni di sporcamento/incrostazione.....	7
Superfici antiaderenti e superidrofobiche.....	11
.....	
Capitolo IV: tecniche per aumentare la resistenza a corrosione degli acciai.....	12
Elettrolucidatura.....	15
Rivestimenti superidrofobici.....	17
.....	
Bibliografia.....	22

FORNI PROFESSIONALI PER LA COTTURA DI ALIMENTI

Introduzione

I forni per la cottura professionale di cui si parlerà nella trattazione sono forni combinati progettati e realizzati dall'azienda UNOX e sono destinati alla cottura di una grande varietà di alimenti che vanno dal campo della pasticceria a quello della gastronomia. Il problema riscontrato dall'azienda in alcuni forni è che le pareti della camera di cottura e il vetro della porta tendono a rovinarsi con il tempo presentando dei depositi biancastri che non vengono facilmente rimossi né da una pulizia manuale delle superfici a base di prodotti alcalini/acidi né con l'azionamento di un lavaggio automatico di cui i forni sono dotati. Analisi morfologiche delle pareti hanno evidenziato la presenza di irregolarità superficiali, come pori, microcanali dove va ad accumularsi il cibo cucinato o il calcare o altri sali che possono essere presenti nell'acqua utilizzata per produrre vapore o nell'alimento. Di conseguenza le pareti del forno si ricoprono progressivamente di una patina opaca che compromette alla fine lo stato di finitura superficiale. Le pareti della camera di cottura di questi forni sono in acciaio inossidabile austenitico AISI 304 o AISI 316L (cioè "low carbon", percentuale di carbonio $<0,1\%$ in lega), materiali preferibili nel campo dell'industria del cibo per la loro resistenza alla corrosione, per le proprietà meccaniche e la loro facilità di pulizia. L'acciaio AISI 316L, rispetto all'AISI 304, è definito dall'aggiunta di molibdeno in percentuali massime del 5% che aumenta la resistenza alla corrosione, e garantisce inoltre ottime caratteristiche meccaniche, buona lavorabilità, e biocompatibilità.

Funzionamento

Questi forni professionali rientrano nella categoria dei forni combinati perché possiedono uno o più ventilatori ed elementi riscaldanti per cucinare gli alimenti per convezione, ovvero l'aria presente in camera di cottura mossa dai ventilatori e riscaldata cede a sua volta calore al cibo con cui viene a contatto, e sono inoltre in grado di produrre vapore per accelerare e migliorare i processi di cottura. I forni combinati possono essere classificati in base al campo di utilizzo o in base alla tipologia di riscaldamento utilizzata per riscaldare l'aria e produrre vapore. Secondo il campo di utilizzo, i forni possono essere suddivisi in forni per la gastronomia e forni per la pasticceria. Secondo la tipologia di riscaldamento, i forni possono essere classificati in:

-elettrici, ovvero dotati in camera di cottura di resistenze elettriche che, attraversate da corrente, per effetto joule riscaldano l'aria con cui vengono a contatto;

-a gas, ovvero dotati in camera di cottura di condotti (chiamate canne) alimentati con i fumi caldi prodotti per reazione di combustione tra l'aria e un gas (es. metano).

A differenza della maggior parte dei forni professionali presenti sul mercato, il vapore nei forni in esame non viene prodotto esternamente con un boiler ma direttamente in camera. L'acqua proveniente dalla rete idrica viene dapprima trattata con resine a scambio ionico se la sua durezza carbonatica è superiore al valore di soglia (acque dure >350 p.p.m. di CaCO_3 , acque dolci <50 p.p.m. di CaCO_3) o con un'osmosi inversa se sono presenti sopra una certa concentrazione dei sali corrosivi come i cloruri. Successivamente attraverso un tubo l'acqua viene iniettata in corrispondenza della zona di aspirazione dei ventilatori. Le pale dei ventilatori frammentano il flusso dell'acqua in gocce le quali, quando entrano in contatto con l'elemento di riscaldamento del forno (resistenza elettrica o canne come descritto sopra), evaporano. Il punto di forza di questa tecnologia è pertanto la produzione istantanea e diretta di vapore dentro al forno senza l'utilizzo di un componente aggiuntivo come il boiler. L'unico problema sta nel fatto che, in realtà, non tutta l'acqua immessa nella camera di cottura evapora nello stesso momento, ma delle frazioni d'acqua evaporano in tempi successivi. In questi istanti in cui l'acqua è evaporata solo parzialmente, possono esserci le condizioni per cui si verificano fenomeni di corrosione acquosa. Le gocce d'acqua non ancora evaporate che si depositano sulle pareti del forno costituiscono un buon elettrolita nella corrosione delle superfici di acciaio. Inoltre, non tutti i sali disciolti nell'acqua evaporano e man mano che le gocce evaporano aumentano i sali depositati sulla superficie. È possibile, quindi, che l'origine della patina osservata nelle analisi morfologiche delle superfici, sia legata a fenomeni di corrosione dell'acciaio, dove l'azione corrosiva di certi elementi nell'ambiente di cottura possono aggredire il film di passività degli acciai inossidabili indebolendolo, dove i cloruri contenuti nell'acqua o nei sali, ad esempio, reagiscono con il cromo che è presente in grandi quantità nello strato passivo. Per investigare sul problema e capirne le cause sarà necessario quindi discutere i fenomeni di corrosione e sporcamento, e la risposta degli acciai di utilizzo nei forni per, infine, proporre delle soluzioni al problema, attraverso lavorazioni di finitura o rivestimenti possibili per le superfici.

