



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiali**

EFFETTO DI TRATTAMENTI SUPERFICIALI SULLA RESISTENZA A
CORROSIONE DI SISTEMI DI FISSAGGIO IN ACCIAIO INOX

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatori: Ing. Michele Martini

Ing. Luca Pezzato

Laureando: MATTEO MEGGIOLARO

ANNO ACCADEMICO 2014-2015

Sommario

Scopo di questo lavoro di tesi è quello di valutare l'efficacia di trattamenti superficiali di decapaggio/passivazione e di elettrolucidatura nel migliorare le proprietà anticorrosione di viti in acciaio inossidabile utilizzate come componenti di sistemi di fissaggio.

Attraverso prove di esposizione in nebbia salina neutra e di polarizzazione anodica sono state effettuate valutazioni sull'azione corrosiva da parte di cloruri e prodotti pulenti su componenti realizzati in AISI 304 e in AISI 316, confrontando viti provenienti direttamente dalla produzione con altre sui quali sono stati eseguiti diversi trattamenti di finitura superficiale.

Alla fase di studio delle proprietà anticorrosive è seguita quella della caratterizzazione metallografica dei componenti, dove attraverso tecniche di microscopia ottica ed elettronica sono state studiate la struttura interna delle viti e lo stato delle superfici.

Alle prove di carattere sperimentale sono seguite le opportune considerazioni di carattere economico, dalle quali è risultato come il trattamento di decapaggio e passivazione eseguito sull'AISI 304, eseguito senza eccedere nella durata dei bagni acidi, permetta di ottenere ottimi risultati in termini di resistenza alla corrosione pur restando economicamente conveniente rispetto alle altre soluzioni.

Indice

INTRODUZIONE	1
VITERIA IN ACCIAIO INOSSIDABILE	3
1.1 CARATTERISTICHE E PROPRIETÀ DELL' ACCIAIO INOSSIDABILE	3
1.1.1 Acciai inossidabili martensitici	3
1.1.2 Acciai inossidabili ferritici	4
1.1.3 Acciai inossidabili austenitici	4
1.1.3.1 Austenitici al Cr-Ni	4
1.1.3.2 Austenitici al Cr-Ni-Mo	5
1.1.3.3 Austenitici al Cr-Mn	5
1.1.3.4 Austenitici ad alte prestazioni	5
1.1.3.5 Austenitici per applicazioni ad alta temperatura	5
1.1.4 Acciai inossidabili austeno-ferritici o inossidabili duplex	5
1.1.5 Effetto degli elementi in lega	6
1.1.6 Metallurgia degli acciai inossidabili.....	8
1.1.6.1 Trasformazioni di fase allo stato solido	8
1.1.6.2 Fasi intermetalliche	8
1.1.6.3 Precipitati e inclusioni non metalliche.....	9
1.2 PRODUZIONE DI VITI	9
I PRINCIPI BASE DEL PROCESSO CORROSIVO	11
2.1 TERMODINAMICA DEI PROCESSI DI CORROSIONE.....	11
2.1.1 Termodinamica dei processi catodici di corrosione	13
2.1.1.1 Riduzione degli ioni H ⁺ ad idrogeno.....	14
2.1.1.2 Riduzione dell'ossigeno ad acqua	14
2.1.1.3 Riduzione di sali di metalli nobili	15
2.1.2 Termodinamica dei processi anodici di ossidazione	15
2.1.3 Diagrammi potenziale/pH o di Pourbaix	15
2.2 CINETICA DEI PROCESSI DI CORROSIONE	17
2.2.1 Passività degli acciai inossidabili	18
2.2.2 Riduzione catodica dell'ossigeno	20
2.3 TIPOLOGIE DI CORROSIONE	21
2.3.1 Corrosione generalizzata.....	21
2.3.2 Corrosione localizzata	21
2.3.2.1 Corrosione per contatto galvanico	22

2.3.2.2	Corrosione interstiziale	23
2.3.2.3	Corrosione per pitting (o vaiolatura)	24
2.3.2.4	Tensocorrosione	25
2.3.2.5	Corrosione intergranulare	26
2.4	AMBIENTI CORROSIVI.....	27
2.4.1	Acqua di mare	27
2.4.2	Acque dolci.....	28
2.4.3	Terreni.....	29
2.4.4	Atmosfera.....	29
2.5	PROTEZIONE DALLA CORROSIONE	30
2.5.1	Inibitori di corrosione	30
2.5.2	Rivestimenti	30
2.5.3	Protezione catodica.....	31
2.5.4	Decapaggio e passivazione degli acciai inox.....	32
2.5.4.1	Decapaggio	32
2.5.4.2	Passivazione	32
2.5.5	Elettrolucidatura	32
	MATERIALI E METODI.....	35
3.1	INTRODUZIONE AI SISTEMI DI FISSAGGIO	35
3.2	MATERIALI	36
3.3	METODI.....	37
3.3.1	Corrosione in nebbia salina neutra	37
3.3.2	Prova di polarizzazione anodica	38
3.3.3	Microscopia ottica.....	40
3.3.4	Microscopia elettronica	41
	RISULTATI SPERIMENTALI.....	43
4.1	PROVA DI CORROSIONE IN NEBBIA SALINA NEUTRA.....	43
4.2	PROVA DI POLARIZZAZIONE ANODICA	46
4.2.1	Soluzioni di NaCl.....	46
4.2.2	Soluzioni a base di agenti pulenti.....	53
4.3	CARATTERIZZAZIONE AL MICROSCOPIO	55
4.3.1	Caratterizzazione tramite stereomicroscopio	55
4.3.2	Caratterizzazione tramite microscopio della struttura interna.....	57
4.3.3	Caratterizzazione al microscopio elettronico.....	58
4.3.3.1	Caratterizzazione iniziale delle viti	58
4.3.3.2	Caratterizzazione delle viti dopo la prova di polarizzazione anodica	61

CONSIDERAZIONI ECONOMICHE	65
CONCLUSIONI.....	67
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	69

Introduzione



La crescente competitività del mercato internazionale richiede lo sviluppo di soluzioni sempre più innovative, in grado di soddisfare elevati standard qualitativi, garantire la costanza dei risultati e contribuire alla realizzazione di prodotti all'avanguardia. In tale contesto si inserisce questo lavoro di tesi, frutto della collaborazione tra il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova e il reparto Ricerca e Sviluppo Prodotti di Fischer Italia, che si propone come scopo quello di indagare l'efficacia di diversi trattamenti superficiali nel migliorare le proprietà anticorrosione delle viti in acciaio inox usate come componenti di sistemi di fissaggio.

Capitolo 1

Viteria in acciaio inossidabile

In questo primo capitolo sono introdotte le principali caratteristiche dei prodotti di viteria in acciaio inossidabile, le cui diverse classi sono descritte nel primo paragrafo, insieme ad alcune nozioni di carattere metallurgico. Il secondo paragrafo si occupa invece del processo di produzione delle viti, descrivendone gli aspetti principali.

1.1 Caratteristiche e proprietà dell' acciaio inossidabile^{[1] [8] [10]}

Gli acciai inossidabili sono una particolare classe di acciai il cui contenuto in cromo è maggiore del 10,5% sul totale in peso, mentre quello in carbonio inferiore all' 1,2%. Sono leghe utilizzate principalmente per la loro capacità di resistere alla corrosione, dovuta allo strato di ossido di cromo che viene spontaneamente a formarsi a protezione del metallo sottostante.

L'elevato grado di sviluppo tecnologico che ha avuto il settore siderurgico negli ultimi decenni, soprattutto dopo l'avvento dei convertitori AOD (Argon Oxygen Decarburation) negli anni '70, ha reso l'odierna produzione di acciai inossidabili sempre più diversificata e specialistica: tutte le maggiori aziende siderurgiche hanno attualmente a catalogo decine di inox dalle composizioni differenti. Queste diverse tipologie possono essere raggruppate in quattro classi differenti a seconda della microstruttura del metallo, che conferisce a ciascun gruppo specifiche peculiarità.

1.1.1 Acciai inossidabili martensitici

Gli inossidabili martensitici sono una classe di acciai inox destinati a trattamenti di tempra e rinvenimento, ed in quanto tali caratterizzati da un contenuto in carbonio relativamente elevato; di contro il tenore di cromo è piuttosto basso, il che non li rende particolarmente resistenti alla corrosione, anche se le versioni contenenti nichel permettono comunque di raggiungere buoni risultati. Proprio perché trattabili termicamente permettono di ottenere proprietà meccaniche molto buone, soprattutto in termini di durezza superficiale e resistenza a allo sforzo: sono quindi largamente utilizzati per la realizzazione di strumentazione odontotecnica, posateria e più in generale di utensili inossidabili. Possiedono inoltre un'elevata resistenza allo scorrimento viscoso, sono ferromagnetici e si saldano con difficoltà.

Le versioni destinate alla lavorazione con le macchine utensili contengono zolfo, mentre rame, alluminio, titanio o niobio possono essere aggiunti per ottenere un indurimento per invecchiamento.

Tra i più diffusi acciai di questa categoria vi sono l'AISI 410 e l'AISI 420 noti secondo la nomenclatura EN rispettivamente come 1.4006 e 1.4021.

1.1.2 Acciai inossidabili ferritici

Si tratta di leghe ferro-cromo con un basso contenuto di carbonio e di elementi alliganti, fatto salvo per le versioni fatte per lavorare ad alte temperature nelle quali la resistenza a fenomeni di scorrimento viscoso è ottenuta tramite piccole aggiunte di silicio ed alluminio. Trovano quindi largo impiego nei sistemi di scarico delle automobili e in altre applicazioni simili, grazie anche alla bassa dilatazione termica ed elevati valori di conduttività.

I ferritici presentano buoni valori di resistenza alla corrosione, specialmente nelle versioni additivate di molibdeno come l'AISI 434 e l'AISI 444. Sono immuni ai fenomeni tensocorrosivi e hanno comportamento ferromagnetico.

L'acciaio ferritico più diffuso è senza dubbio l'AISI 430 (EN 1.4016), usato soprattutto in ambito domestico in quanto garantisce l'igienicità della superficie a contatto con il cibo.

1.1.3 Acciai inossidabili austenitici

Si tratta del principale gruppo di acciai inossidabili, sia in termini di varietà di prodotti che di volumi di produzione e vendita: basti considerare che metà della produzione mondiale di inox è dedicata al solo AISI 304/304L. Hanno proprietà anticorrosione che vanno dal buono all'ottimo (specie nelle versioni altoleghe), mantengono buone proprietà meccaniche a basse temperature, buona formabilità e saldabilità. Diversamente da tutti gli altri acciai inossidabili non sono ferromagnetici, anche se nei prodotti finiti un certo magnetismo può comparire in seguito a deformazioni per la trasformazione di una certa quantità di austenite in martensite.

Data l'ampiezza del gruppo è possibile individuare ulteriori cinque sotto-classi:

1.1.3.1 Austenitici al Cr-Ni

Si tratta del gruppo di austenitici per uso generico in ambienti moderatamente corrosivi, con quantità di cromo e nichel pari rispettivamente al 18% e 8% circa. Le versioni per lavorazione con macchine utensili sono addizionate di zolfo, mentre titanio o niobio possono essere aggiunti per migliorare la capacità di resistere alle alte temperature. Il già citato AISI 304, noto anche come EN 1.4301, appartiene a questo gruppo ed è largamente usato per la realizzazione di componenti destinati a resistere all'azione degli agenti atmosferici o al contatto con l'acqua dolce.

1.1.3.2 Austenitici al Cr-Ni-Mo

Rappresentano un'evoluzione degli acciai del gruppo precedente, ai quali viene aggiunto molibdeno in percentuali attorno al 2,5% per incrementare la resistenza alla corrosione da parte di sostanze acide. L'AISI 316 che appartiene a questo gruppo è solitamente usato quando il 304 non permette di raggiungere i livelli di resistenza alla corrosione richiesti, ad esempio in applicazioni a contatto con l'acqua marina.

1.1.3.3 Austenitici al Cr-Mn

Conosciuti secondo la nomenclatura americana come "serie 200", sono una classe di acciai simili al Cr-Ni nei quali quest'ultimo è parzialmente sostituito con il manganese, che permette di preservare la struttura austenitica. Le proprietà anticorrosione subiscono un leggero peggioramento, anche per il maggior contenuto di carbonio, mentre aumenta la resistenza allo snervamento.

1.1.3.4 Austenitici ad alte prestazioni

Questa classe di acciai è destinata alle applicazioni più gravose in termini di corrosività, come applicazioni off-shore o a contatto con acidi forti. Si tratta di leghe ad alto contenuto di elementi alliganti, nei quali i tenori di cromo e nichel possono raggiungere valori superiori al 20%, mentre il molibdeno si trova in quantità comprese tra il 3 e il 7%.

1.1.3.5 Austenitici per applicazioni ad alta temperatura

Sono considerati acciai per applicazioni ad alta temperatura i materiali in grado di mantenere delle buone prestazioni anche lavorando a più di 550°C. Conseguentemente a questo la composizione delle leghe è finalizzata a massimizzare la resistenza a fenomeni ossidativi: cromo e nichel sono quindi presenti in abbondanti qualità, similmente a quanto accade per gli austenitici ad alte prestazioni, mentre il molibdeno è assente.

1.1.4 *Acciai inossidabili austeno-ferritici o inossidabili duplex*

Si tratta di una lega bifasica in cui ferrite e austenite sono presenti in quantità significative, in modo da poter acquisire in vantaggi di entrambe le microstrutture. Si tratta quindi di acciai con un'ottima resistenza ai fenomeni tensocorrosivi e caratterizzati da buone proprietà meccaniche che vengono mantenute anche ad alte temperature.

Il contenuto in cromo è decisamente elevato, oltre il 20%, mentre la percentuale di nichel è compresa tra l'1,4% e il 7%, quindi decisamente inferiore ai valori tipici degli inossidabili austenitici. Inoltre, come per le altre classi di acciai, proprietà specifiche possono essere ottenute tramite aggiunte di determinati elementi come azoto, molibdeno o manganese.

La presenza della fase ferritica li rende ferromagnetici.

1.1.5 Effetto degli elementi in lega^[15]

L'aggiunta di particolari alliganti durante il processo di produzione degli acciai è pratica comune nell'industria siderurgica. La varietà di elementi utilizzati è notevole, così come del resto è considerevole il numero di acciai inossidabili disponibili oggi sul mercato, ed ogni elemento conferisce proprietà specifiche alla lega:

- Alluminio: aumenta la resistenza ai fenomeni ossidativi ad alte temperature se aggiunto in quantità attorno all'1%. In quantità minori può essere utilizzato per favorire fenomeni di indurimento per precipitazione.
- Azoto: usato negli austenitici aumenta la resistenza alla corrosione e migliora le proprietà meccaniche, mentre ha un effetto peggiorativo delle stesse caratteristiche se usato nei ferritici.
- Carbonio: è un elemento fortemente austenitizzante che aumenta la resistenza meccanica ma che al contempo è responsabile di un decremento della resistenza a fenomeni di corrosione intergranulare; di conseguenza è presente in quantità molto basse in tutte le classi di inossidabili tranne che nei martensitici, dove la sua presenza è determinante per garantire l'efficacia dei trattamenti termici negli acciai.
- Cerio: ne sono sufficienti limitate quantità per aumentare la resistenza ai fenomeni ossidativi ad alte temperature, tuttavia il costo elevato ne limita la diffusione.
- Cobalto: utilizzato negli inossidabili martensitici per aumentarne durezza e temprabilità.
- Cromo: è il componente principale degli acciai inossidabili ai quali conferisce la capacità di passivarsi e resistere ai fenomeni corrosivi.
- Manganese: si comporta da stabilizzante dell'austenite a basse temperature e della ferrite ad alte. Spesso si trova in combinazione con l'azoto, in quanto ne favorisce la solubilità.
- Molibdeno: aumenta la resistenza alla corrosione generalizzata e puntiforme ma di contro può portare alla formazione di fasi secondarie fragili.
- Nichel: usato principalmente come promotore di una struttura austenitica, migliora la resistenza alla corrosione in ambienti acidi e aumenta duttilità e resistenza. Negli inossidabili martensitici se usato in combinazione con un basso contenuto di carbonio permette di aumentarne la saldabilità.
- Niobio: accresce la resistenza alla corrosione intergranulare negli acciai ferritici, oltre a migliorarne le proprietà meccaniche ed il comportamento ad alte temperature.
- Rame: conferisce resistenza alla corrosione da parte di specifici acidi e migliora la lavorabilità agli utensili.
- Silicio: migliora la resistenza alla corrosione ad alte temperature ed in ambienti fortemente ossidanti.