CORROSIONE

Generalità sulla corrosione

Per approfondire le dinamiche di corrosione dei forni è necessario capire il meccanismo e le cause che portano allo sviluppo di questo fenomeno. La corrosione è un fenomeno elettrochimico che si attiva in presenza di un catodo, un anodo, un elettrolita (come può esserlo una goccia d'acqua depositata sulla superficie dell'acciaio) e una continuità elettrica fra i tre componenti, in sostanza in presenza di una cella elettrolitica o cella galvanica. In una corrosione di un metallo (ad esempio in ambiente acquoso) l'anodo, l'area soggetta a reazione di ossidazione, e il catodo, l'area soggetta a reazione di riduzione, sono localizzate su scala microscopica sulla superficie del metallo, e hanno una differenza di potenziale che alimenta l'azione galvanica. Allo stesso modo, su una lamiera di acciaio, ad esempio, in presenza di acqua (quindi un'ambiente spesso ricco di sali) che funge da elettrolita, si possono creare le condizioni perché avvenga una reazione corrosiva. La reazione corrosiva comporta uno scambio elettrico per mezzo degli elettroni nel metallo e degli ioni in un elettrolita conduttore, come l'acqua condensata sulla superficie. La reazione complessiva è composta da due semireazioni, una di dissoluzione del metallo (che è l'anodo) nota come ossidazione, che ha come prodotto ioni di metallo, e una semireazione di riduzione, una reazione di riduzione dell'ossigeno, con la formazione di ioni OH. I prodotti di queste due reazioni reagiscono nell'acqua formando gli ossidi che si depositano sulla superficie del metallo. Le reazioni di ossidoriduzione possono verificarsi su aree della superficie del metallo con una distribuzione più o meno omogenea, provocando un attacco uniforme oppure localmente e separatamente, generando forme di corrosione localizzata come ad esempio il pitting, forma di corrosione che si discuterà in seguito. Gli acciai, ma in generale tutti i metalli, hanno grande affinità con ossigeno, acqua, zolfo e anidride carbonica, e a contatto tendono a formare uno strato di ossidi sulla superficie direttamente esposta a questi elementi (attraverso il meccanismo appena illustrato). Questo strato di ossidi, detto strato di passivazione, protegge la superficie rallentando il progredire dell'azione ossidante, dove altrimenti, senza lo strato di ossidi, le reazioni corrosive troverebbero nuovo materiale con cui reagire erodendo sempre più in profondità l'acciaio.

Fattori che influenzano la corrosione

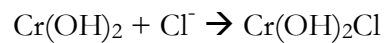
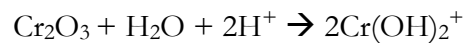
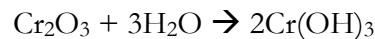
I processi corrosivi deteriorano il metallo in base a certi parametri in cui gli acciai stessi si trovano a lavorare. Individuare la causa di certi fenomeni è complicato, in quanto più agenti intervengono e si combinano generando la complessiva azione corrosiva. Questi fattori sono ad esempio il contenuto di ossigeno, la temperatura e la pressione dell'ambiente a cui è esposto l'acciaio, la presenza di cloruri nella soluzione a contatto con l'acciaio, il pH della soluzione stessa, la rugosità della superficie dell'acciaio ecc. e hanno tutti effetti significativi sul comportamento della corrosione. Partendo dalla temperatura, le variazioni di temperatura possono agire diversamente a seconda si tratti di variazioni cicliche o non cicliche. Nel primo caso i danni maggiori sono provocati dalla condensa sul metallo: vapori, contenuti nell'ambiente di lavoro, a causa delle variazioni di temperatura condensano sulla superficie e possono costituire dei buoni elettroliti e dare il via a reazioni corrosive come spiegato precedentemente. Nel caso di variazioni termiche non cicliche si ha che l'incremento di temperatura aumenta generalmente la velocità di corrosione, in quanto sono favoriti i processi diffusivi e aumenta l'agitazione termica, accelerando le reazioni corrosive. Altre volte l'aumento di temperatura provoca una variazione delle caratteristiche della soluzione. Nella corrosione per ossigeno, ad esempio, l'aumento di temperatura agisce facilitando la diffusione dell'ossigeno nel metallo e diminuendone la solubilità nella soluzione a contatto con la superficie del metallo. In caso di soluzioni contenenti anidride carbonica libera o bicarbonato di calcio, l'aumento di temperatura può provocare variazioni di pH e precipitazione di CaCO_3 , in seguito alla diminuzione di solubilità della CO_2 , presente in soluzione. Anche nei processi di scambio termico possono insorgere problemi di corrosione a causa di dilatazioni e sforzi meccanici o per distribuzione disuniforme della temperatura, dovuta ad esempio a incrostazioni o la presenza di corpi estranei sulla superficie metallica. Il deposito di incrostazioni sulla superficie impedisce infatti lo scambio termico del metallo con la soluzione di contatto, provocando così un aumento della temperatura locale e di conseguenza del rischio di rottura di passività dell'acciaio. Infine, per i materiali metallici esistono delle temperature critiche oltre le quali varia la struttura cristallina e di conseguenza le caratteristiche di resistenza alla corrosione; ad esempio, gli acciai inossidabili sono più soggetti alla corrosione intercristallina, se portati a temperature tra circa 400 e 900°C (sensibilizzazione). Le elevate temperature causano la formazione di carburi di cromo che precipitano a bordo grano, provocando un impoverimento di cromo della matrice adiacente e perde quindi la capacità di passivarsi. Poiché negli acciai inossidabili l'elemento principale per creare la passivazione è il cromo, è chiaro che esso deve essere in soluzione (nella matrice alfa negli acciai al solo cromo, nella matrice gamma negli acciai austenitici) e non precipitato sotto forma di carburi. Tale sottrazione di cromo ha un effetto diretto sulla passivazione ed uno indiretto per aumento della disomogeneità strutturale. Numerosi altri fattori possono influenzare la cinetica del processo corrosivo, tra di essi lo stato di

finitura del metallo. È noto, infatti, che la superficie di un acciaio è più facilmente passivabile se perfettamente liscia e, una volta passivata, tale superficie è più difficilmente attaccabile rispetto a una superficie rugosa. In sostanza, perciò, una superficie liscia è da considerarsi più resistente alla corrosione della seconda; un metallo lucidato elettroliticamente oppone un'ottima resistenza alla corrosione. Danneggiamenti superficiali, graffiature sullo strato passivo, che nei forni potrebbero essere causate, ad esempio, da urti accidentali nel carico e scarico del cibo o la presenza di particelle abrasive che strisciano le superfici, hanno un effetto determinante. La pellicola passivante può venire modificata oltre che per cause meccaniche anche per cause chimiche e chimico-fisiche, e cambiare così il suo comportamento, ad esempio cloruri (Cl) tendono a formare cloruri di cromo impoverendo lo strato passivo. Anche le sollecitazioni meccaniche agenti su un metallo possono dar luogo a forme di corrosione specifiche (es. stress corrosion, corrosione per fatica, ecc.). Le sollecitazioni possono essere anche interne al metallo, (es. deformazioni residue prodotte ad esempio da precedenti lavorazioni di laminazione o altre lavorazioni meccaniche) o esterne al metallo (es. deformazioni plastiche od elastiche, ad esempio per: peso proprio, forze applicate, dilatazione termica, vibrazioni, ecc.). In un forno, ad esempio, le guide metalliche sono collegate alle pareti di acciaio e devono sostenere il peso del cibo che si introduce, quindi, le giunzioni e la parete sono soggetti alla forza peso.

Corrosione per pitting

La natura elettrochimica della corrosione porta la realizzazione di forme diverse di attacco in base alla maggiore o minore tendenza alla localizzazione delle aree anodiche e catodiche: la corrosione può essere localizzata più in certe zone della superficie o può essere più estesa. Ciò è determinato dall'insieme di una serie di fattori ambientali, metallografici, meccanici e geometrici i cui differenti contributi si combinano in modi diversi, realizzando delle differenti forme di attacco. L'identificazione delle forme di corrosione è necessaria per capire le cause che hanno determinato il processo corrosivo nei forni. Una forma di corrosione che rispetta le caratteristiche individuate dalle analisi morfologiche delle superfici metalliche dei forni è il pitting. Si tratta di una corrosione localizzata che interessa parti limitate della superficie metallica e si manifesta con la formazione di cavità dette crateri, "pits". Il pitting può risultare di tipo penetrante o di tipo cavernizzante, penetrante significa che l'azione corrosiva continua in profondità, perpendicolarmente alla superficie, mentre cavernizzante significa che dopo una fase iniziale penetrante l'azione corrosiva procede prevalentemente in direzione orizzontale creando delle vere e proprie cavità sotto la superficie. Dal punto di vista morfologico, in generale, la profondità dei pits è circa tra 0,1 e 1 mm ed è sempre maggiore del diametro esterno, ma che talvolta può assumere anche dimensioni dell'ordine del micron. Anche gli acciai inossidabili risultano affetti da corrosione per pitting, ad esempio, per azione di soluzioni a debole carattere

ossidante contenenti ioni specifici (es. alogenuri, perclorici, ecc.). In generale, gli acciai inossidabili austenitici soffrono in ambienti acquosi di corrosione per pitting, specie in ambienti dove sono presenti cloruri, anidride carbonica e ioni di solfuro (in forma di solfuro di ferro), che possono accumularsi nelle aree danneggiate dello strato passivo, inibendo l'abilità di riparazione dello stesso, con il risultato di una corrosione localizzata e l'accelerazione dell'azione di pitting. La reazione che si potrebbe verificare nella rottura dello strato di passivazione con il possibile innesco di corrosione per pitting in presenza di ioni cloruro ha la forma:



Il pitting tende a seguire la gravità assumendo una direzione di accrescimento in senso verticale e tende ad evitare le superfici risentendo dell'effetto del diverso grado di incrudimento delle pareti. Infatti, molto spesso le superfici degli acciai sono più dure rispetto alle zone interne del pezzo, a causa delle lavorazioni meccaniche (ad es. laminazione) che hanno subito per essere realizzati, quindi, l'accrescimento del pitting tende a svilupparsi nel cuore dei componenti. Le asperità superficiali favoriscono i processi di innesco specialmente nelle zone di massimo raggio di curvatura, essendo tali punti di maggior energia superficiale e passivabili con più difficoltà. Il pitting si forma preferenzialmente nelle zone più difficilmente raggiungibili dall'ossigeno e quindi a passività più labile, come spigoli e angoli, o stretti interstizi. Altri punti più deboli dal punto di vista della passività sono i bordi dei grani, le bande di scorrimento, le inclusioni ecc. perché sono disomogeneità strutturali, cioè generano discontinuità nel reticolo strutturale, e creano aree sulla superficie dell'acciaio a diverso potenziale elettrochimico rispetto alla superficie circostante e questo causa corrosione. Zone critiche, inoltre, sono le zone adiacenti alle saldature perché si ricoprono di uno strato di ossidi di natura diversa dallo strato di passività che protegge normalmente il metallo. Questo strato di ossidi è poco protettivo ed ostacola la passivazione del metallo sottostante perché presenta irregolarità, pori e fessure.

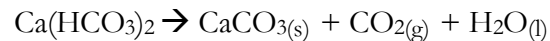
SPORCAMENTO E INCROSTAZIONI

Problemi di sporcammento e incrostazione

Il termine incrostazione generalmente è riferito ad un processo indesiderato in cui su una superficie si deposita del materiale proveniente dall'ambiente circostante. È di nostro interesse studiare le cause delle incrostazioni sulle pareti dei forni. L'adesione di incrostazioni sulle pareti dei forni è il risultato di un insieme di interazioni che coinvolgono la superficie degli acciai, le sostanze provenienti dal cibo e l'acqua, insieme ad ogni altro soluto presente nel sistema. Queste interazioni sono fortemente influenzate dalle proprietà delle superfici: il tipo di finitura superficiale, la rugosità, l'energia libera della superficie, la bagnabilità e la storia dell'acciaio (lavorazioni meccaniche, deformazioni subite, invecchiamento ecc.) Una struttura superficiale non omogenea con difetti, come si è rilevato in alcuni forni in discussione, può favorire l'accumulo di depositi di cibo. Questo anche perché una superficie con irregolarità e asperità superficiali ha un'alta energia superficiale rendendola più predisposta alla formazione di incrostazioni, perché le forze di adesione che si vengono a creare tra la superficie e le sostanze contaminanti provenienti dal cibo, sono di maggiore entità. Il livello di energia libera superficiale disponibile permette la formazione di legami di adesione più o meno intensi. Secondo degli studi sulla meccanica di formazione delle incrostazioni, sul metallo si forma uno strato di collegamento, di transizione che agisce da interfaccia tra la matrice metallica e l'incrostazione. L'incrostazione tende a crescere più facilmente se ha una struttura reticolare e parametri simili allo strato di interfaccia; interfaccia che potrebbe essere proprio i prodotti di corrosione o ossidazione della matrice metallica. Un fattore importante è la rugosità superficiale: l'adesione è più facile su superfici rugose, quindi, una superficie liscia con un'aumentata uniformità comporta una diminuzione dell'energia superficiale. L'energia di superficie è associata alla formazione di un legame adesivo [6]. In generale, a parte casi specifici, le superfici con più alta energia libera inducono maggiormente l'adesione delle incrostazioni. Quindi l'adesione su superfici ruvide può essere favorita a causa dell'energia superficiale alta intrinseca degli atomi di una superficie con asperità. L'adesione di incrostazioni, però, non ha una relazione lineare con la rugosità superficiale, ed è correlata alla resistenza a corrosione. Una superficie lucidata superficialmente con una bassa rugosità non necessariamente possiede migliori proprietà anti-incrostanti, esse dipendono maggiormente dalla corrosione della matrice metallica. La formazione di uno strato di ossidi (strato di transizione