- Titanio: promotore come il niobio della struttura ferritica, è responsabile del miglioramento delle proprietà meccaniche ad alte temperature. Essendo un forte formatore di composti intermetallici migliora la resistenza a corrosione dei giunti saldati impedendo la precipitazione dei carburi di cromo.
- Tungsteno: presente solo in leghe particolari, ne migliora la resistenza al pitting.
- Vanadio: è presente solo negli inossidabili martensitici dove migliora la durezza in virtù della sua influenza sui carburi presenti.
- Zolfo: è aggiunto in alcuni acciai inossidabili per migliorarne la lavorabilità alle macchine utensili, anche se questo comporta un leggero calo della resistenza a corrosione.

L'effetto di tutti questi elementi sulla microstruttura è sintetizzato nel diagramma di Schaffler De Long, dove l'influenza degli elementi promotori dell'austenite è valutata in termini di nichel equivalente:

$$Ni_{eq} = \%Ni + \frac{\%Mn}{2} + 30(\%C + \%N) \quad (1.1)$$

mentre per quanto riguarda la ferrite si parla in termini di cromo equivalente:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \frac{\%Nb}{2} + 1,5(\%Si) \quad (1.2)$$

il che porta ad avere il seguente grafico:

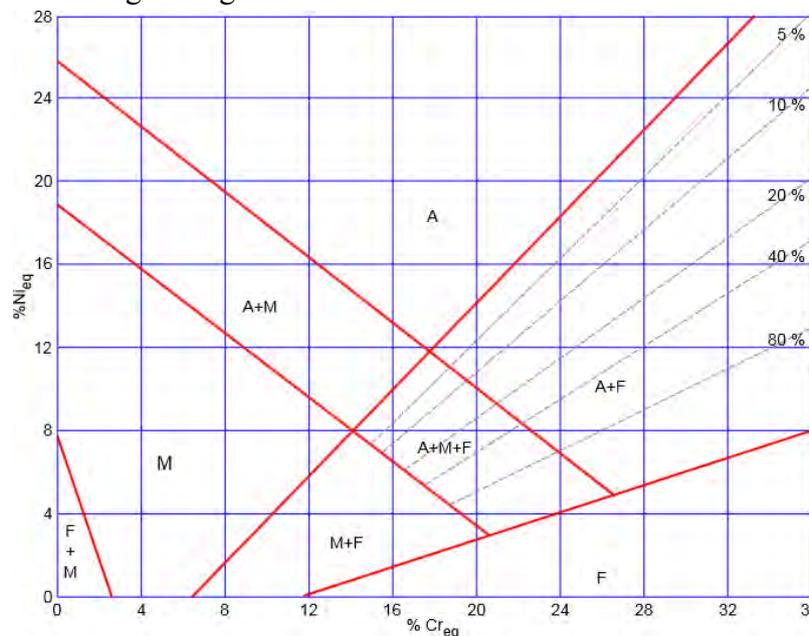


Figura 1.1 Diagramma di Schaffler per gli acciai inossidabili. Grazie al diagramma è possibile prevedere la microstruttura finale dell'acciaio in base agli elementi in lega, che può essere Martensitica (M), Ferritica (F), Austenitica (A) o una combinazione delle tre.

1.1.6 Metallurgia degli acciai inossidabili

La microstruttura finale di un acciaio è il risultato della combinazione degli aspetti composizionali, appena discussi, con fattori termodinamici e cinetici. Trattamenti termici, impiego ad alte temperature e processi di saldatura devono quindi essere eseguiti tenendo in considerazione le possibili variazioni di fase.

1.1.6.1 Trasformazioni di fase allo stato solido

Se riscaldati in specifici intervalli di temperatura gli acciai inox presentano trasformazioni di fase allo stato solido: questo fatto è sfruttato ad esempio in alcuni duplex, nei quali per ottenere le giuste proporzioni di fase austenitica e ferritica si esegue un riscaldamento in uno stretto intervallo di temperatura, tipicamente tra i 920 °C e i 1200°C.

Negli inossidabili ferritici la trasformazione di fase è invece un fenomeno da evitare, quindi il trattamento di solubilizzazione per affinare la grana è generalmente eseguito a temperature di poco superiori ai 750 °C.

In alcuni austenitici può verificarsi l'insorgenza di una certa quantità di fase martensitica in seguito alla deformazione dell'acciaio, con relative implicazioni in termini di resistenza meccanica e alla corrosione. La temperatura M_{d30} , alla quale una deformazione del 30% si ha il 50% di martensite è influenzata dalla composizione secondo la seguente formula¹:

$$M_{d30} = 552 - 462(C + N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 29(Ni + Cu) - 18.5Mo - 65Nb + 1.42(ASM - 8) \quad (1.3)$$

La quale considera anche l'influenza della dimensione dei grani definita secondo la normativa ASTM.

1.1.6.2 Fasi intermetalliche

In specifici intervalli di temperatura gli acciai inossidabili possono sviluppare fasi intermetalliche come la fase σ , la fase χ o le fasi di Laves. Si tratta di fasi ad alto contenuto di cromo che comportano un infragilimento dell'acciaio e un peggioramento delle capacità anticorrosione.

Sono fasi che si sviluppano tipicamente nei ferritici o nei duplex, mentre gli austenitici presentano una suscettibilità minore e solitamente limitata alle versioni altoleghe.

Per la loro eliminazione nella maggior parte dei casi è sufficiente un trattamento di solubilizzazione.

¹ Nohara, K., Y. Ono e N. Ohashi (1977) Composition and grain size dependencies of strain-induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels. *J. of ISIJ*, **63**, 212-222.

1.1.6.3 Precipitati e inclusioni non metalliche

La presenza di carbonio in lega può facilmente portare alla precipitazione di carburi e nitruri in seguito a cicli termici troppo severi, ad esempio in seguito ad una saldatura; conseguentemente a questo si ha un infragilimento del metallo e un decremento delle proprietà anticorrosione. Per eliminare questo rischio sono state sviluppate versioni a ridotto contenuto di carbonio, come ad esempio gli austenitici 304L e 316L, o stabilizzate con titanio e niobio, come avviene per alcuni ferritici.

Oltre ai precipitati, all'interno dell'acciaio possono essere presenti inclusioni non metalliche come ossidi o solfuri, originatesi durante la fase di produzione delle leghe. Tali particelle possono essere eliminate attraverso specifici processi nel caso sia richiesto un elevato livello di finitura superficiale, mentre per materiali destinati a processi di lavorazione alle macchine utensili un certo quantitativo è auspicabile per facilitare il processo.

1.2 Produzione di viti ^[11]

La produzione massiva delle viti avviene a partire da un filo metallico trattato termicamente, raddrizzato e tagliato in spezzoni cilindrici della giusta lunghezza.

La testa è ottenuta attraverso una serie di passaggi di forgiatura in stampo chiuso, in modo che i diversi passaggi portino gradualmente all'ottenimento della forma finale desiderata. Generalmente più complessa è la forma finale, maggiore è il numero di stampi richiesto.

Il filetto è invece ottenuto attraverso un procedimento di rullatura: il pezzo viene fatto roteare tra piastre (o in alcuni casi tra dei rulli) sui quali è impressa la filettatura negativa, acquisendo così la forma finale.

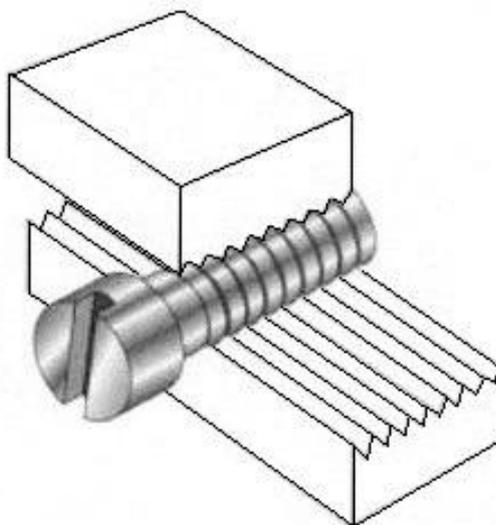


Figura 1.2 Schematizzazione del processo di rullatura di filetti
(fonte: madehow.com)

Rispetto alla lavorazione per asportazione di truciolo la rullatura ha numerosi vantaggi. Infatti è un processo che non comporta sprechi di materiale, permette un'elevata produttività, assicura una migliore disposizione delle fibre del materiale e ottimi risultati in termini di finitura e uniformità di produzione. Di contro è un processo che risulta economicamente vantaggioso solo per lotti di produzione elevati e non può essere applicato su materiali troppo duri o scarsamente duttili.

Capitolo 2

I principi base del processo corrosivo

In questo capitolo sono introdotti gli aspetti fondamentali della corrosione dei metalli, con particolare riferimento agli acciai inossidabili.

Nella prima parte sono quindi introdotti gli aspetti termodinamici e cinetici che regolano l'elettrochimica dei fenomeni di corrosione. A seguire sono descritte le varie tipologie di corrosione dei metalli, sono analizzate le cause che le originano e le strategie che possono essere messe in atto per contrastarle. Gli ultimi due paragrafi sono invece dedicati alla trattazione dei diversi ambienti corrosivi e alle principali tecniche di protezione.

2.1 Termodinamica dei processi di corrosione ^[13] ^[16]

I processi corrosivi sono fenomeni di natura elettrochimica che si verificano tra un elettrolita (generalmente una soluzione acquosa) ed un metallo, portando all'ossidazione di quest'ultimo; in quanto tali sono caratterizzati dalla compresenza di un'area anodica e di un'area catodica.

La zona anodica è sede della reazione di ossidazione, con il metallo che passa in soluzione come ione M^{n+} cedendo n elettroni. La reazione è sintetizzabile tramite l'equazione generica $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ e schematizzabile come segue:

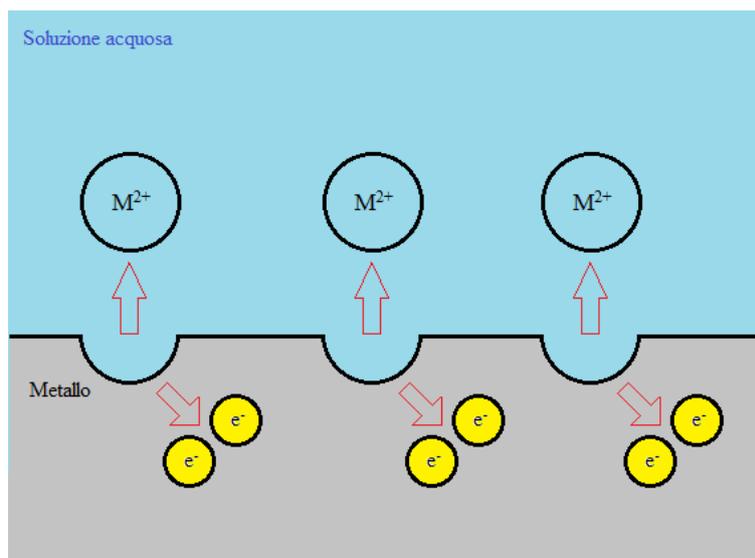


Figura 2.1 Rappresentazione grafica del processo di dissoluzione anodica per un generico metallo che si ossida a ione M^{2+} e cede due elettroni che saranno consumati dal processo catodico.

Nella zona catodica avviene invece la reazione di riduzione, che consuma gli elettroni provenienti dall'area anodica. Le reazioni possono essere diverse, anche se come sarà mostrato in seguito quelle di reale interesse per i processi corrosivi si riducono essenzialmente a tre. A titolo di esempio è rappresentata graficamente la reazione di riduzione dell'ossigeno in ambiente basico, esprimibile con l'equazione $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

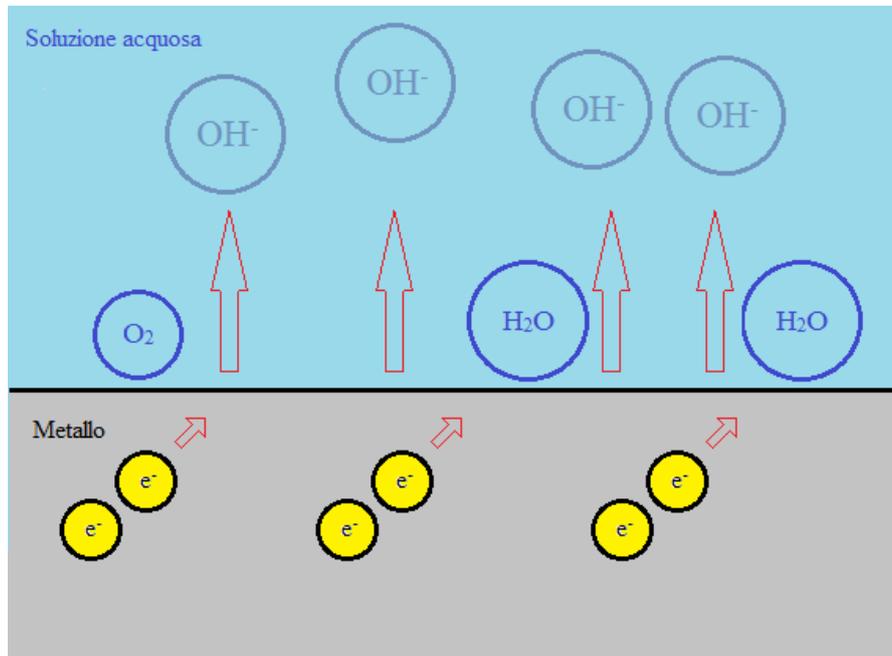


Figura 2.2 Rappresentazione grafica del processo di riduzione catodica dell'ossigeno in ambiente basico. In questo caso le molecole di ossigeno ed acqua consumano gli elettroni prodotti nell'area anodica per dar origine ad ioni idrossidi.

Il movimento degli elettroni che percorrono il metallo passando dall'anodo al catodo dà origine ad un flusso di corrente che fluisce in direzione opposta, la corrente anodica i_{an} . Allo stesso tempo gli ioni disciolti in acqua si muovono verso le zone cationiche e anioniche per bilanciare le specie ivi prodotte; poiché si tratta anche in questo caso di uno spostamento di cariche viene a generarsi un secondo flusso corrente, questa volta in direzione opposta a quanto avviene nel metallo, e definito come corrente catodica i_{cat} . Viene così a costituirsi la cosiddetta cella di corrosione, percorsa dalla corrente i_{corr} , per la quale vale l'equivalenza:

$$i_{corr} = -i_{cat} = i_{an} \quad (2.1)$$

Rappresentabile dall'unione della zona catodica e di quella anodica:

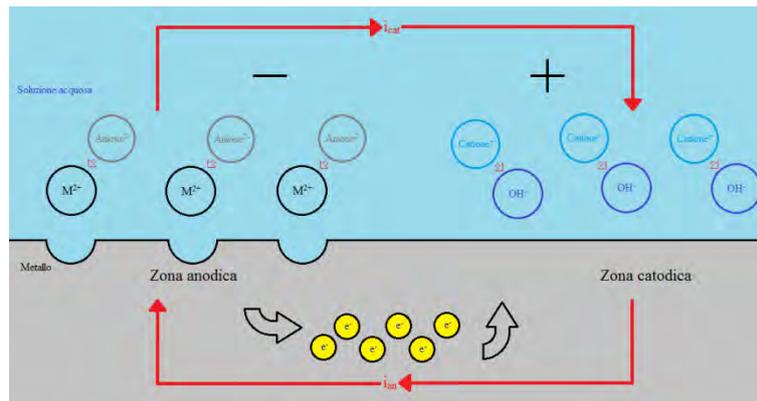


Figura 2.3 Rappresentazione grafica del flusso di corrente che percorre la cella elettrochimica. È evidente come la corrente fluisca in direzione opposta al moto delle cariche, sia per quanto avviene all'interno del metallo, sia per quanto riguarda la soluzione acquosa.