di cui si è parlato sopra) per ossidazione o corrosione della matrice metallica può fungere da collegamento tra matrice e incrostazione. Quindi, una superficie facilmente corrodibile tende a creare i presupposti per l'adesione di incrostazioni dando il via all'accrescimento di incrostazioni sulla superficie. Nell'ambito dei forni professionali è di interesse capire le cause di incrostazioni e sporcamenti che persistono anche dopo diversi cicli di lavaggio. In particolare, nella zona del carter dei forni si sono osservati dei depositi bianchi che attraverso analisi SEM-EDX (microscopio elettronico accoppiato con fluorescenza a raggi X) e allo stereomicroscopio sono state rivelate la natura e la morfologia dei depositi solidi bianchi. Le misure SEM hanno rivelato che lo strato aderente bianco è ortofosfato di calcio o calcare. Mentre l'analisi morfologica allo stereomicroscopio mostra che la superficie del metallo presenta delle porosità e dei graffi che sono stati riempiti dall'ortofosfato di calcio e calcare, motivo per cui anche dopo intensi cicli di lavaggio sia manuali che automatici con acido anticalcare, non viene eliminato questo deposito. La fonte di fosfato potrebbe essere il cibo, dato che sia nel detergente sia nell'acqua, nei casi esaminati, non ci sono fosfati. La fonte di fosfato potrebbe essere quindi alimenti o altre sostanze esterne utilizzate in cottura contenenti acido fosforico o altri fosfati. Come viene documentato nella ricerca di Rosmaninho e Melo [8], l'incrostazione di fosfato di calcio durante la fase di cottura è un processo di cristallizzazione/precipitazione, dove si formano gruppi di ioni e molecole stabili, che interessano la superficie del metallo. Si forma così uno strato iniziale, che permette l'aggregazione e il deposito di altre molecole, costituendo la base per la formazione di uno strato di incrostazione. Le caratteristiche della superficie incidono sul metodo di formazione e sulla quantità di incrostazioni, in particolare si è dimostrato, come anche riportato in precedenza, che i depositi di fosfato di calcio, ma in generale di tutte le sostanze contaminanti presenti nell'ambiente di cottura, aumentano con l'incremento dell'energia libera della superficie dell'acciaio. Per capire la relazione tra energia superficiale e diffusione, quantità e grandezza dei depositi, Rosmaninho e Melo hanno esaminato il processo di incrostazione di fosfato di calcio su vari provini di acciai inossidabili AISI 316 dove sono stati eseguiti diversi trattamenti superficiali, ma mantenendo circa la stessa rugosità in tutti [8]. I diversi provini sono distinguibili solo dal fatto che, avendo subito trattamenti diversi, hanno valori di energia superficiale diversi. L'adesione iniziale di fosfato di calcio che si deposita sulla superficie dipende dall'affinità tra la superficie metallica e gli ioni e particelle che precipitano su di essa. Infatti, si è verificato un comportamento diverso del deposito a seconda del tipo di superficie impiegata, dimostrando il fatto che superfici aventi elevati valori di energia superficiale sviluppano uno strato di incrostazione composto da un numero maggiore di punti di adesione (ma di piccole dimensioni) rispetto a superfici con una bassa energia superficiale che tendono a formare punti di adesione più sporadici ma di dimensioni maggiori. Complessivamente la massa di materiale depositata per incrostazione sulla superficie è molto maggiore per superfici con alta energia superficiale. Inoltre, i depositi di fosfato di calcio con maggiore massa per

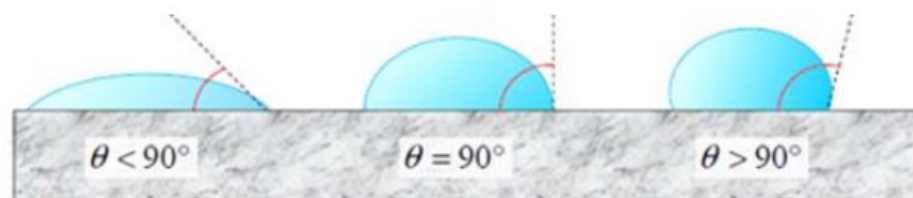
unità di superficie risultano anche essere gli strati più sottili e quindi anche più compatti. Ciò li rende molto difficili da rimuovere dato che strati più compatti significa maggiore resistenza meccanica alla rimozione. Per quanto riguarda la fonte di calcare, deriva principalmente dall'acqua che contiene idrogenocarbonati di calcio che costituiscono la durezza temporanea dell'acqua e potrebbero causare incrostazioni nelle parti calde del forno, come le pareti o le resistenze (o canne). L'incrostazione è dovuta al fatto che con l'aumentare della temperatura i bicarbonati di calcio si decompongono ed il carbonato di calcio che si forma è poco solubile nell'acqua e precipita.



Per questo il deposito di incrostazioni avviene in corrispondenza delle superfici più calde del forno. Un'altra possibile causa di incrostazione è l'ebollizione dell'acqua, dove, per le elevate temperature, si supera il limite di solubilità dei sali e dei minerali nell'acqua, che si concentrano all'interfaccia acqua-parete formando depositi di precipitati cristallini. Questo può succedere ad esempio su superfici molto calde dove in precedenza si erano condensate delle gocce d'acqua.

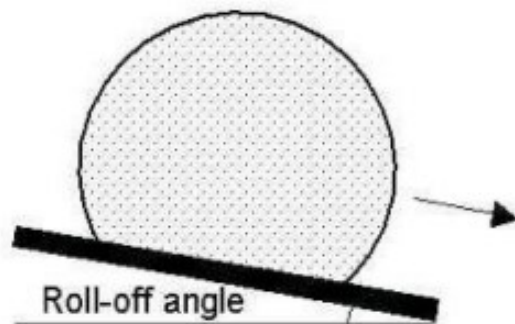
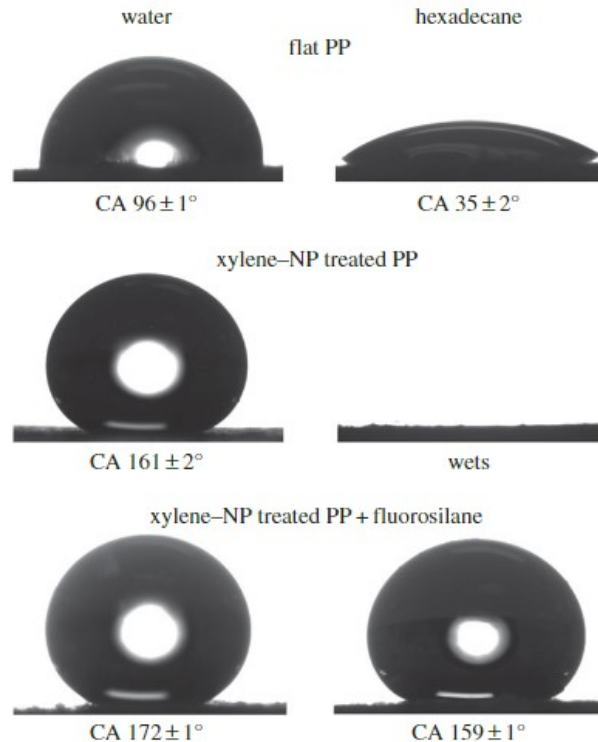
Caratteristiche antiaderenti e superidrofobiche delle superfici

Per ridurre il fenomeno dell'incrostazione di cibo si possono modificare le superfici degli acciai inossidabili con l'obiettivo di diminuire l'energia superficiale, in modo che le forze di adesione siano più deboli e in minor numero, così che gli eventuali depositi siano più facilmente rimovibili. Generalmente, superfici con buone proprietà di pulitura mostrano anche buone proprietà anti-incrostanti indipendentemente dalle sostanze dei depositi. Una bassa rugosità, combinata con una bassa energia superficiale, è importante per avere un buono stato di pulitura, in quanto è stato osservato che le gocce d'acqua tendono a scivolare di più lungo la superficie [7], quindi, diminuiscono le probabilità che si formino depositi o condense. Un fattore che governa il comportamento di un liquido a contatto con una superficie solida è la bagnabilità, che dipende dalle proprietà chimiche e dalla microstruttura della superficie stessa. Una superficie può essere idrofila, idrofobica, oleofobica ecc.



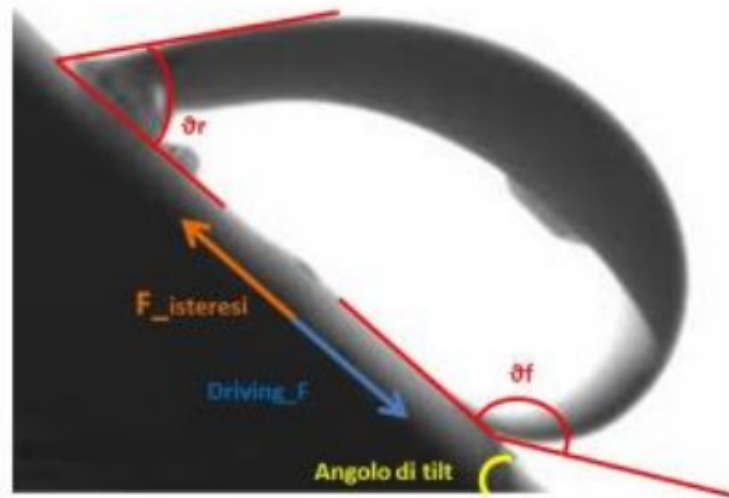
Il comportamento idrofobico o idrofilo di una superficie si può determinare in base a certi parametri, come l'angolo di contatto θ di una goccia d'acqua con la superficie su cui è depositata, che corrisponde allo stato termodinamico che minimizza l'energia libera superficiale del sistema liquido-superficie.

Una superficie è superidrofobica, ad esempio, se ha un angolo di contatto maggiore di 150° , quindi ha un comportamento repellente nei confronti dell'acqua [15].



Un altro parametro della bagnabilità è l'angolo di scivolamento, cioè l'angolo di inclinazione della superficie per cui le gocce d'acqua iniziano a scivolare su di essa. Un parametro importante è anche l'angolo di isteresi (si calcola come differenza tra l'angolo di contatto in avanzamento θ_f e l'angolo di contatto in allontanamento θ_r di una goccia in movimento), che si riferisce all'energia richiesta per muovere una

goccia d'acqua su una superficie, e spesso può coincidere con l'angolo di scivolamento. Superfici con angoli di isteresi bassi ($<10^\circ$) hanno ottime caratteristiche autopulenti proprio perché le gocce tendono a scivolare via dalla superficie, ed è una proprietà che si desidera avere nelle superfici dei forni.



Su superfici superidrofobiche l'acqua viene respinta dalla superficie e le gocce d'acqua possono rotolare via dalla superficie, trasportando con loro cibo e altre particelle contaminanti. Questo comportamento aiuta a resistere al contatto stretto con mezzi corrosivi, l'antiaderenza e la repellenza all'acqua delle superfici superidrofobiche previene l'attacco corrosivo. Per ottenere una superficie superidrofobica sono necessari rivestimenti caratterizzati da strutture topografiche a micro e/o nanoscala, di cui in seguito si forniranno due esempi. È necessario quindi che la superficie abbia una certa rugosità, o meglio che abbia una micro-nano struttura, che intrappolando l'aria nella sua geometria, crea un effetto di cuscino tra l'acqua e la superficie stessa limitando al minimo l'area di superficie bagnata, come confermano anche gli angoli di contatto misurati su superfici superidrofobiche. Combinando alle micro-nano strutture anche proprietà chimiche idrofobiche del materiale utilizzato nel rivestimento si ottiene il comportamento superidrofobico complessivo.

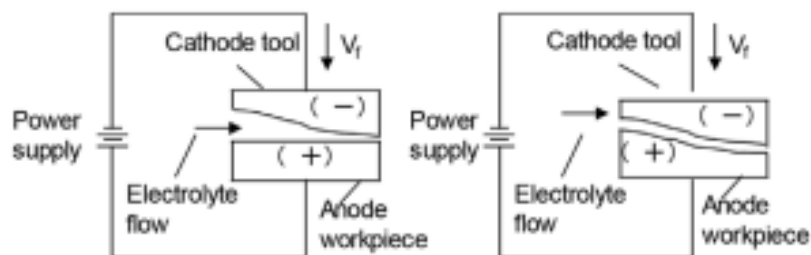
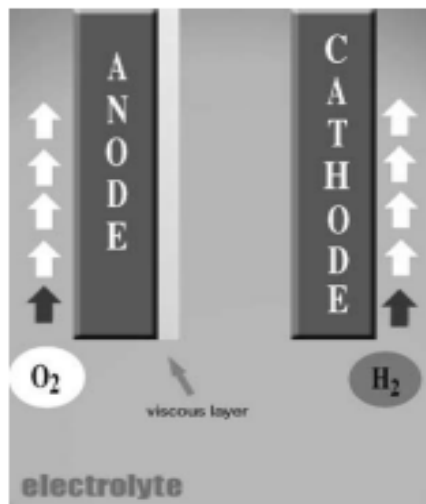
PROTEZIONE DI METALLI

Per migliorare la resistenza ai fenomeni corrosivi sono state sviluppate diverse soluzioni come la formazione di strati protettivi della superficie dei metalli, la creazione di condizioni sfavorevoli, i trattamenti superficiali o l'aggiunta di elementi in lega nell'acciaio. Per ovviare al problema delle incrostazioni, si può ricoprire il metallo con una copertura idrofobica e antiaderente, che in condizioni ottimali protegge la superficie del metallo.