La cella di corrosione è caratterizzata da uno specifico valore di potenziale, definito dalla differenza dei potenziali di reversibilità delle singole reazioni:

$$E_{revC} - E_{revA} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad [V] \quad (2.2)$$

Dalla quale, a partire dalla condizione di spontaneità del processo di corrosione ($\Delta G < 0$), si ricava la seguente disuguaglianza:

$$E_{revC} > E_{revA} \quad (2.3)$$

Ovvero affinché vi sia corrosione il potenziale del processo accettore di elettroni (catodico) dovrà risultare più nobile di quello fornitore di elettroni (anodico).

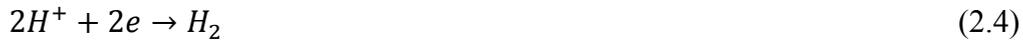
I potenziali delle semi-reazioni variano a seconda delle proprietà chimico-fisiche del metallo e dell'elettrolita e sono sempre misurati rispetto ad un elettrodo standard di riferimento (ad idrogeno, calomelano, argento/cloruro ecc.) in cui avviene la semi-reazione opposta. In questo modo è quindi possibile capire il comportamento di un metallo in un dato ambiente: infatti sull'elettrodo con potenziale minore si ha ossidazione, mentre sull'elettrodo con potenziale maggiore si ha riduzione.

2.1.1 Termodinamica dei processi catodici di corrosione

Come già scritto i processi catodici di significativo interesse per la corrosione dei materiali metallici sono tre, ovvero: la riduzione dell'idrogeno, quella dell'ossigeno e quella di sali di metalli nobili.

2.1.1.1 Riduzione degli ioni H^+ ad idrogeno

Il processo avviene secondo la reazione:



Il cui potenziale, secondo la legge di Nernst, è così calcolabile:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad [V] \quad (2.5)$$

Essendo E_0 nullo, il logaritmo inverso di a_{H^+} pari al pH e p_{H_2} trascurabile è riscrivibile come:

$$E_{rev} = -0,059pH \quad [V] \quad (2.6)$$

2.1.1.2 Riduzione dell'ossigeno ad acqua

In ambienti acidi l'ossigeno è ridotto ad acqua secondo la seguente reazione:



Il cui potenziale vale, secondo le considerazioni già fatte in precedenza:

$$E_{rev} = 1,23 - 0,059pH + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \quad [V] \quad (2.8)$$

Come nel caso dell'idrogeno il potenziale dipende quindi dal pH ed entrambi gli andamenti sono rappresentabili dal seguente grafico:

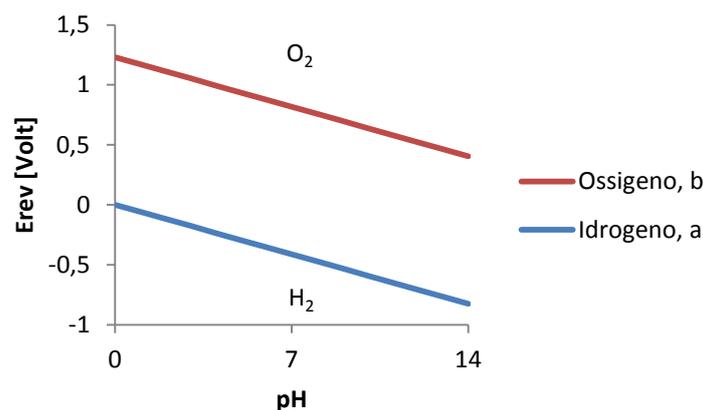


Figura 2.4 Diagramma riportante gli andamenti dei potenziali di riduzione di idrogeno ed ossigeno in funzione del pH.

Come si vede le linee di potenziale individuano tre differenti campi di stabilità: al di sotto della linea di equilibrio della reazione (2.4) è individuato il campo di stabilità dell'idrogeno molecolare, tra le linee (2.4) e (2.7) quello di H^+ e OH^- e quindi dell'acqua, che al di sopra di

(2.7) si decompone per dare ossigeno molecolare. Conseguentemente a ciò si deduce che il processo di riduzione dell'ossigeno assume il ruolo di procedimento catodico nei confronti dei metalli la cui E_{rev} sia inferiore di (2.7), mentre la riduzione degli ioni H^+ assumerà lo stesso ruolo per i metalli la cui E_{rev} sia inferiore di (2.4).

2.1.1.3 Riduzione di sali di metalli nobili

Prendendo come esempio un sale di mercurio si ha il processo descritto dalla seguente equazione:



il cui potenziale è come al solito esprimibile tramite l'equazione di Nernst:

$$E_{rev} = 0,79 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg^{++}} \quad [V] \quad (2.10)$$

che in questo caso risulta essere indipendente dal pH.

2.1.2 *Termodinamica dei processi anodici di ossidazione*

Come già scritto il processo anodico di decomposizione del metallo è rappresentato dalla reazione di ossidazione:



Il cui potenziale calcolato tramite l'equazione di Nernst vale:

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad [V] \quad (2.12)$$

dove il termine $a_{M^{n+}}$ risulta fondamentale per il valore di E_{rev} e quindi sulle condizioni di corrosione.

2.1.3 *Diagrammi potenziale/pH o di Pourbaix*

Le condizioni di stabilità delle varie specie termodinamicamente possibili nell'interazione tra un metallo e una soluzione elettrolitica sono rappresentate tramite i diagrammi di Pourbaix, dove le rette d'equilibrio definiscono le zone di stabilità di metallo, ioni e idrossidi.

In quanto fenomeni di tipo elettrochimico, gli equilibri metallo/ioni e metallo/idrossidi sono dipendenti dal potenziale secondo l'equazione di Nernst, mentre quelli ioni/idrossidi dipendono solamente dal pH, in quanto di tipo puramente chimico.

Nello stesso diagramma sono riportati anche gli equilibri delle reazioni catodiche di riduzione dell'idrogeno e dell'ossigeno, in modo da poter osservare come tali fenomeni si relazionino con le specie che possono svilupparsi.

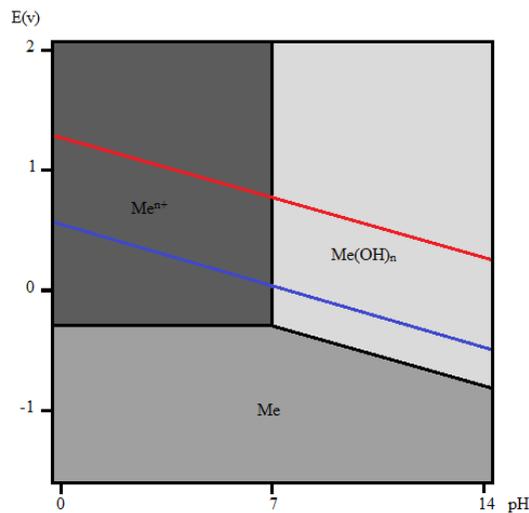


Figura 2.5 Generico diagramma di Pourbaix dove insieme alle aree di stabilità di metallo, ioni e idrossidi sono riportate anche le rette dei potenziali di reversibilità per la riduzione dell'idrogeno, in blu, e dell'ossigeno, in rosso.

Nell'esempio sopra riportato il potenziale delle reazioni catodiche è superiore a quello della reazione di dissoluzione anodica del metallo per qualsiasi valore di pH, il che significa che la corrosione del metallo avviene sempre e indipendentemente dalle condizioni di esercizio. Poiché tale diagramma è limitato alla coppia metallo-acqua non si considera l'effetto di eventuali ioni disciolti, la cui presenza andrebbe a modificare l'aspetto del diagramma.

In corrispondenza delle zone delimitate dalle linee d'equilibrio si formano i campi di stabilità delle diverse specie che possono avere origine nell'interazione metallo-soluzione acquosa e che vanno conseguentemente a definire il comportamento del materiale metallico.

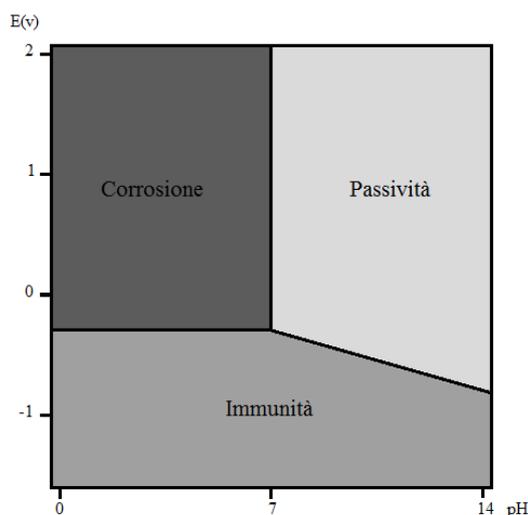


Figura 2.6 Diagramma di Pourbaix in cui sono tracciati i campi di stabilità delle diverse specie termodinamiche che vengono a formarsi e delle conseguenti condizioni di immunità, corrosione e passività.

Quanto è stato appena descritto fa riferimento unicamente alla natura termodinamica dei fenomeni corrosivi: nei reali ambiti di utilizzo è tuttavia fondamentale tener conto anche della cinetica dei processi di corrosione, in quanto un processo che procede a velocità molto lenta può essere considerato come trascurabile e i prodotti che si vengono a formare in condizioni di passività possono avere anche una funzione protettiva del metallo.

2.2 Cinetica dei processi di corrosione ^[4]

La cinetica dei processi di corrosione ad umido è graficamente descritta dai diagrammi di Evans, dove le curve di polarizzazione anodica e catodica mostrano l'andamento del potenziale in funzione dell'intensità di corrente in un ambiente specifico, rappresentata con andamento logaritmico. Le curve di polarizzazione sono dette anche curve caratteristiche.

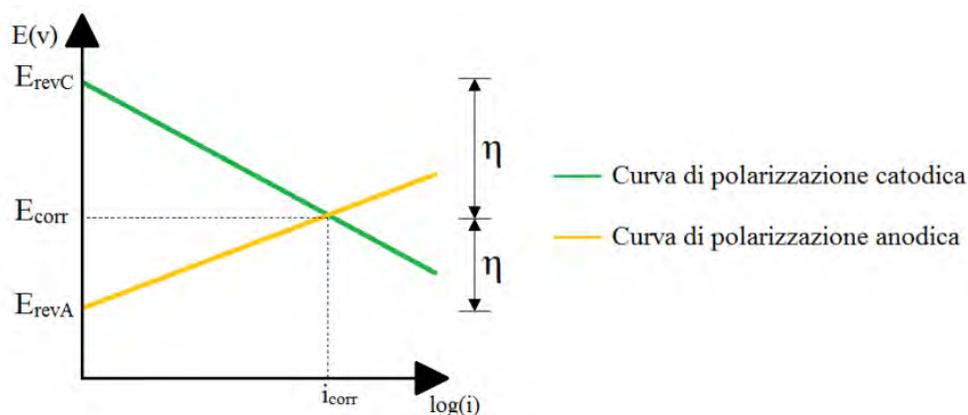


Figura 2.7 Diagramma di Evans in cui sono riportati gli andamenti del potenziale in funzione dell'intensità di corrente. Lo scostamento dei potenziali rispetto all'equilibrio è la sovratensione η , mentre il punto di incontro definisce la velocità di corrosione.

Il potenziale catodico mostra quindi un andamento discendente che a partire dal valore standard (misurato rispetto ad un elettrodo di riferimento) si porta sino ad un valore E_{corr} , mentre il potenziale anodico mostra un andamento opposto. Tale processo di cambiamento di potenziale è detto polarizzazione e la differenza tra valore iniziale ed equilibrio è la sovratensione η .

In corrispondenza del potenziale di equilibrio E_{corr} è possibile individuare la corrente i_{corr} , indicativa della velocità del processo corrosivo. Il legame tra la corrente di corrosione e la quantità Δm di metallo corrosivo in un intervallo di tempo Δt è espresso dalla legge di Faraday, secondo la quale:

$$\Delta m = \frac{M}{nF} \cdot I_{corr} \cdot \Delta t \quad [\text{g}] \quad (2.13)$$

Dove M è il peso molecolare del metallo, espresso in [g/mole], n il numero di ossidazione del metallo in soluzione e F la costante di Faraday, pari a 96500 [A·s/mole]. Attraverso alcuni semplici passaggi analitici è possibile esprimere la velocità di corrosione v_{corr} in termini di peso per unità di tempo e superficie:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{\Delta a \cdot \Delta t} = \frac{M}{nF} \cdot i_{corr} \quad [\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})] \quad (2.14)$$

Con Δa area della superficie anodica dove avviene la corrosione, espressa in [cm²].

2.2.1 Passività degli acciai inossidabili

Mentre la maggior parte dei metalli soggetti a corrosione presenta una caratteristica anodica ad andamento monotono crescente, gli acciai inossidabili (e altri metalli come alluminio e titanio) si comportano in modo differente e presentano una caratteristica anodica particolare, dovuto al fatto che i prodotti di corrosione che vengono a svilupparsi assumono caratteristiche protettive nei confronti del metallo sottostante; conseguentemente a questo fatto il processo corrosivo risulta notevolmente rallentato.

La caratteristica anodica presenta quindi un tipico andamento “ad S”, dove è possibile individuare tre zone ben distinte corrispondenti a tre tipi di comportamento differenti:

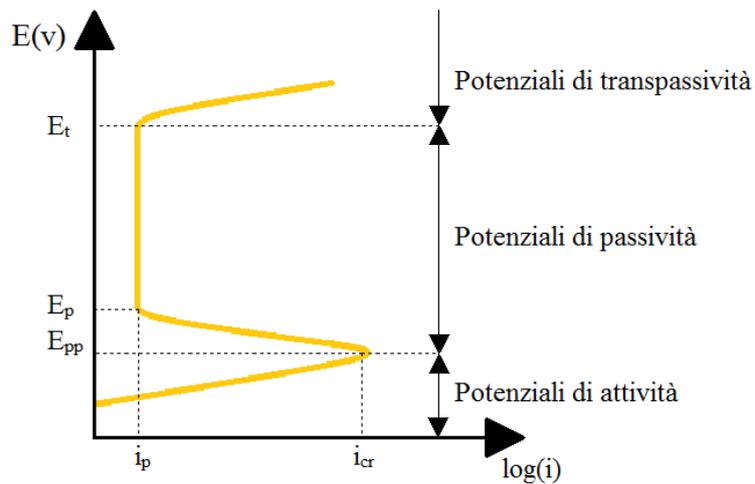


Figura 2.8 Caratteristica anodica di un acciaio inossidabile, in cui sono evidenziate le zone di attività, di passività e di transpassività.

Nel campo dei potenziali di attività il potenziale cresce linearmente con una pendenza molto bassa, sviluppando quindi bassi valori di sovratensione e conseguentemente un'elevata velocità di corrosione, che raggiunge il massimo in corrispondenza di i_{cr} .