Elettrolucidatura

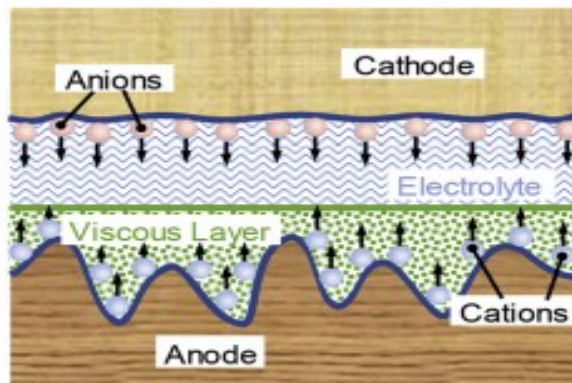
L'elettrolucidatura, chiamata anche lucidatura elettrochimica, lucidatura anodica o lucidatura elettrolitica, è un processo di finitura di asportazione di materiale dalla superficie di metalli tramite un processo di dissoluzione anodica. L'elettrolucidatura è un processo differente dalle tradizionali tecniche di finitura meccanica, come il taglio, la tornitura, la fresatura, ecc., perché è un processo senza contatto fisico tra componente ed utensile, che nel caso dell'elettrolucidatura è un elettrodo. L'elettrolucidatura è utilizzata per ridurre notevolmente la rugosità, producendo superfici lisce e lucide, anche fino a valori di 0.1-0.02 micrometri. Lo schema è quello di una cella elettrochimica che comprende un anodo e un catodo immersi in una soluzione elettrolitica. Il componente da lucidare lavora come anodo ed è collegato al terminale positivo del generatore, mentre l'utensile è il catodo ed è collegato al terminale negativo. Il generatore impone una differenza di potenziale tra catodo e anodo che genera un passaggio di corrente nello spazio tra catodo e anodo. Gli elettroni si muovono dalla superficie dell'anodo alla superficie del catodo per le reazioni elettrolitiche che si verificano. Sull'anodo si verifica un'ossidazione: gli atomi di metallo sulla superficie del componente formano ioni di metallo e si dissolvono nella soluzione elettrolitica, con il risultato di una rimozione di materiale. Il catodo invece si riduce e genera gas, in particolare idrogeno sulla sua superficie. Reazione di ossidazione di un acciaio ad opera dell'acido solforico:





L'elettrolita fluisce nello spazio tra anodo e catodo rimuovendo i prodotti delle reazioni e provvede anche a ridurre effetti indesiderati, come la presenza di gas o l'aumento della temperatura per effetto Joule. Il volume di materiale asportato dipende dal materiale del componente, dalla composizione dell'elettrolita, dal tempo di lavorazione, dalla temperatura, ecc. Un esempio è l'esperimento condotto da Shuo-Jen Lee e Jian-Jang Lai [14], dove hanno eseguito l'elettrolucidatura di più piastre di acciaio AISI 316L. Come elettrolita è stata utilizzata una soluzione di acido fosforico, acido solforico, glicerina e acqua e mantenendo una temperatura costante di 60 °C nella zona di lavorazione. Con un tempo di lavorazione di 5 minuti, si è ottenuta sui diversi provini una rugosità media di circa 0,02-0,03 micrometri a fronte di una rugosità iniziale di 0,1-1,1 micrometri. Oltre al materiale di anodo e catodo, alla composizione dell'elettrolita, al tempo di lavorazione e alla temperatura, anche la densità di corrente/voltaggio e il gap, cioè la distanza tra gli elettrodi durante il processo di lavorazione, sono parametri importanti nel processo di elettrolucidatura per controllare la rugosità e la finitura superficiale del pezzo. In generale nei processi di elettrolucidatura, la temperatura dell'elettrolita influenza la diffusività e il trasporto dei prodotti del processo. Temperature basse rallentano i processi diffusivi degli ioni lontano dalla superficie dell'elettrodo e diminuiscono la solubilità degli ioni metallici nella soluzione, con il conseguente effetto della

riduzione della densità di corrente a causa dell'aumento della resistenza elettrica della soluzione elettrolitica. Con temperature più elevate l'elettrolucidatura è più efficace per la minore viscosità e il continuo apporto di carica fresca dell'elettrolita. Il meccanismo dell'elettrolucidatura si basa sulla dissoluzione selettiva dei picchi rispetto alle valli della superficie del materiale. Nelle prime fasi dell'elettrolucidatura si forma uno strato viscoso che ricopre tutta la superficie dell'anodo-metallo. Questo film parzialmente isolante crea delle zone a maggiore e minore resistenza elettrica sulla superficie del metallo, promuovendo quindi l'erosione dei picchi dove lo spessore dello strato viscoso è minore, cioè dove la resistenza elettrica è minore e di conseguenza la densità di corrente è maggiore. Quindi, la velocità di dissoluzione è maggiore sui picchi rispetto che sulle valli, portando ad un appiattimento della superficie, cioè una generale diminuzione della rugosità superficiale.



La funzione principale dell'elettrolita è quella di essere un mezzo di trasporto della corrente, di calore e dei prodotti del processo. Gli elettroliti più conosciuti sono quelli utilizzati per la lucidatura degli acciai inossidabili e tipicamente contengono il 50-75% del peso di acidi, circa il 5-15% del peso di acqua deionizzata, e il rimanente in inibitori. Gli acidi più comuni sono l'acido solforico e l'acido fosforico. Metalli diversi necessitano diversi tipi di elettroliti, e dalle proprietà dell'elettrolita dipende il risultato finale dell'elettrolucidatura. La rugosità superficiale del componente tende a diminuire velocemente nelle prime fasi del processo e man mano che la lucidatura procede le riduzioni di rugosità sono sempre minori. Con un aumento del tempo di lavorazione, la superficie del componente diventa più liscia, ad esempio aumentando da 3 minuti a 5 minuti di lavorazione si riesce a ottenere una superficie più lucida. Con tempi di lavorazione maggiori la rugosità rimane pressoché la stessa e non si apprezzano miglioramenti. Il processo di elettrolucidatura ha dei limiti nella finitura; la rugosità iniziale del componente influenza la qualità del pezzo finale elettrolucidato. Quindi, la rugosità superficiale iniziale del componente dovrebbe essere calibrata adeguatamente prima di un'elettrolucidatura di qualità. Un ulteriore parametro è la distanza tra anodo e

catodo durante la lavorazione e, in generale, la rugosità superficiale del componente elettrolucidato diminuisce con la riduzione di questa distanza, per la densità di corrente maggiore sviluppata. Lavorare con distanze troppo piccole però genera instabilità nel processo provocando l'effetto opposto. Correnti troppo elevate potrebbero causare scariche danneggiando la superficie. Inoltre, durante il processo c'è una formazione di gas, di bolle di idrogeno che si formano e vengono trasportate via dalla zona di lavorazione dal fluido elettrolitico e con distanze minime queste bolle si attaccano sulle superfici ed esplodendo compromettono l'efficacia della lucidatura. L'elettrolucidatura è spesso utilizzata nell'industria per ottenere superfici lisce, cioè superfici con una rugosità media minore di 0,1 micrometri, e aumentare la resistenza a corrosione, e soprattutto, per la semplicità, la capacità di lavorare anche superfici di forme complesse e l'assenza di tensioni residue dopo la lavorazione. L'elettrolucidatura di un acciaio inossidabile, in particolare dell'AISI 316L, migliora la resistenza a corrosione localizzata del 85-91%, come ha dimostrato una ricerca, diminuendo il tasso di corrosione da una media di 0,095 a 0,04 mmpy (millimetri per anno). L'ossido, prima dell'elettrolucidatura, è composto da Fe_2O_3 e Cr_2O_3 in rapporto circa uguale. Dopo il trattamento di lucidatura il componente principale dello strato di ossido passivato diventa Cr_2O_3 in rapporto a Fe_2O_3 tre volte maggiore. Oltre a una quantità maggiore di cromo rispetto al ferro nello strato di passivazione, si ottiene uno spessore maggiore di questo film protettivo, in confronto allo strato passivo di ossido che si formerebbe naturalmente sulla superficie del 316L. Proprio per il maggiore spessore e l'arricchimento di cromo dello strato passivo, gli acciai inossidabili trattati con elettrolucidatura offrono una migliore resistenza in generale alla corrosione. Una superficie lavorata meccanicamente ha solitamente una struttura deformata e contiene numerosi difetti strutturali e imperfezioni, che sono ragione di una maggiore attività elettrochimica e quindi di una minore resistenza alla corrosione. Quindi, la rimozione degli strati deformati plasticamente e la rugosità superficiale minima consentono la formazione di uno strato passivo più omogeneo. Inoltre, per la sua compattezza e densità superficiale, le caratteristiche della superficie potrebbero variare da idrofile a idrofobiche. Quindi, la quantità di liquidi residui lasciati sulla superficie sarà molto minore, evitando così la presenza di condense potenzialmente dannose e di incrostazioni.

Rivestimenti superidrofobici

Modificare superficialmente un materiale può influenzare positivamente il comportamento in pulitura e la contaminazione da cibo della superficie. Nel caso dei forni professionali, ci interessa che i rivestimenti protettivi abbiano proprietà di resistenza a corrosione, anti-incrostanti, di repellenza all'acqua e di auto-pulitura principalmente, in modo che il cibo o altri elementi contaminanti presenti nell'ambiente di cottura o provenienti dall'acqua non compromettano lo stato di finitura superficiale e quindi la pulizia delle superfici metalliche del forno o quanto

meno rendere più facile la rimozione dei depositi di cibo dalle pareti stesse. Rivestimenti di questo tipo possono essere realizzati attraverso diversi metodi come processi sol-gel, deposizione chimica/fisica di vapore, deposizione strato per strato, incisione al plasma, spruzzatura di nanoparticelle e così via. Le superfici modificate attraverso questi metodi mirano ad ottenere una bassa energia libera superficiale e una struttura multiscala, cioè una struttura topografica composta da elementi su diversi livelli dove ogni livello ha geometria e struttura diversa, che fornisce migliori caratteristiche idrofobiche e di resistenza alla corrosione rispetto ad una qualsiasi struttura singola. La modifica superficiale ha quindi gli obiettivi di: modificare l'energia superficiale libera e modificare le caratteristiche topografiche superficiali.

Un esempio di rivestimento superidrofobico è un rivestimento composto da poli(fenilensolfuro)/olio di silicone amminico/fibre di potassio titanato con silice, con una progettata micro-nano struttura della superficie [21], realizzata con il metodo sol-gel e processi di spruzzatura. Questo rivestimento possiede notevoli proprietà conferite dai diversi elementi, in base anche alla loro struttura e quantità nel rivestimento. In particolare, questo rivestimento ha un'eccellente rigidità e stabilità termica, e una buona resistenza chimica e resistenza alla fatica, proprietà dovute a poli(fenilensolfuro). Questo polimero termoindurente non risulta avere variazioni strutturali fino a temperature di circa 520 K (circa 247°), la sua temperatura di ricristallizzazione. L'aggiunta di piccole fibre di grandezza nanometrica di potassio titanato contribuisce a migliorare la microstruttura del rivestimento conferendogli stabilità chimica, resistenza all'abrasione e proprietà meccaniche. La costruzione della micro-nano struttura è dovuta anche all'innesto di particelle sferoidali di silice nella superficie tramite il metodo sol-gel. L'aggiunta omogenea di silice sferoidale permette alla struttura della superficie di catturare aria formando un "cuscinco" con il risultato di ottime proprietà autopulenti. Infine, l'olio di silicone amminico, conferisce la caratteristica repellente alle molecole d'acqua e abbassa l'energia libera della superficie prevenendo il contatto di agenti contaminanti con la superficie. In condizioni ottimali il rivestimento presenta un eccellente comportamento superidrofobico con angoli di contatto di $161^{\circ} \pm 1,2^{\circ}$ e angoli di scivolamento di $2^{\circ} \pm 1,5^{\circ}$ e possiede anche un'ottima resistenza a corrosione e all'abrasione, grazie alla stabilità meccanica e chimica del rivestimento.

La seconda soluzione proposta è un rivestimento di allumina su cui si deposita uno strato superidrofobico e resistente alla corrosione attraverso un processo di spruzzatura a fiamma. Questo strato è composto da poliuretano (PU) e nano particelle di allumina (Al_2O_3) in sospensione e in base alla concentrazione di poliuretano nella sospensione, determina il comportamento idrofobico del rivestimento. Questo rivestimento è adatto per l'acciaio inossidabile AISI 316 dove la ricerca [22] di Chen, Yuan, Huang, Ren e Liu, ne conferma l'efficacia in termini di stabilità della microstruttura e resistenza a corrosione. Il rivestimento si compone

quindi di un primo strato di alluminio che ha uno spessore di circa 200 micrometri e una morfologia relativamente rugosa, che ha caratteristiche idrofile. Dopo il deposito delle nanoparticelle di allumina tramite spruzzatura termica il rivestimento manifesta tipiche micro-nano strutture sulla superficie e caratteristiche superidrofile. L'aggiunta di poliuretano funziona da legante aggiuntivo e migliora la stabilità del rivestimento di allumina ma, soprattutto, cambia le proprietà della superficie se introdotto in certe quantità. Con lo strato di PU/Al₂O₃ al 2% in peso sul rivestimento di Al si ottiene una copertura completa e, soprattutto, il rivestimento manifesta un comportamento superidrofobico, con angoli di contatto di circa 151° e angoli di scivolamento di circa 6,5°, raggiungendo una conformazione in cui: la matrice del rivestimento costituita dallo strato di alluminio è completamente coperta da uno strato di circa 35 micrometri di poliuretano e nanoparticelle di allumina. Questo rivestimento permette di avere bassa energia superficiale e un buon profilo superficiale a livello micro-nano strutturale. Infatti, come già detto, insieme alla composizione chimica, la struttura topografica superficiale svolge un ruolo importante per raggiungere la superidrofobicità. Questo rivestimento ottenuto tramite spruzzatura termica è molto efficiente contro la corrosione in varie applicazioni e, in particolare, lo strato di poliuretano agisce da legante nello strato composito e aumenta la densità dello strato impedendo che ioni corrosivi (ioni cloruro ad esempio) penetrino nel rivestimento. Infine, il metodo di applicazione di questo rivestimento superidrofobico anticorrosione è molto semplice e adatto per la fabbricazione su larga scala.