Il successivo intervallo di potenziali, che si sviluppa da E_{pp} ad E_t , è definito come la zona di passività del metallo: dopo una prima zona di instabilità compresa tra E_{pp} ed E_p la velocità di corrosione resta costante anche al crescere del potenziale. Il valore di i_p in questa fase è talmente basso da poter essere considerato quasi trascurabile, e quindi l'acciaio inossidabile viene generalmente considerato come protetto fintanto che il potenziale rimane in quest'intervallo.

Per potenziali maggiori di E_t l'acciaio sviluppa un comportamento transpassivo e il processo corrosivo riprende, con la velocità che assume nuovamente un andamento crescente a bassa pendenza (e quindi elevata velocità).

È quindi chiaro che la cella di corrosione che viene a svilupparsi può assumere caratteristiche notevolmente differenti a seconda dell'interazione che viene a realizzarsi tra il processo anodico e quello catodico; le varie possibilità sono riportate nell'immagine che segue:

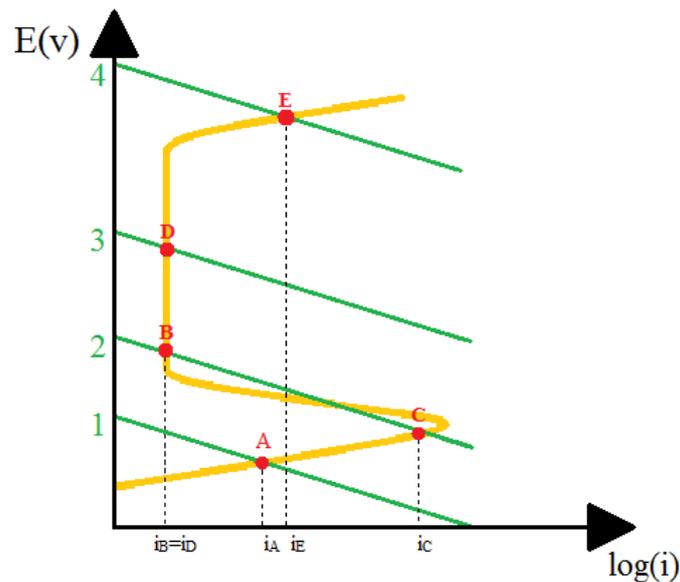


Figura 2.9 Esempi di diverse possibilità di interazione tra la caratteristica anodica di un acciaio inossidabile e quattro differenti caratteristiche catodiche.

Per le diverse situazioni che vengono a crearsi nei casi riportati nell'immagine la corrosione procede come elencato di seguito:

- Per una caratteristica catodica del tipo 1 la corrosione procede a velocità i_A .
- Per una caratteristica catodica del tipo 2 la corrosione procede a velocità i_B se la cella elettrochimica si forma con metallo già ossidato, altrimenti a velocità i_C .
- Per una caratteristica catodica del tipo 3 la corrosione procede a velocità i_D .
- Per una caratteristica catodica del tipo 4 la corrosione procede a velocità i_E .

Com'è evidente la velocità di corrosione per lo stesso metallo può variare, e anche di molto, a seconda della caratteristica catodica: affinché l'acciaio inox si mostri effettivamente resistente alla corrosione sarà quindi necessario fare in modo che la caratteristica anodica sia intercettata nel campo dei potenziali di passività.

2.2.2 Riduzione catodica dell'ossigeno

Differentemente dal processo di riduzione dell'idrogeno, che si sviluppa in maniera lineare, il potenziale catodico dell'ossigeno continua a decrescere in maniera uniforme sino ad un certo valore i_L , la corrente limite di diffusione, raggiunta la quale cala in maniera pressoché istantanea. Questo avviene in quanto l'ossigeno è una specie non ionica, e quindi il suo trasporto in una soluzione acquosa è dovuto solamente a fenomeni di tipo diffusivo e convettivo. Il valore della corrente limite quindi sarà connesso a fattori esterni come l'agitazione del fluido e la temperatura dello stesso.

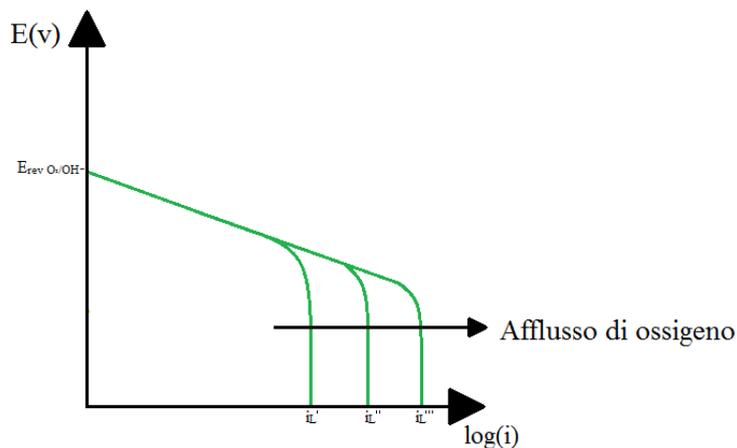


Figura 2.10 *Caratteristica catodica dell'ossigeno in acqua. Il grafico mette in evidenza come il valore della corrente limite cresca insieme all'afflusso di ossigeno, determinando così condizioni di corrosione più gravose.*

2.3 Tipologie di corrosione ^[13]

I parametri che caratterizzano i processi di corrosione sono numerosi e dipendono sia dal metallo che dall'ambiente che lo circonda. È quindi fondamentale saper riconoscere questi aspetti in modo da poter determinare in maniera univoca le caratteristiche del processo in corso e adottare così le adeguate misure di sicurezza.

2.3.1 Corrosione generalizzata

Quando il processo di corrosione avviene in maniera uniforme su tutta la superficie del metallo si parla di corrosione generalizzata. Si tratta di un fenomeno dalle caratteristiche e modalità genericamente prevedibili in fase progettuale, del quale è possibile conoscere a priori e con ottima approssimazione la velocità di avanzamento, esprimibile ad esempio in mm/anno. Per quanto riguarda gli acciai inossidabili se il fenomeno corrosivo interessa il campo dei potenziali passivi la velocità è talmente bassa da esser considerata trascurabile, mentre bisogna prestare particolare attenzione quando lo strato protettivo viene distrutto e viene interessato il campo dei potenziali di transpassività.

2.3.2 Corrosione localizzata

I fenomeni di corrosione localizzata si verificano in condizioni relativamente complesse, in cui fenomeni di natura microscopica modificano localmente il comportamento di alcune aree del componente metallico, causandone la corrosione. In alcuni casi si tratta di fenomeni che non danno origine a prodotti di corrosione e quindi difficilmente individuabili, il che richiede uno studio attento delle situazioni di criticità in cui un componente si può trovare durante la vita d'esercizio.

2.3.2.1 Corrosione per contatto galvanico

La corrosione per contatto galvanico è un particolare processo corrosivo che si realizza quando si verificano contemporaneamente le seguenti condizioni:

- Due metalli differenti sono in contatto diretto tra di loro.
- I potenziali dei due metalli presi singolarmente sono molto diversi e permettono di definire un materiale più nobile, con il potenziale più alto, e uno meno nobile, con il potenziale più basso.
- Un elettrolita, come può essere l'acqua, bagna uniformemente entrambi i metalli.

Se tutte le condizioni sono verificate si instaura un processo di corrosione per contatto galvanico, per il quale il materiale meno nobile assume caratteristiche anodiche e diviene sede del processo corrosivo, mentre il materiale più nobile si comporta unicamente da catodo. Il potenziale di corrosione assume della coppia assume un valore intermedio tra quello dei due metalli, il che si riflette sulla velocità di corrosione di ciascuno di essi:

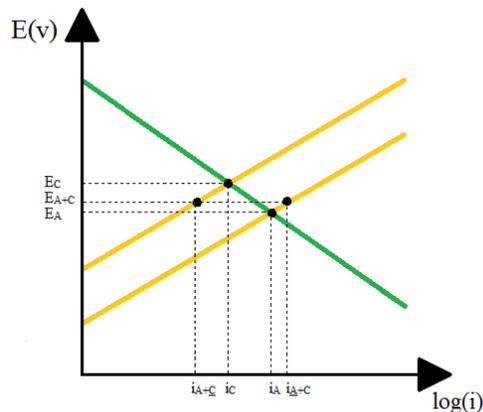


Figura 2.11 Diagramma di Evans (potenziale su velocità di corrosione) per due metalli soggetti a corrosione galvanica, dove si può notare come la corrosione del materiale anodico risulta accelerata, mentre quella del materiale catodico procede più lentamente.

Come è messo ben in evidenza dal grafico l'instaurarsi di un potenziale intermedio causa un'accelerazione nella corrosione del metallo meno nobile e una decelerazione nel materiale più nobile, che nel caso la differenza di potenziale tra i due sia particolarmente rilevante (o in altre situazioni particolari) risulta essere completamente protetto. Dunque, facendo sempre riferimento alla figura 1.12 mentre i_A e i_C sono le velocità di corrosione di ciascun metallo in un determinato ambiente quando i due formano una coppia galvanica viene a crearsi una cella di corrosione il cui potenziale è E_{A+C} , il che determina due nuove velocità di corrosione: i_{A+C} per l'anodo e i_{A+C} per il catodo.

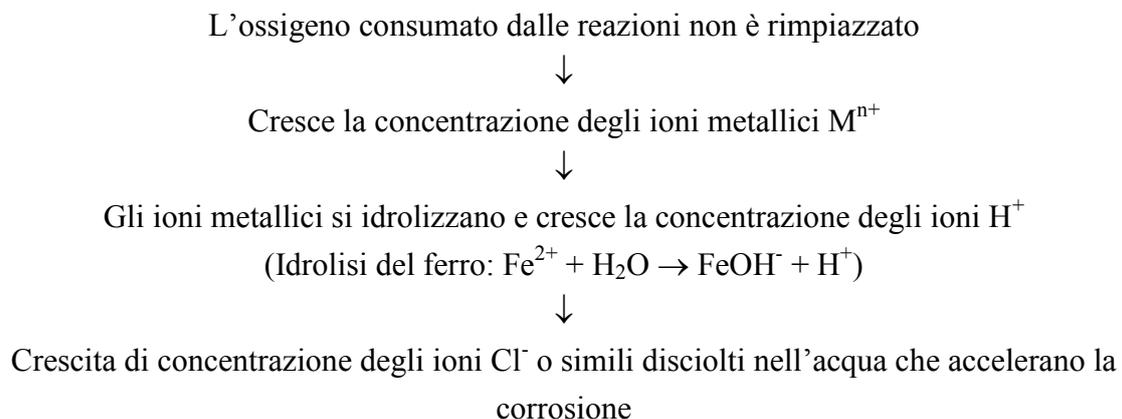
Un parametro di cui bisogna necessariamente tener conto nelle considerazioni riguardanti la corrosione galvanica è il rapporto tra l'area catodica e quella anodica: al crescere di tale valore la situazione risulta sempre più sfavorevole nei confronti del metallo meno nobile; al contrario per valori molto piccoli l'effetto galvanico è sempre meno importante, fino a

diventare trascurabile. Un altro fattore da considerare è la conducibilità della soluzione elettrolitica, che nel caso sia particolarmente elevata (come può essere nelle acque marine, ricche in cloruri) comporta un ulteriore aggravio del problema. Risulta quindi evidente che nello studio di un problema di accoppiamento galvanico tra due metalli non ci si deve limitare a considerazioni basate unicamente sulla differenza di potenziale tra i due, ma si deve sempre analizzare la situazione nella sua globalità e tener conto di tutti i parametri che caratterizzano il processo.

Gli acciai inossidabili il cui strato passivo non sia stato compromesso si comportano da metallo nobile nei confronti di quasi tutti i metalli, eccezion fatta per oro, argento, grafite e titanio. Non ci sono inoltre problemi di accoppiamento galvanico tra i diversi tipi di acciaio inox.

2.3.2.2 Corrosione interstiziale

È un fenomeno corrosivo che si sviluppa in corrispondenza degli interstizi di metalli immersi in una soluzione elettrolitica, ad esempio in corrispondenza di giunzioni bullonate, aree in cui si accumula sporcizia o guarnizioni non sporgenti. In queste parti l'ossigeno consumato dai normali processi corrosivi è rimpiazzato con difficoltà da quello disciolto nell'acqua, il che favorisce lo sviluppo di un ambiente anossico. Questo dà origine ad una serie di reazioni a catena che fanno sì che tali aree assumano caratteristiche anodiche e diventino sede del processo corrosivo, come schematizzato qui di seguito:



Al contempo la superficie “esposta” del metallo si comporta da catodo, e le normali reazioni di riduzione come $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ portano alla passivazione del metallo e allo sviluppo di un ambiente alcalino.

Cineticamente il fenomeno è rappresentato dal seguente grafico

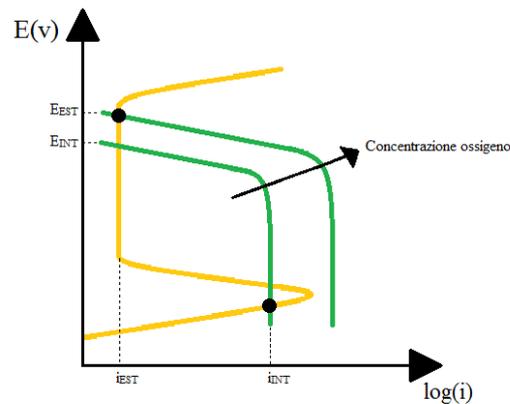


Figura 2.12 *Cinetica del processo di corrosione interstiziale, in cui sono rappresentate le caratteristiche catodiche dell'ossigeno nelle diverse aree del metallo, dove si vede come nelle zone a minor concentrazione di ossigeno una volta distrutto lo strato passivo di protezione la corrosione proceda a velocità i_{INT} .*

2.3.2.3 Corrosione per pitting (o vaiolatura)

È un fenomeno tipico degli acciai inossidabili e di tutti i metalli con comportamento attivo-passivo che sono posti in ambiente a debole carattere ossidante e con specifici ioni disciolti (ad esempio cloruri). Proceede con lo stesso meccanismo della corrosione interstiziale: vengono infatti a crearsi dei punti deboli sulla superficie del metallo che fungono da innesco per la corrosione.

L'innesco è dovuto ad impurità, inclusioni, bande affioranti o comunque a caratteristiche intrinseche del metallo e il processo porta alla formazione di numerosi fori sulla superficie del metallo, i quali possono svilupparsi sia in profondità (pitting penetrante) che sottopelle (pitting cavernizzante), quest'ultime particolarmente pericolose in quanto il fenomeno è molto difficile da valutare.



Figura 2.13 *Rappresentazione schematica di un metallo affetto da pitting penetrante (a sinistra) e da pitting cavernizzante (a destra). In entrambi i casi si nota come sia difficile valutare l'entità del fenomeno dalla semplice analisi della superficie.*

La concentrazione di cloruri che determina l'insorgenza dei fenomeni di pitting dipende da diversi fattori ambientali come l'agitazione e la temperatura. Condizioni stagnanti infatti favoriscono l'insorgenza di fenomeni di pitting, così come le temperature elevate.

2.3.2.4 Tensocorrosione

Questo particolare fenomeno corrosivo è tipico delle leghe metalliche (quindi anche degli acciai inossidabili, che possono essere considerati come leghe ferro-cromo) e si sviluppa solamente in presenza di due fattori fondamentali:

1. Un ambiente corrosivo ad azione blanda, il quale può risultare più o meno dannoso a seconda del metallo con il quale è a contatto. Soluzioni clorate sono ad esempio particolarmente pericolose per alluminio e acciai inox, mentre hanno uno scarso effetto nei confronti del rame e le sue leghe.
2. Uno stato tensionale agente sul metallo, le cui cause d'insorgenza possono essere le più disparate: carico applicato, deformazioni elastiche, tensioni termiche, tensioni da lavorazioni precedenti.