BIBLIOGRAFIA

1. Wenhua Zhang, Shanwu Yang, Wen-Tong Geng, Qiang Hu, Lujun Zhou, Corrosion behavior of the low alloy weathering steels coupled with stainless steel in simulated open atmosphere, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126409>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422007155>)
2. Liang Wei, Xiaolu Pang, Kewei Gao, Corrosion of low alloy steel and stainless steel in supercritical CO₂/H₂O/H₂S systems, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.003>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16302736>)
3. Lukas Schnoing, Wolfgang Augustin, Stephan Scholl, Fouling mitigation in food processes by modification of heat transfer surfaces: a review, Food and Bioproducts Processing, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.01.013>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S069030851931082X>)
4. Olga Santos, Tommy Nylander, Roxane Rosmaninho, Gerhard Rizzo, Stergios Yiantsios, Nikolaos Andritsos, Anastasios Karabelas, Hans Müller-Steinhagen, Luis Melo, Laurence Boulangé-Petermann, Christelle Gabet, Alan Braem, Christian Trägårdh, Marie Paulsson, Modified stainless steel surfaces targeted to reduce fouling—surface characterization, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.09.013>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877403003650>)
5. Jeffrey A. Barish, Julie M. Goddard, Anti-fouling surface modified stainless steel for food processing, Food and Bioproducts Processing, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2013.01.003>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308513000047>)
6. D.E Packham, Surface energy, surface topography and adhesion, International Journal of Adhesion and Adhesives,

- [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00068-X).
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014374960300068X>)
7. M. Mauermann, U. Eschenhagen, Th. Bley, J.-P. Majschak,
Surface modifications – Application potential for the reduction of cleaning costs in the food processing industry,
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.01.020>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092422440900003X>)
 8. Roxane Rosmaninho, Luís F. Melo,
Calcium phosphate deposition from simulated milk ultrafiltrate on different stainless steel-based surfaces,
International Dairy Journal,
<https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2005.01.006>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958694605000270>)
 9. Yida Liu, Yong Zou, Liang Zhao, Wen Liu, Lin Cheng,
Investigation of adhesion of CaCO₃ crystalline fouling on stainless steel surfaces with different roughness,
International Communications in Heat and Mass Transfer,
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2011.04.003>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0735193311000812>)
 10. Chelsea M. Magin, Scott P. Cooper, Anthony B. Brennan,
Non-toxic antifouling strategies,
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70058-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70058-4).
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702110700584>)
 11. Xiuyong Chen, Jianhui Yuan, Jing Huang, Kun Ren, Yi Liu, Shaoyang Lu, Hua Li,
Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al₂O₃ coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.186>.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433214012276>)

12. Wei Han, Fengzhou Fang,
Fundamental aspects and recent developments in electropolishing,
International Journal of Machine Tools and Manufacture,
<https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2019.01.001>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0890695518301925>)
13. A.M. Awad, E.A. Ghazy, S.A. Abo El-Enin, M.G. Mahmoud,
Electropolishing of AISI-304 stainless steel for protection against SRB
biofilm,
Surface and Coatings Technology,
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.046>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721101190X>)
14. Shuo-Jen Lee, Jian-Jang Lai,
The effects of electropolishing (EP) process parameters on corrosion
resistance of 316L stainless steel,
Journal of Materials Processing Technology,
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00785-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00785-4).
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013603007854>)
15. Wang, S. and Jiang, L. (2007),
Definition of Superhydrophobic States. Adv. Mater.
<https://doi.org/10.1002/adma.200700934>
16. Katsuya Teshima, Hiroyuki Sugimura, Yasushi Inoue, Osamu Takai,
Atsushi Takano,
Transparent ultra water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates
fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic
coating,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.143>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943320401791X>)

17. Wei Han, Fengzhou Fang,
Eco-friendly NaCl-based electrolyte for electropolishing 316L stainless steel,
Journal of Manufacturing Processes,
<https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.09.036>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1526612520306253>)
18. Chloé Rotty, Marie-Laure Doche, Audrey Mandroyan, Jean-Yves Hihn, Ghislain Montavon, Virginie Moutarlier,
Comparison of electropolishing behaviours of TSC, ALM and cast 316L stainless steel in H3PO4/H2SO4,
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.01.008>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468023017300081>)
19. Timo Geddert and Wolfgang Augustin and Stephan Scholl,
Influence of Surface Defects and Aging of Coated Surfaces on Fouling Behavior,
Heat Transfer Engineering,
<https://doi:10.1080/01457632.2010.495629>,
<https://doi.org/10.1080/01457632.2010.495629>
20. Nishimoto, Shunsuke and Bhushan, Bharat,
Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity and superhydrophilicity,
The Royal Society of Chemistry,
<http://dx.doi.org/10.1039/C2RA21260A>
21. Chongjiang Lv, Huaiyuan Wang, Zhanjian Liu, Wenbo Zhang, Chijia Wang, Ruifeng Tao, Meiling Li, Yanji Zhu,
A sturdy self-cleaning and anti-corrosion superhydrophobic coating assembled by amino silicon oil modifying potassium titanate whisker-silica particles,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.205>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019433217334980>)

22. Xiuyong Chen, Jianhui Yuan, Jing Huang, Kun Ren, Yi Liu, Shaoyang Lu, Hua Li,
Large-scale fabrication of superhydrophobic polyurethane/nano-Al₂O₃ coatings by suspension flame spraying for anti-corrosion applications,
Applied Surface Science,
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.186>.
23. Georgii Vasyliiev, Ihor Pylypenko, Oleg Kuzmenko, Yuriy Gerasymenko,
Fouling influence on pitting corrosion of stainless steel heat exchanging surface,
Thermal Science and Engineering Progress,
<https://doi.org/10.1016/j.tsep.2022.101278>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451904922000853>)