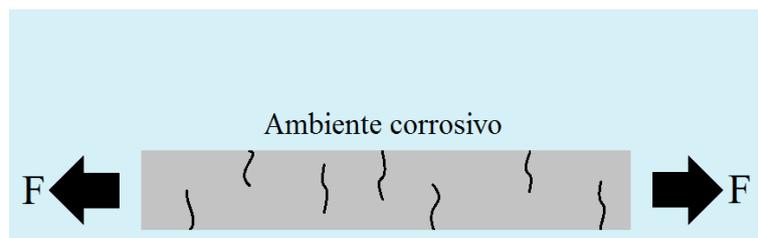


Figura 2.14 Fenomeno di tensocorrosione su di una barra metallica, con le cricche che si sviluppano perpendicolarmente alle forze in gioco.

Le cricche che si sviluppano possono essere intergranulari (e in tal caso si propagano lungo i bordi più sollecitati), transgranulari (sviluppandosi quindi lungo una direzione principale dalla quale partono varie ramificazioni minori) o a carattere misto (anche se questo caso non è molto comune).

L'insorgenza di punti d'insorgenza per il processo tensocorrosivo può avere le cause più diverse, generalmente riconducibili a disuniformità, difetti, bande affioranti e più in generale a modificazioni della superficie.

I meccanismi con cui una cricca dovuta a tensocorrosione si propaga sono due:

1. Dissoluzione anodica della cricca: nei metalli a comportamento attivo/passivo l'insorgenza di cricche/disuniformità porta alla rottura dello strato passivo che protegge il metallo, il quale, specie nelle zone scarsamente ossigenate, non riesce a riformarsi istantaneamente. Proprio in questo spazio temporale in cui il metallo non è protetto la cricca può avanzare liberamente, arrestandosi una volta che lo strato si è riformato e riprendendo a propagarsi una volta che questo arriva nuovamente a rottura.

2. Infragilimento da idrogeno: la reazione catodica che si sviluppa sulla superficie del metallo porta alla formazione prima di ioni H^+ e poi di atomi di idrogeno, i quali possono diffondere all'interno della superficie del metallo grazie alle loro piccole dimensioni. Una volta all'interno si accumulano dove c'è più spazio, ad esempio all'apice della cricca, e qui coalescono formando molecole di idrogeno, le quali portano uno stato tensionale aggiuntivo che può portare a rottura del materiale. È un fenomeno tipico delle basse temperature.

2.3.2.5 Corrosione intergranulare

Si parla di corrosione intergranulare quando il fenomeno corrosivo interessa solo il bordo dei grani, senza attaccare la matrice degli stessi. È un fenomeno caratteristico degli acciai inossidabili, causato dalla sensibilizzazione dei grani di acciaio in seguito a processi di natura termica e dalla conseguente precipitazione di carburi di cromo a bordo grano. L'arricchimento in cromo ai bordi porta infatti ad un impoverimento delle zone adiacenti e nel caso il livello scenda sotto il 12% vengono a mancare le condizioni di protezione del metallo. È un processo particolarmente insidioso perché può penetrare molto in profondità senza che i prodotti di corrosione risultino visibili.

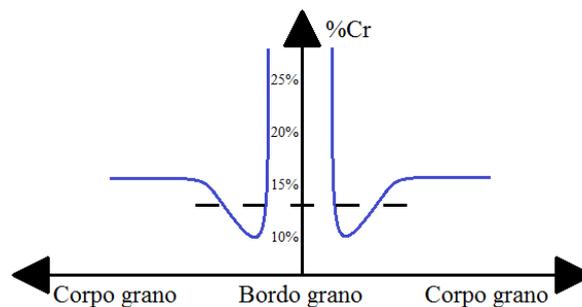


Figura 2.15 Andamento della concentrazione di cromo in un acciaio inossidabile che ha subito un trattamento di ricottura. È evidente l'alta concentrazione di cromo ai bordi del grano e l'impovertimento delle zone adiacenti.

I fattori che determinano il grado di sensibilizzazione sono diversi:

- Contenuto di carbonio: in quanto responsabile della precipitazione dei carburi ha un'influenza molto importante sul processo di corrosione. Il limite massimo di solubilità del carbonio nell'austenite a basse temperature è lo 0,026%, per cui per concentrazioni inferiori a questo valore non ci sono pericoli di alcun tipo, mentre per valori crescenti aumentano i rischi di corrosione intergranulare.
- Temperatura di solubilizzazione: l'intervallo più pericoloso per gli acciai austenitici è generalmente quello intorno ai 650-700°C.
- Tempo di trattamento: lunghi trattamenti favoriscono la sensibilizzazione del materiale, oltre ad allargare l'intervallo di temperatura in cui questa avviene. Vi è comunque un tempo limite oltre al quale la sensibilizzazione si abbassa.

- Granulometria dell'acciaio: grani di piccole dimensioni significano una fitta rete di bordi, dove è difficile si possano formare punti ad altissima concentrazione di cromo; viceversa per un materiale a grana grossa la possibilità di avere precipitati di grosse dimensioni è elevata per la scarsità di bordi, il che rende questa situazione potenzialmente più pericolosa.
- Lavorazioni a freddo: provocano un aumento delle zone di precipitazione di carburi.
- Aggiunta di stabilizzanti: elementi come titanio, tantalio e niobio possono abbassare la probabilità di incorrere in fenomeni di corrosione intergranulare.

2.4 Ambienti corrosivi

La velocità con cui la corrosione di un materiale metallico procede è connessa, oltre che al metallo stesso, all'ambiente in cui esso viene a trovarsi. Una chiara e completa comprensione dei fenomeni corrosivi non può quindi prescindere dall'analisi degli ambienti in cui i metalli si trovano a lavorare.

2.4.1 Acqua di mare

L'acqua di mare è una soluzione acquosa di cloruro di sodio ed altri sali (il cui peso totale va a definire la salinità), gas disciolti ed una vasta popolazione di microorganismi: tutti parametri che variano in un range molto ampio di valori a seconda di posizione geografica, profondità, e periodo dell'anno. Per un'efficace valutazione della corrosività dell'ambiente marino è quindi necessario analizzare attentamente l'influenza che tali parametri esercitano:

- Presenza di ossigeno disciolto: il processo corrosivo di un metallo in acqua di mare è governato dalla riduzione catodica dell'ossigeno, la cui concentrazione varia con la profondità, anche se in maniera non lineare, ed è massima sulla superficie a causa dell'azione del vento e del moto ondoso, che porta rapidamente alla sovrasaturazione: proprio per questo la condizione di bagnasciuga è la più critica per i metalli.

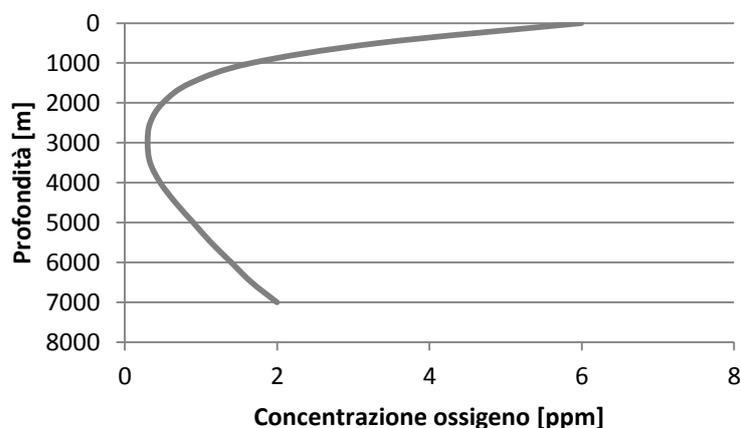


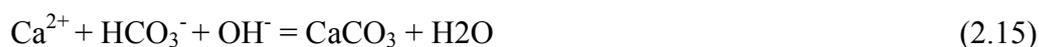
Figura 2.16 Andamento della concentrazione di ossigeno nell'acqua di mare in funzione della profondità, dov'è evidente che i massimi valori di concentrazione dell'ossigeno sono raggiunti in corrispondenza della superficie.

- Salinità e contenuto in cloruri: la salinità dell'acqua di mare comporta un'elevata conducibilità elettrica, il che può portare alla formazione di elementi galvanici in corto circuito.
Il contenuto in cloruri invece è particolarmente dannoso per gli acciai inossidabili, in quanto come già visto nel paragrafo relativo alle forme di corrosione localizzata danneggia il film di ossido di cromo che protegge i metalli; quindi oltre a ridurre la corrente di passivazione riduce anche l'estensione dei potenziali passivi.
- Effetto degli organismi marini: i microorganismi presenti in acque a basso ricambio e nei fanghi creano ambienti ricchi di solfuri, particolarmente dannosi per acciaio e rame. Microorganismi come i coralli invece possono ricoprire e proteggere strutture di ferro immerse, anche se comunque la casualità e la disuniformità con cui questo avviene impedisce ogni applicazione pratica del fenomeno.

2.4.2 Acque dolci

Le acque dolci si differenziano dall'acqua di mare per il contenuto di sali nettamente inferiore, il che porta ad un notevole abbassamento della conducibilità: questo le rende meno aggressive dal punto di vista corrosivo, in particolare nei confronti di metalli con comportamento attivo/passivo come gli inossidabili.

Vi sono tuttavia altri fattori di cui tener conto, come ad esempio la durezza dell'acqua: tale valore rappresenta la concentrazione di ioni calcio e magnesio presenti, espressi in quantità equivalente di CaCO_3 . La durezza può essere di due tipi: temporanea, che si riferisce alle quantità di bicarbonati di calcio e magnesio che precipita facendo bollire la soluzione, e permanente, che riguarda tutte le altre forme di sali. Alla durezza è legato il potere incrostante, ovvero la tendenza dell'acqua di depositare carbonato di calcio sulle superfici con cui viene a contatto, secondo la reazione:



Il potere incrostante di un'acqua è definito dall'indice di Langelier, espresso dalla differenza:

$$I = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (2.16)$$

Dove pH si riferisce all'acqua in esame e pH_s è il valore d'equilibrio al quale non si ha né precipitazione né dissoluzione del carbonato di calcio. Se $I > 0$ l'acqua è potenzialmente incrostante, se $I < 0$ il carbonato di calcio è stabile in soluzione.

La capacità di formare incrostazioni sulla superficie dei metalli da parte dell'acqua è un fattore di cui tener conto, in quanto può dar origine a zone ad areazione differenziale e quindi favorire la formazione di celle di corrosione.

2.4.3 Terreni

Ingegnieristicamente parlando i terreni sono da considerarsi come un mezzo poroso di particelle solide, acqua, specie chimiche disciolte e aria. Dal punto di vista della corrosione il grado di pericolosità è quindi definibile dall'analisi dei fattori che regolano l'aggressività di un terreno, ovvero resistività, acidità e contenuto di sali.

- Resistività: misurata in $\Omega \cdot m$, è indice del contenuto di acqua del terreno e della sua salinità. Più è basso il valore, maggiore è il potere corrosivo, in quanto è un indice della difficoltà con cui gli ioni possono spostarsi. Da questo punto di vista i terreni argillosi sono i più pericolosi in quanto sono a grana fine e generalmente contengono un maggior quantitativo d'acqua.
- Acidità: è un fattore determinante in quanto determina la solubilità dei prodotti di corrosione, che aumenta all'abbassare del pH.
- Sali disciolti: ioni clorurati e solfati tendono a distruggere gli strati di passività, mentre i carbonati formano delle aree ad areazione differenziale.

Oltre ai classici fenomeni corrosivi (corrosione generalizzata, localizzata, per contatto galvanico, per areazione differenziale) il sottosuolo è spesso sedi di correnti disperse originate da messe a terra, linee ferroviarie, impianti di protezione catodica o installazioni simili. Queste correnti trovano nelle tubature interrate un percorso preferenziale e danno origine a una zona catodica nel punto d'entrata e ad una anodica nel punto d'uscita: è proprio quest'ultimo punto la sede del processo corrosivo, dove si realizza un foro circolare completamente privo di prodotti di corrosione. Per proteggere le tubazioni posso eventualmente inserire dei giunti isolanti nelle flange oppure inscatolare il tutto per avere una maggior protezione.

2.4.4 Atmosfera

L'atmosfera terrestre è una miscela di gas composta per la maggior parte da azoto (78%) e ossigeno (21%), mentre altri gas sono presenti in percentuali di gran lunga inferiori. È inoltre sempre presente una certa quantità di acqua allo stato vapore, espressa dal valore di umidità; tale valore può essere fornito sia in termini assoluti, pari alla massa di vapor acqueo per volume d'aria, oppure relativi, rapporto tra umidità assoluta misurata all'istante considerato e umidità satura di vapor acqueo alla stessa temperatura e pressione.

La deposizione di vapor acqueo su superfici metalliche avviene anche per valori di umidità relativa inferiori al 100% avviene grazie ai meccanismi di condensazione per capillarità, chimica o per assorbimento.

È chiaro che il valore di umidità relativa è strettamente connesso a quello della velocità del processo corrosivo: il legame tra i due è espresso dal seguente grafico, che mostra come sia facilmente individuabile un valore di umidità "critica".

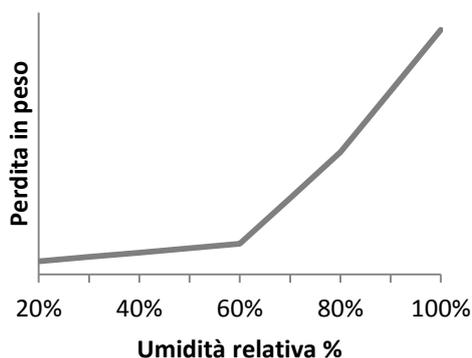


Figura 2.17 Andamento della velocità di corrosione in funzione dell'umidità relativa, dove è evidente come la perdita in peso diventi rilevante per valori di umidità relativa superiori al 60%.

2.5 Protezione dalla corrosione

Per garantire la durata nel tempo dei componenti metallici soggetti a corrosione è possibile operare in diversi modi: diminuendo l'aggressività dell'ambiente in cui sono immersi, rivestendoli con uno strato protettivo, usando un elemento sacrificale oppure favorendo e stimolando i meccanismi di autoprotezione del metallo tramite procedimenti di decapaggio e passivazione o di elettrolucidatura (questi ultimi solo nel caso in cui questo mostri un comportamento attivo/passivo).

2.5.1 Inibitori di corrosione

Gli inibitori sono sostanze che agiscono sulla reazione catodica o anodica (o entrambe, in alcuni casi) aumentando la sovratensione e quindi rallentandole.

Gli inibitori catodici aumentano la sovratensione della relativa reazione e impediscono l'accesso all'ossigeno sulla superficie del metallo; si tratta in genere di sali insolubili (ma possono essere anche dei fosfati) che creano un film protettivo sulla superficie metallica.

Gli inibitori anodici aumentano la sovratensione del processo anodico, favorendo la formazione di uno strato passivante di ossido metallico; si tratta di ioni fortemente ossidanti come nitriti, cromati o molibdati.

2.5.2 Rivestimenti

L'applicazione di un rivestimento è un procedimento finalizzato alla creazione di una barriera che protegge i metalli isolandoli dall'ambiente esterno, impedendo così la formazione di celle di corrosione; possono essere di natura metallica, pitture o rivestimenti organici. In ogni caso, qualsiasi sia il tipo di rivestimento che si decide di applicare, è necessario preparare per bene la superficie del metallo in modo da garantire l'adesione dello strato protettivo e non pregiudicarne l'efficacia.

I rivestimenti metallici devono essere applicati in maniera pressoché perfetta, in quanto eventuali difetti possono dar origine ad accoppiamenti galvanici. L'applicazione può avvenire in vari modi: tra i più diffusi vi sono spruzzatura, immersione, evaporazione sottovuoto ed elettrodeposizione. Il rivestimento metallico più diffuso è certamente la zincatura, che combina una buona azione sigillante da parte degli ossidi con un'efficace azione barriera. Gli spessori depositati vanno dai 5 ai 150 μm a seconda della tecnica utilizzata, la quale influenza anche la qualità del rivestimento: i migliori risultati sotto questo aspetto si ottengono per immersione del pezzo da proteggere in un bagno di zinco fuso a 450 °C. Altri rivestimenti metallici sono nichelatura, cromatazione e alluminatura.

Le pitture sono rivestimenti liquidi che induriscono una volta applicati, dando origine a spessori che arrivano ai duecento μm . L'applicazione della verniciatura è un processo realizzato attraverso più passate che vanno prima a formare uno strato di fondo e poi uno strato di finitura. Una volta terminata l'applicazione le pitture formano una barriera che protegge il metallo sottostante isolandolo dall'ambiente che lo circonda: infatti non assorbono acqua e rallentano la diffusione dell'ossigeno.

I rivestimenti organici consistono in materiali polimerici come gomme o bitume e sono usati per la maggior parte su strutture sotterranee o sottomarine; per essere efficaci devono rispondere a numerosi requisiti, quindi bisogna valutare bene la scelta prima di ogni applicazione.

Per quanto riguarda gli acciai inossidabili generalmente si tende a non applicare nessun tipo di rivestimento, in quanto il loro vantaggio sta proprio nel poterli utilizzare in ambienti corrosivi senza la necessità di applicare nessun trattamento in particolare.

2.5.3 Protezione catodica

La protezione catodica si fonda su un principio molto semplice: far sì che sulla struttura da proteggere avvenga la reazione catodica, mentre quella anodica si sviluppi esclusivamente su di un elemento sacrificale. Per fare questo possono essere utilizzati due metodi:

1. Metodo galvanico: la struttura da proteggere viene collegata elettricamente ad un materiale con potenziale elettrochimico più basso, che secondo il principio della corrosione galvanica si corrode al posto del metallo su cui avviene la reazione catodica.
2. Metodo a correnti impresse: viene generato un flusso di corrente che da una fonte esterna che attraverso l'elettrolita si riversa sulla struttura.

Affinché la struttura risulti protetta il suo potenziale deve essere sufficientemente negativo rispetto all'ambiente circostante: solamente una volta che tale valore raggiunge su tutta la struttura quello del potenziale di soglia di protezione V_s la velocità di corrosione può esser considerata trascurabile.

2.5.4 Decapaggio e passivazione degli acciai inox^[2] [9]

Lo strato di ossido di cromo che si forma a protezione degli acciai inossidabili si origina automaticamente per semplice esposizione all'aria. Tuttavia, per garantire che il film protettivo abbia caratteristiche uniformi su tutta la superficie del manufatto ed evitare che fattori esterni possano inficiarne la funzionalità, le superfici metalliche possono essere sottoposte ad un trattamento di ossidazione in condizioni controllate, la passivazione; inoltre, proprio per garantire i risultati di tale trattamento lo si fa sempre precedere da un procedimento di pulizia meccanica o chimica, il decapaggio.

2.5.4.1 Decapaggio

Il decapaggio è il procedimento finalizzato a rimuovere gli ossidi superficiali e lo strato dell'acciaio impoverito in cromo a causa delle lavorazioni precedenti, tipicamente di carattere termico come saldatura o laminazione a caldo.

Può essere realizzato sia per via meccanica che per via chimica, ma nella maggior parte dei casi si preferisce la solubilizzazione degli ossidi in acido, metodo sicuramente più semplice ed economico anche se comporta problematiche di tipo ambientale (necessità di smaltire i fluidi esausti). Tipicamente vengono usati acidi inorganici forti come l'acido solforico, nitrico o fluoridrico (anche se col passare del tempo l'impiego di quest'ultimo è andato in calando per la sua pericolosità), applicati per immersione dei pezzi o per spruzzatura; le variabili di processo sono diverse, ma le più importanti sono temperatura, concentrazione e presenza di inibitori. Una volta terminato il processo il pezzo deve essere lavato accuratamente per eliminare ogni traccia d'acido e fermare così il processo corrosivo (per lo stesso motivo è bene evitare tempi di decapaggio troppo lunghi).

2.5.4.2 Passivazione

Una volta terminata la rimozione degli ossidi tramite il decapaggio si procede con la passivazione degli acciai. Il procedimento consiste sempre nell'immersione in soluzioni acide del pezzo, anche se rispetto ai bagni di decapaggio si tratta di soluzioni con aggressività limitata, generalmente di acido nitrico o più deboli come acido citrico.

2.5.5 Elettrolucidatura^[2] [12]

Attraverso l'elettrolucidatura la superficie del metallo viene lisciviata per asportazione selettiva dei singoli ioni: in questo modo la microrugosità viene ridotta al minimo e con essa la probabilità che sporcizia e residui di lavorazione si fermino sul metallo, in modo da poterne sfruttare appieno intrinseche proprietà anticorrosive (questo per i metalli con comportamento attivo/passivo). Il componente da elettrolucidare è immerso in una soluzione elettrolitica e collegato al polo positivo di una sorgente di corrente, al verso opposto della quale è collegato un catodo (tipicamente di piombo o rame), a sua volta immerso.

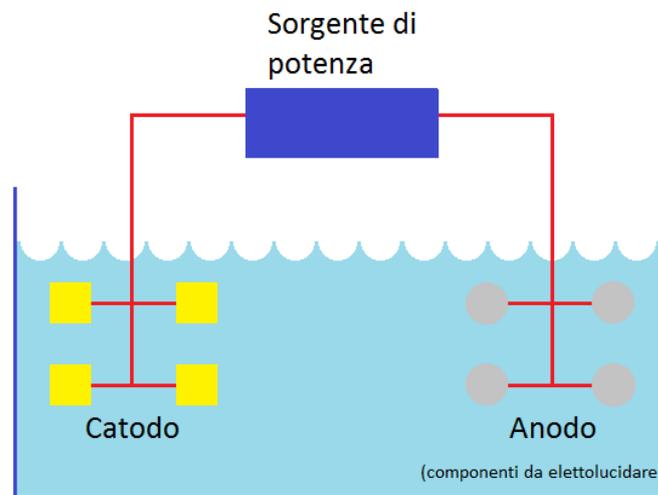


Figura 2.18 Schematizzazione di un apparato per l'elettrolucidatura. Sia il catodo che l'anodo sono immersi in una soluzione elettrolitica che permette agli ioni di spostarsi.

Lo svolgimento del processo avviene in maniera opposta all'elettrodeposizione: il pezzo metallico è caricato positivamente e assume un comportamento anodico, il che porta alla rimozione degli ioni dalla superficie metallica. Tali ioni “viaggiano” poi attraverso l'elettrolita e vanno a depositarsi sul catodo, oppure rimangono in soluzione.

La peculiarità del processo è che le zone sporgenti e irregolari come le bave, in quanto aree ad alta densità di corrente, vanno a costituire zone preferenziali per l'elettrolucidatura, il che porta ad un miglioramento complessivo della finitura del pezzo. Inoltre nell'acciaio inossidabile la velocità di asportazione di nichel e ferro è maggiore rispetto a quella del cromo, la cui concentrazione sulla superficie dei componenti aumenta, portando ad un ulteriore miglioramento delle proprietà anticorrosione.

Capitolo 3

Materiali e metodi

In questo capitolo è discussa la parte sperimentale del lavoro di tesi, introdotta da un breve paragrafo sui prodotti di fissaggio in cui sono contenute alcune significative considerazioni sugli ambiti di utilizzo. Nel secondo paragrafo sono invece descritti i materiali usati, i trattamenti realizzati e le ragioni che hanno portato a tali scelte. Il capitolo è concluso dalla trattazione sulle prove sperimentali in cui sono descritte le apparecchiature usate e i parametri operativi.

3.1 Introduzione ai sistemi di fissaggio ^[3]

Oggetto d'indagine di questo lavoro di tesi sono le proprietà anticorrosione dei sistemi di fissaggio, nello specifico delle viti metalliche da utilizzare abbinare ai classici tasselli espandenti in poliammide. Applicando una coppia di serraggio alla vite viene causata l'espansione del tassello che in questo modo realizza la sua azione fissante sul supporto (calcestruzzo o mattoni) per sviluppo di una forza d'attrito con le pareti dello stesso o tramite un accoppiamento di forma.



Figura 3.1 Alcuni esempi di diverse misure e combinazioni vite-tassello destinati a differenti applicazioni.

L'ambito di utilizzo dei sistemi di fissaggio è molto ampio, il che comporta che le viti in acciaio inossidabile possono essere sottoposte all'azione corrosiva di diversi agenti. Tra questi bisogna senza dubbio considerare l'azione dei cloruri, che si manifesta tipicamente in

prossimità delle zone costiere e che come spiegato nel secondo capitolo è particolarmente aggressiva nei confronti degli inossidabili.

Un altro fattore da valutare è l'azione che i prodotti per la pulizia possono avere sugli acciai, con particolare riferimento all'ambito idrotermosanitario. Le crescenti necessità in fatto di igiene e pulizia infatti hanno portato all'utilizzo di prodotti particolarmente aggressivi, la cui azione può rivelarsi dannosa anche nei confronti degli acciai inossidabili.

3.2 Materiali

Date le premesse è evidente come la scelta del materiale migliore per la realizzazione della viteria dei sistemi di fissaggio sia un problema complesso nel quale si deve tener conto non solo dei numerosi aspetti tecnico-ingegneristici ma anche di fattori di carattere economico. Il materiale infatti non solo deve essere in possesso delle capacità anticorrosive e meccaniche richieste, ma risultare economico e ampiamente disponibile sul mercato visto il basso valore aggiunto dei sistemi di fissaggio.

Di conseguenza la scelta è caduta su due versioni di inossidabile austenitico dalle proprietà ben conosciute e facilmente reperibili in commercio: l'AISI 304 e l'AISI 316, conosciuti in ambito viteria rispettivamente come inox A2 e A4. Il primo è l'acciaio inossidabile più diffuso sul mercato globale e presenta buone proprietà anticorrosione in ambienti non particolarmente aggressivi, mentre il secondo ha una maggiore resistenza alla corrosione grazie alla presenza del molibdeno. La composizione di entrambe le leghe è riassunta nella tabella seguente, secondo quanto riportato dalla UNI EN ISO 3506-1:2010.

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Cu
A2	0,10	1	2	0,05	0,03	15-20	-	8-19	4
A4	0,8	1	2	0,045	0,03	16-18,5	2-3	10-15	4

Tabella 3.1 Composizioni degli acciai inossidabili austenitici A2 e A4 così come definito dalla relativa normativa, la UNI EN ISO 3506-1:2010. La percentuale di ferro, che non compare in tabella, è rappresentata dal valore rimanente dal 100% una volta sottratti tutti gli altri elementi.

Come descritto nel secondo capitolo della tesi la resistenza a corrosione di un acciaio non è determinata univocamente dalla composizione dello stesso, ma dipende anche da altri importanti parametri come lo stato della superficie. Essa può quindi essere aumentato attraverso cicli di decapaggio e passivazione o di elettrolucidatura, che vanno ad agire proprio su quest' aspetto.

Le prove di resistenza alla corrosione sono quindi state eseguite su viti truciolari autofilettanti a testa svasata piana con impronta a croce Pozidriv 4,8X60 mm realizzate in inox A2 e in inox A4. Per valutare l'efficacia dei trattamenti superficiali su un campione di ciascun gruppo sono

stati eseguiti due diversi cicli di trattamento di decapaggio e passivazione. Su delle viti di classe A2, sempre appartenenti allo stesso lotto iniziale, è stato inoltre eseguito un trattamento di elettrolucidatura.



Figura 3.2 Esempio di viti autofilettanti in acciaio inossidabile A2 a testa svasata piana con impronta a croce Pozidriv 4,8X60 mm.

Per valutare l'influenza della forma sulla resistenza a corrosione (il profilo della filettatura infatti rappresenta infatti un punto ideale per l'insorgere di fenomeni corrosivi) è stato confrontato il comportamento di viti autofilettanti in inox A2 6,3X60 con testa esagonale e bordino self con quello di viti autofilettanti 4,8X60 con testa svasata piana nello stesso materiale, entrambe sottoposte a due diversi cicli di decapaggio e passivazione.



Figura 3.3 Due esempi di diverse viti autofilettanti in acciaio inossidabile Aisi A2: a sinistra viti con testa svasata piana e impronta a croce Pozidriv 4,8X60 mm, mentre a destra viti con testa esagonale e bordino self 6,3X60.

3.3 Metodi

In questo paragrafo sono descritti i macchinari utilizzati per le prove e le caratteristiche delle procedure sperimentali utilizzate.

3.3.1 Corrosione in nebbia salina neutra

La prova di corrosione in nebbia salina neutra è un metodo ampiamente più diffuso in ambito industriale per misurare le prestazioni anticorrosione di un materiale metallico.

Il test prevede che venga esaminata l'evoluzione del fenomeno corrosivo sulla superficie del campione, il quale posizionato all'interno di una cabina apposita viene spruzzato con una soluzione di NaCl nebulizzata. Il valore in ore indicativo dell'istante in cui compaiono sulla superficie i primi prodotti di corrosione è in genere utilizzato per definire la resistenza del campione.

In ambito normativo i parametri di processo sono definiti dalla UNI EN ISO 9227:2012 e dalla ASTM B117-11, che possono essere considerate operativamente equivalenti. Nello specifico la norma ISO riporta:

- La concentrazione di $50\text{g/l} \pm 5\text{ g/l}$ di NaCl per la soluzione da spruzzare, in modo da ottenere una densità compresa tra $1,029$ e $1,036\text{ g/cm}^3$ a 25°C .
- Il pH della soluzione, compreso tra $6,5$ e $7,2$ a $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.
- Il valore di pressione alla quale deve funzionare l'atomizzatore, compreso tra 70 e 170 kPa.
- L'angolo al quale devono essere esposti i campioni, tra 15° e 25° .
- Il volume di liquido che deve esser raccolto dal pluviometro posto all'interno della camera, pari a $1,5\text{ ml/h} \pm 0,5\text{ ml/h}$.
- La temperatura misurata all'interno della camera: $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

Le proprietà delle viti metalliche sono quindi state valutate utilizzando i parametri operativi sopra riportati e sottoponendole ad una prova della durata di 240h, con controlli intermedi dello stato superficiale a 150h e 200h.

3.3.2 Prova di polarizzazione anodica ^[5] ^[6]

La prova di polarizzazione anodica è un test di natura elettrochimica in cui a fronte di una variazione di potenziale realizzata a velocità di scansione costante viene misurata la densità di corrente circolante in un campione immerso in una soluzione elettrolitica. In questo modo si riesce ad ottenere la caratteristica anodica dell'acciaio in un determinato ambiente, il che fornisce importanti informazioni sul comportamento, in particolare per i metalli attivo-passivi come gli inossidabili.

Per l'esame delle viti è stato usato un potenziostato AMEL 2549 Potentiostat – Galvanostat collegato ad un PC per la raccolta dei dati tramite software Voltascope. La cella elettrochimica era composta dalla vite, immersa per una decina di filetti, una gabbia di platino, posta attorno al campione come contro elettrodo, e un elettrodo di riferimento a calomelano.



Figura 3.4 Configurazione per la prova di polarizzazione anodica. Da sinistra a destra si possono vedere il PC per l'elaborazione dei dati, il potenziostato e la cella elettrochimica.

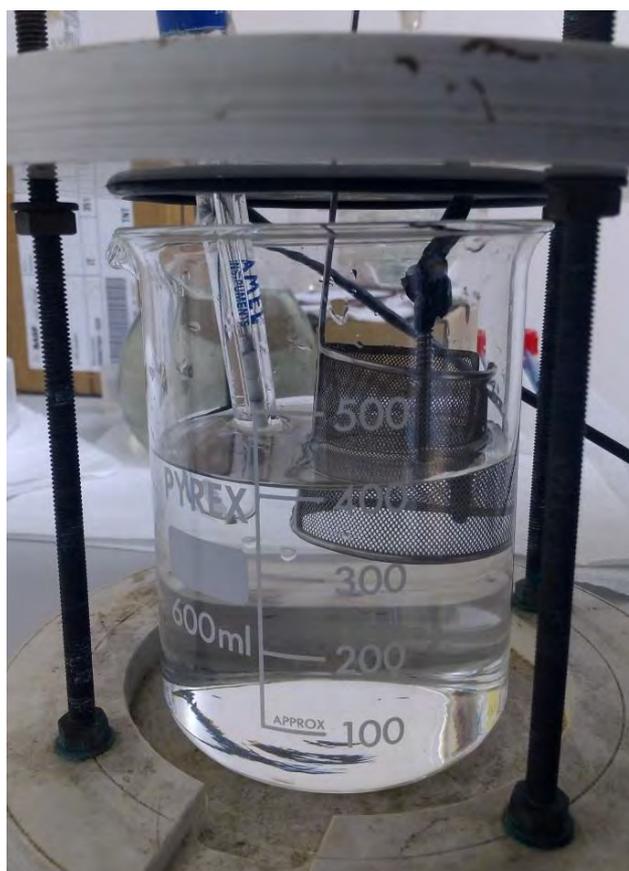


Figura 3.5 Particolare della cella elettrochimica. A sinistra si può vedere l'elettrodo di riferimento a calomelano, mentre a destra il cestello di platino che funge da controlettrodo con all'interno la vite in acciaio inossidabile.

Le misure sono state effettuate utilizzando differenti soluzioni elettrolitiche, in modo da osservare il diverso comportamento degli acciai nei vari ambienti. Nello specifico sono state utilizzate:

- Soluzione al 5% di NaCl.
- Soluzione al 3,5% di NaCl.
- Soluzione al 2% di prodotto pulente a base di ipoclorito di sodio.
- Soluzione al 2% di prodotto pulente a base di sali di ammonio quaternario.

Le soluzioni di NaCl sono state usate per studiare l'azione dei cloruri sugli acciai. Il valore di 3,5% di NaCl è stato scelto in quanto valore medio di salinità dell'acqua marina, mentre 5% di NaCl è il valore di concentrazione utilizzato nelle prove in nebbia salina neutra. Le successive soluzioni sono invece rappresentative dei più diffusi prodotti di pulizia per gli ambienti bagno, utilizzati alle concentrazioni consigliate dai produttori.

La prova di polarizzazione anodica consiste nel far variare, tramite il collegamento tra potenziostato e componenti della cella, il potenziale di corrosione alla velocità di 0,5mV/sec. Il valore di partenza è di 280 mV più in basso rispetto a quello di cella aperta (ricavato precedentemente) mentre la prova termina una volta raggiunto un valore di 1,2 V più alto. In questo modo si ottiene quella che viene definita come curva di polarizzazione anodica del metallo.

3.3.3 Microscopia ottica

Le tradizionali tecniche di microscopia ottica permettono un'efficace osservazione dello stato superficiale dei componenti, il che risulta essere particolarmente utile nell'indagine morfologica dei campioni corrosi. È anche possibile indagare la microstruttura metallica interna del campione in sezione, a patto di eseguire le necessarie operazioni di lucidatura ed attacco chimico.

Nel caso specifico di questa tesi le indagini dello stato superficiale delle viti sono state realizzate tramite uno stereomicroscopio Zeiss collegato al PC per l'acquisizione delle immagini.



Figura 3.6 Stereomicroscopio Zeiss per l'indagine della superficie delle viti in acciaio inossidabile.

Per l'analisi della microstruttura sono state realizzate le sezioni di alcune viti che in seguito sono state inglobate in resina fenolica e attaccate per via elettrolitica con una soluzione al 10% di acido ossalico e un potenziale di 6V, applicato per circa 30 secondi. In questo modo è stata messa in evidenza la microstruttura interna delle viti che sono state osservate e fotografate con microscopio ottico Leica ad ingrandimenti compresi tra 50X e 200X.

3.3.4 Microscopia elettronica ^[14]

Il principale limite della microscopia ottica risiede nella scarsa profondità di campo ottenibile ad elevati ingrandimenti, il che rende difficile l'analisi d'insieme di oggetti dai particolari micrometrici, come appunto una vite. Questo problema è superato dalla microscopia elettronica, che funzionando secondo principi completamente differenti da quella ottica permette di ottenere valori di profondità di campo di due-tre ordini di grandezza superiori. Nel caso specifico del SEM un fascio di elettroni viene focalizzato sulla superficie del campione, dando origine a una serie di fenomeni di natura elettromagnetica dalla cui rilevazione è possibile ricavare informazioni sulla composizione e la morfologia dell'oggetto osservato. Il fascio viene fatto muovere sulla superficie del pezzo in modo da scansionarlo e produrre così un'immagine completa visibile a monitor. Convenzionalmente i prodotti d'interazione a cui si fa riferimento sono quattro, nello specifico:

- Elettroni retrodiffusi: si tratta di una porzione di elettroni originariamente appartenenti al fascio incidente, che dopo una serie di interazioni con il campione diffondono dallo stesso e vengono catturati dal rilevatore apposito. Essendo il coefficiente di retrodiffusione direttamente proporzionale al numero atomico del materiale con cui interagiscono è possibile ottenere informazioni sulla composizione della superficie analizzata. Scansionando il campione con un fascio radente è inoltre possibile ottenere informazioni sulla struttura microcristallina del pezzo, in quanto per angoli incidenti attorno ai 20° la diffrazione degli elettroni retrodiffusi è influenzata dalla disposizione dei piani cristallografici.
- Elettroni secondari: quando gli elettroni del fascio entrano in contatto con quelli appartenenti agli strati più esterni di materiale possono fornire loro energia sufficiente per renderli liberi e in seguito rilevabili. In quanto provenienti dagli strati superficiali di materiale forniscono importanti informazioni sulla morfologia della superficie, garantendo peraltro un elevato livello di risoluzione in quanto provenienti solamente dalla zona incidente del fascio.
- Raggi X: l'emissione di fotoni X avviene in seguito alla ionizzazione di un atomo da parte del fascio incidente, quando un elettrone lascia un orbitale esterno per spostarsi in uno interno lasciato libero. Poiché si tratta di un passaggio tra due differenti livelli energetici l'emissione del fotone X è caratteristica della transizione e fornisce informazioni di carattere analitico in quanto legata al numero atomico Z.

- Elettroni Auger: i fotoni X emessi in seguito al processo di ionizzazione possono causare l'espulsione di un elettrone da uno dei livelli più esterni dell'atomo, attraverso un processo di ionizzazione secondaria. L'elettrone così espulso è definito elettrone Auger e il suo rilevamento, per quanto risulti essere un processo piuttosto complesso che richiede strumentazione apposita, fornisce informazioni sulla composizione degli strati più superficiali della materia. Data la relativa complessità del fenomeno di ionizzazione secondaria infatti gli elettroni Auger provengono sono prodotti in una profondità compresa tra 1 e 3 nm a seconda del materiale.

In questa tesi il SEM, nello specifico un Leica Stereoscan 400 è stato usato per lo studio della morfologia delle viti, in particolare per confrontare lo studio delle superfici prima e dopo le prove di polarizzazione anodica. L'analisi è stata quindi fatta sfruttando l'azione degli elettroni secondari per realizzare immagini ad elevata profondità di campo ed ingrandimenti compresi tra 75X e 240X.



Figura 3.7 *Microscopio SEM Leica Stereoscan 400 per la microscopia elettronica.*

Capitolo 4

Risultati sperimentali

Gli esiti delle prove descritte nel capitolo precedente sono qui riportati e commentati. I primi due paragrafi sono dedicati alla descrizione dei risultati delle prove di corrosione: quindi prove di corrosione in nebbia salina neutra e prove di polarizzazione anodica. Nel terzo paragrafo sono invece riportati i risultati dalle osservazioni realizzate con le tradizionali tecniche di microscopia ottica ed elettronica.

4.1 Prova di corrosione in nebbia salina neutra

Le prove di corrosione in nebbia salina neutra sono state eseguite su un numero di campioni tale da poter garantire una sufficiente affidabilità statistica dei risultati, in genere dalle cinque alle dieci viti per tipo.

Come già detto i campioni sono stati sottoposti a una prova della durata di 240h con rilevamenti intermedi a 160h e 200h. I risultati sono riportati in tabelle apposite secondo la seguente legenda basata sui diversi colori:

Nessun segno di corrosione	Pochi segni di corrosione e solo alcuni campioni.	Pochi segni di corrosione su tutti i campioni.	Diffusi segni di corrosione su tutti i campioni.	Corrosione profonda di tutti i campioni.
----------------------------	---	--	--	--

Tabella 4.1 *Legenda per la lettura dei risultati delle prove di corrosione in nebbia salina neutra.*

Nella prima prova sono state confrontate viti A2 e viti A4, entrambe autofilettanti, del diametro di 4,8 mm e con finitura tal quale TQ, ovvero prodotti normalmente in commercio sui quali non è stato eseguito alcun trattamento superficiale oltre a quelli normalmente previsti.

Tipo di vite	Risultato del rilevamento / Stato delle viti		
	160h	200h	240h
Vite A2 TSP TQ			
Vite A4 TSP TQ			

Tabella 4.2 *Riassunto dei risultati delle prove di esposizione in nebbia salina neutra di viti A2 e A4 con finitura tal quale, ovvero senza alcun trattamento superficiale.*

La tabella mette in evidenza il differente comportamento tra i due materiali: l'inossidabile A4, grazie alla presenza del molibdeno e ad un maggior contenuto di nichel mostra una miglior resistenza all'azione dei cloruri e presenta i primi minimi segni di corrosione dopo un tempo del 50% superiore rispetto alle viti in A2.

L'efficacia dei trattamenti superficiali è stata valutata in una seconda prova in cui sono state confrontate viti A2, sempre 4,8X60 con testa svasata piana, sulle quali sono stati eseguiti i trattamenti di decapaggio e passivazione DP, decapaggio e passivazione con decapaggio prolungato DP+ ed elettrolucidatura EL.

Per facilitare la lettura dei risultati anche in questa seconda tabella sono stati riportati i risultati della prova su viti in A2 senza trattamenti.

Tipo di vite	Risultato del rilevamento / Stato delle viti		
	160h	200h	240h
Vite A2 TSP TQ			
Vite A2 TSP DP			
Vite A2 TSP DP+			
Vite A2 TSP EL			

Tabella 4.3 Riassunto dei risultati delle prove di esposizione in nebbia salina neutra di viti A2 sulle quali sono stati eseguiti diversi trattamenti di finitura superficiale.

L'efficacia dei trattamenti superficiali nel migliorare le prestazioni delle viti in A2 appare subito evidente dai risultati delle prove: le viti DP decapate e passivate e le DP+ con decapaggio prolungato arrivano a superare le 200 ore di resistenza in nebbia salina, mentre le elettrolucidate addirittura arrivano a fine prova senza mostrare alcun segno di corrosione visibile.

Lo stesso non si può dire per l'efficacia dei trattamenti di decapaggio e passivazione su viti in A4, anche queste sottoposte a due diversi cicli di decapaggio e passivazione:

Tipo di vite	Risultato del rilevamento / Stato delle viti		
	160h	200h	240h
Vite A4 TSP TQ			
Vite A4 TSP DP			
Vite A4 TSP DP+			

Tabella 4.4 Riassunto dei risultati delle prove di esposizione in nebbia salina neutra di viti A4 sulle quali sono stati eseguiti due diversi trattamenti di decapaggio e passivazione.

Le prestazioni delle viti decapate e passivate rimangono infatti pressoché invariate rispetto a quelle con finitura tal quale e tutte e tre le tipologie a 240h iniziano a mostrare i primi segni di corrosione.

Un'ultima prova per lo studio della resistenza in nebbia salina è stata fatta per verificare un'eventuale influenza della forma delle viti, confrontando la resistenza di viti A2 4,8X60 testa svasata piana (abbreviate TSP) con quella di viti A2 6,3X60 con testa esagonale (abbreviate TE). Su entrambi i tipi sono stati eseguiti i due diversi trattamenti di decapaggio e passivazione.

Tipo di vite	Risultato del rilevamento / Stato delle viti		
	160h	200h	240h
Vite A2 TSP DP			
Vite A2 TSP DP+			
Vite A2 TE DP			
Vite A2 TE DP+			

Tabella 4.5 Riassunto dei risultati delle prove di esposizione in nebbia salina neutra due diverse forme di viti in inossidabile A2 decapate e passivate secondo due diversi trattamenti.

Com'è evidente dagli esiti delle prove la forma non ha nessuna influenza sulla resistenza delle viti, perlomeno all'interno di un intervallo di osservazione della lunghezza di 40 ore.

Al termine di queste prove è comunque importante fare alcune considerazioni sulla test di resistenza in nebbia salina neutra: per quanto il test sia ampiamente diffuso in ambito industriale per la valutazione della resistenza dei metalli i risultati sono da considerarsi parziali e devono essere adeguatamente interpretati. La specificità delle condizioni applicate in termini di concentrazione, temperatura e PH della soluzione atomizzata, nonché di tutti gli altri parametri di prova, rende infatti impossibile effettuare una correlazione diretta tra i risultati del test e le reali prestazioni dei componenti una volta messi in opera.

La prova di corrosione in nebbia salina è originata dalla necessità di ottenere dei risultati in tempi relativamente brevi, per cui le condizioni a cui sono sottoposti i campioni sono particolarmente aggressive, il che da un lato permette di identificare facilmente eventuali criticità ma dall'altro impedisce una precisa valutazione delle reali capacità di un componente di resistere a fenomeni corrosivi e stimarne quindi in maniera sufficientemente precisa il tempo di vita. Quest'aspetto risulta particolarmente evidente nel confronto tra le viti in acciaio A4 trattate con decapaggio e passivazione e quelle fornite con finitura tal quale: l'aggressività della prova è talmente elevata che impedisce di effettuare qualsiasi valutazione sull'efficacia dei trattamenti, tant'è che le prestazioni rimangono apparentemente invariate. A questo va aggiunto che l'intervallo di 40 ore tra un'osservazione ed un'altra rende difficile apprezzare piccoli cambiamenti, tuttavia per non invalidare la prova con continue interruzioni della stessa si è preferito non prendere in considerazione periodi più ristretti, anche in base a quanto consigliato dalle normative vigenti.

4.2 Prova di polarizzazione anodica

Le prove di polarizzazione anodica hanno permesso di valutare l'effettivo comportamento di un componente metallico immerso in una soluzione: oltre alle curve di polarizzazione è stato infatti possibile ricavare il potenziale e la corrente di corrosione, importanti indicatori della velocità del processo ossidoriduttivo in corso. Le soluzioni in cui sono state immerse le viti sono di due tipi: soluzioni a base di NaCl nella prima parte e soluzioni a base di prodotti per la pulizia nella seconda.

4.2.1 Soluzioni di NaCl

Per prima cosa sono stati confrontati i grafici ottenuti testando viti in inossidabile A2 e A4 4,8X60 e testa svasata piana con finitura tal quale in due soluzioni di NaCl, al 3,5% e al 5%.

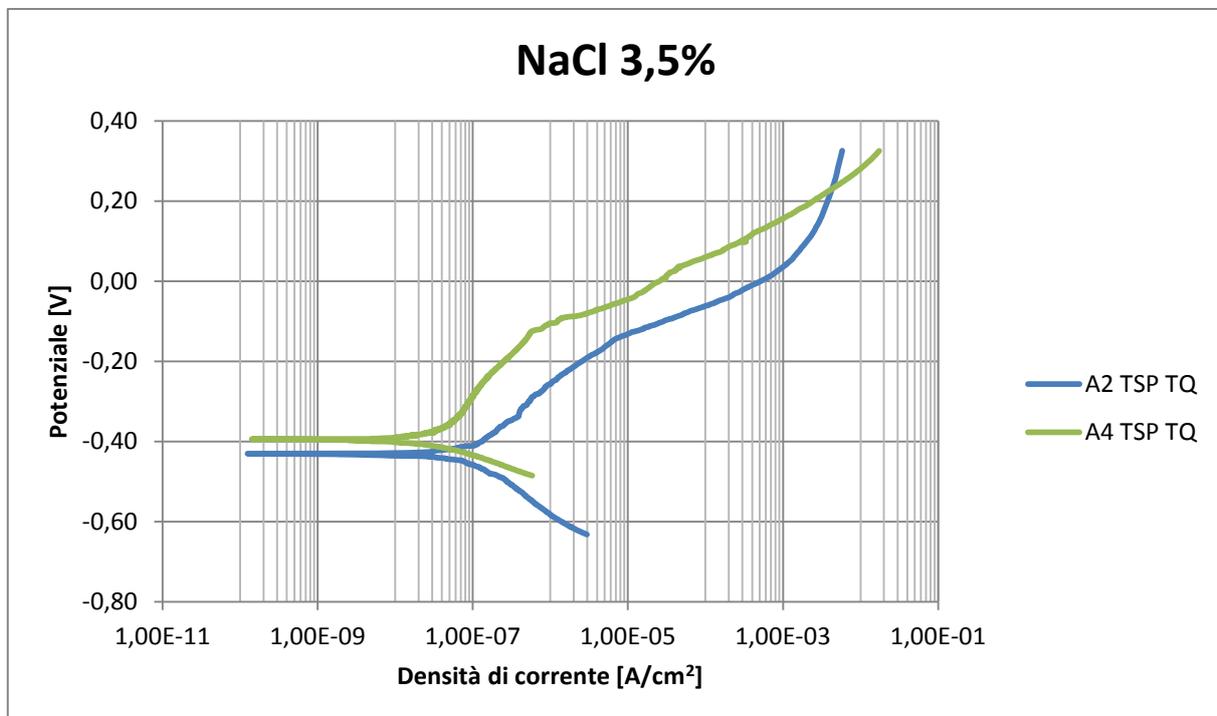


Figura 4.1 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale in una soluzione al 3,5% di NaCl.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Vite A2 TSP TQ	-0,43	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Vite A4 TSP TQ	-0,39	$2,7 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.6 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 4,8X60 con finitura tal quale in una soluzione al 3,5% di NaCl.

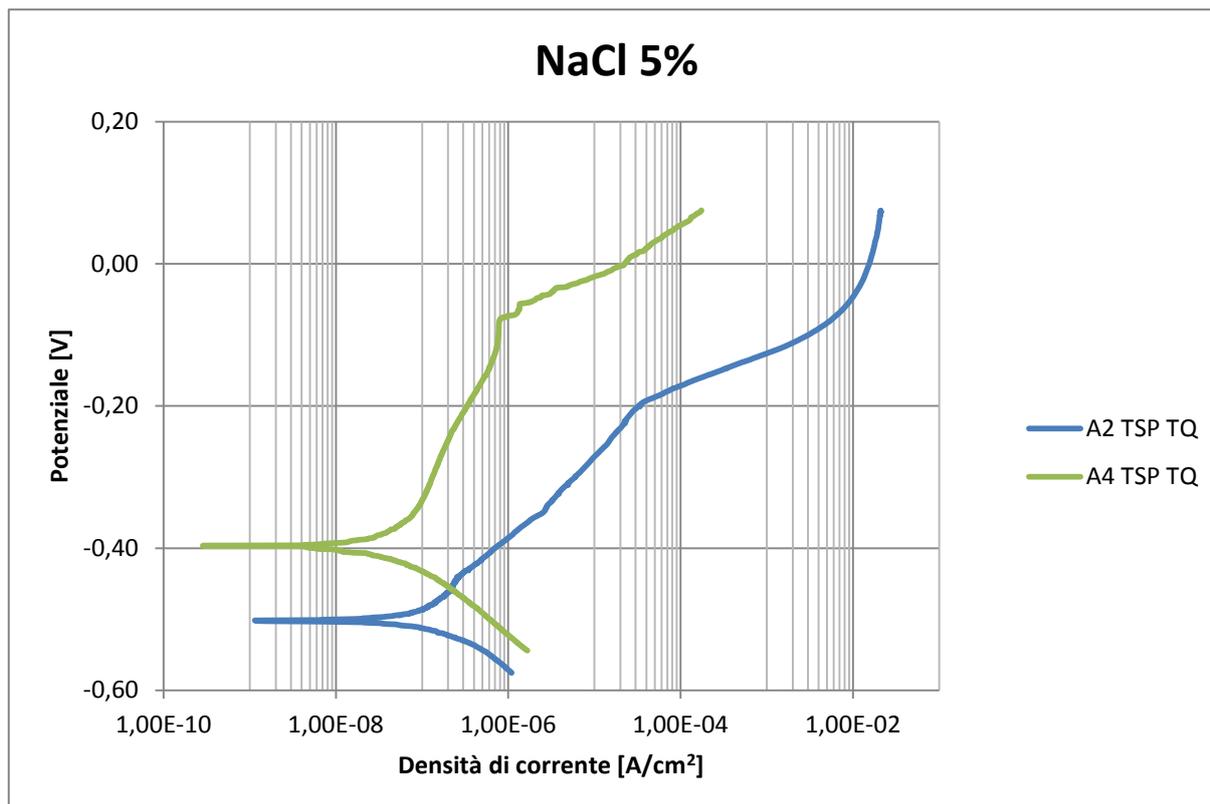


Figura 4.2 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale in una soluzione al 5% di NaCl.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Vite A2 TSP TQ	-0,50	$2 \cdot 10^{-7}$
Vite A4 TSP TQ	-0,40	$6 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.7 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale in una soluzione al 5% di NaCl.

I risultati delle prove di polarizzazione anodica in questo caso non presentano sorprese: l'Aisi 316 si comporta decisamente meglio del 304 in entrambe le situazioni, avendo un potenziale di corrosione più elevato e un valore della corrente decisamente inferiore: il valore di corrente rilevato è infatti di un ordine di grandezza inferiore. Per quanto riguarda la differenza tra le due soluzioni è evidente come l'aumentare della concentrazione di cloruri porti ad una crescita della velocità di corrosione, valutabile in termini percentuali con un aumento del 100% per entrambi gli acciai.

Le prove successive sono state realizzate per verificare l'efficacia dei trattamenti superficiali nel migliorare le prestazioni delle viti in inox A2 4,8X60. A questo scopo prodotti con finitura tal quale sono stati confrontati con viti che han subito tre diversi trattamenti: decapaggio e passivazione, decapaggio prolungato e passivazione ed elettrolucidatura. Anche in questo caso sono state immerse in soluzioni al 3,5% e al 5% di NaCl.

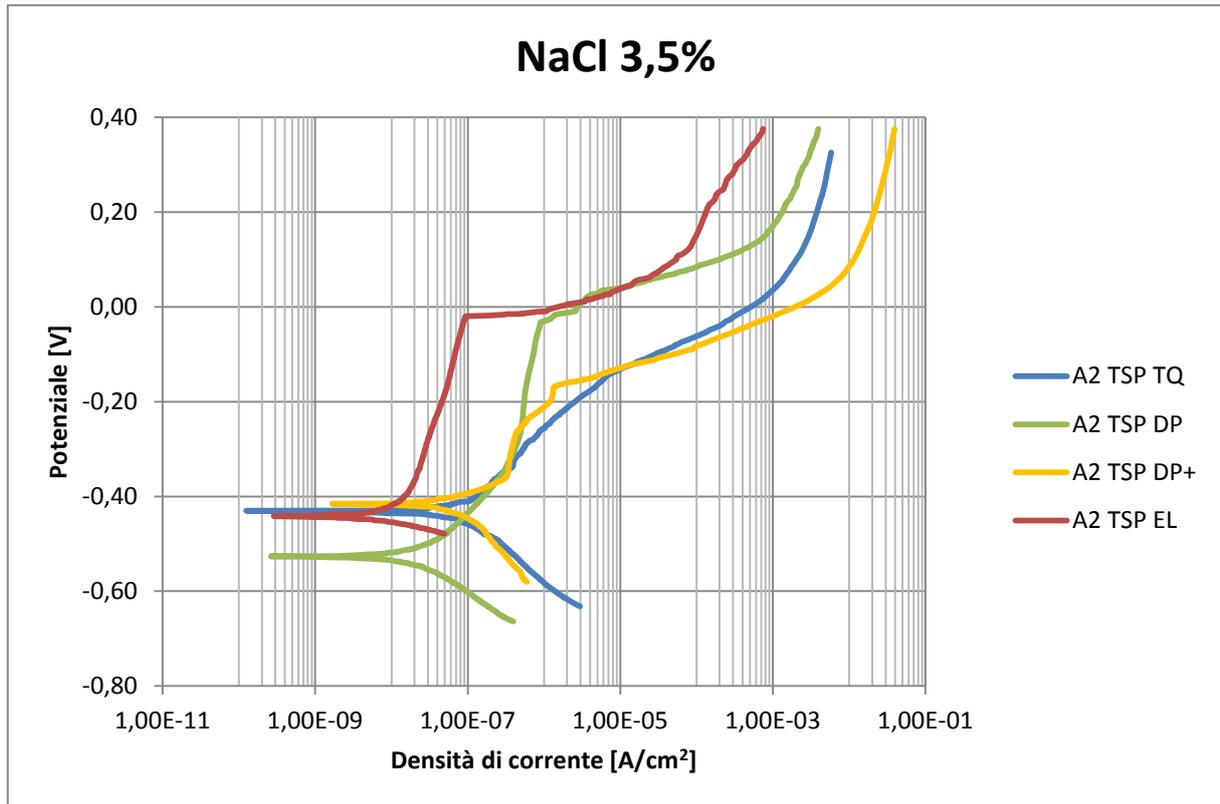


Figura 4.3 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 con quattro diversi trattamenti di finitura superficiale in soluzione al 3,5% di NaCl.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Vite A2 TSP TQ	-0,43	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Vite A2 TSP DP	-0,53	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TSP DP+	-0,52	$9,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TSP EL	-0,44	$5,0 \cdot 10^{-9}$

Tabella 4.8 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A2 con quattro diversi trattamenti di finitura superficiale in soluzione al 3,5% di NaCl.

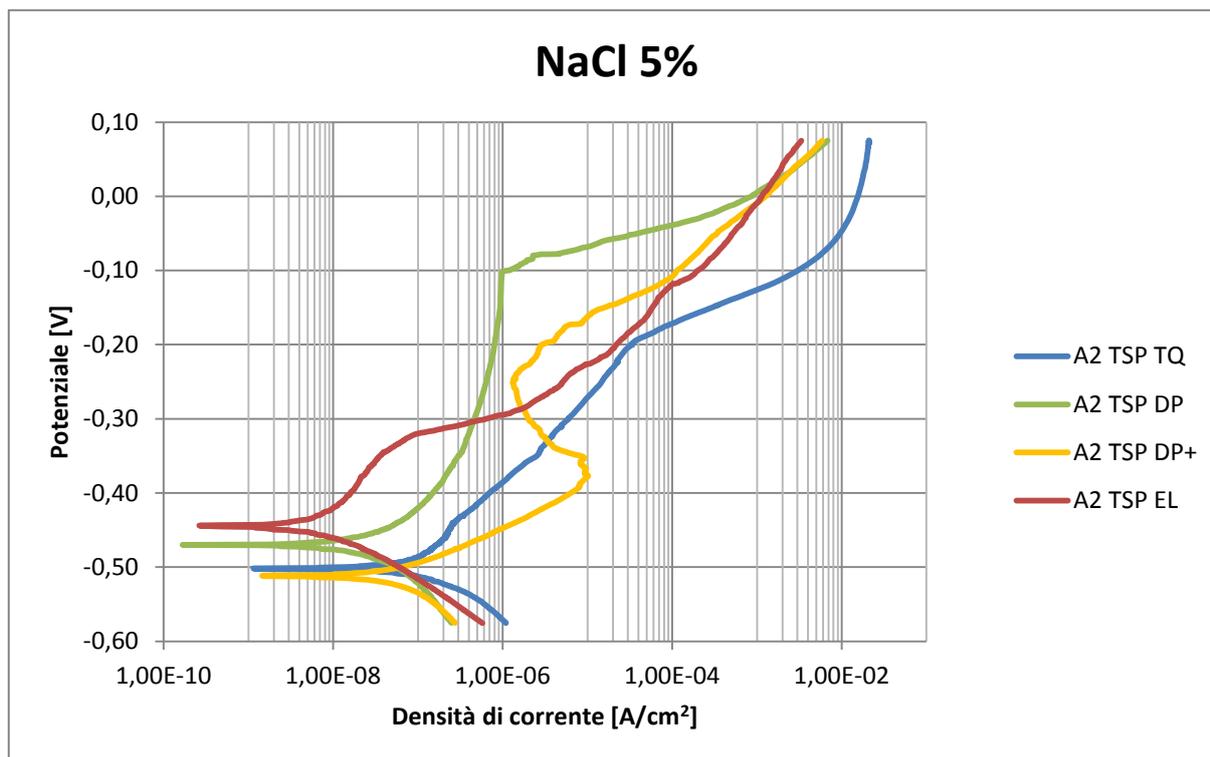


Figura 4.4 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 con quattro diversi trattamenti di finitura superficiale in soluzione al 5% di NaCl.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Vite A2 TSP TQ	-0,50	$2 \cdot 10^{-7}$
Vite A2 TSP DP	-0,47	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TSP DP+	-0,51	$7,7 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TSP EL	-0,44	$1,5 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.9 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A2 con quattro diversi trattamenti di finitura superficiale in soluzione al 5% di NaCl.

Come ben evidenziato dai grafici le prove sull'efficacia dei diversi trattamenti superficiali hanno permesso di mettere in luce diversi aspetti.

Innanzitutto il confronto tra i due diversi cicli di decapaggio e passivazione mette in chiara evidenza una serie di differenze importanti. I prodotti sottoposti al trattamento "standard", in verde nel grafico, presentano un comportamento lineare per un ampio intervallo di potenziali, con la densità di corrente che cresce a bassa velocità fino al raggiungimento del potenziale di transpassività; quelli sottoposti al trattamento prolungato invece, in giallo nel grafico, sviluppano un andamento decisamente meno regolare al crescere dei potenziali, con la corrente che mostra un deciso incremento prima di raggiungere una zona di passività, la cui estensione è comunque parecchio ristretta se paragonata alle viti con trattamento standard.

Rispetto alle viti con finitura tal quale il trattamento di decapaggio e passivazione standard porta quindi ad avere un deciso incremento delle capacità di resistenza alla corrosione, mentre un procedimento prolungato non permette di ottenere alcun vantaggio evidente, anzi dà luogo ad una situazione di irregolarità per niente auspicabile.

Le viti elettrolucidate si comportano invece decisamente meglio di tutte le altre nel caso della soluzione al 3,5%, mentre per la soluzione al 5% mostrano un ottimo comportamento a potenziali bassi che però poi peggiora leggermente per valori più alti.

In termini di corrente di corrosione ambedue i trattamenti di decapaggio e passivazione permettono di ottenere significativi miglioramenti rispetto alla finitura tal quale, tant'è che le viti raggiungono valori simili a quelli delle viti in A4 riportati nelle tabelle precedenti. Le viti elettrolucidate invece sono decisamente le più prestazionali di tutte, presentando valori di densità di corrente che arrivano ad essere di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quelle decapate e passivate nella soluzione al 3,5% di NaCl.

L'efficacia dei trattamenti di decapaggio e passivazione nel migliorare le prestazioni anticorrosione delle viti è stata verificata anche sull'acciaio A4 immergendo le viti in una soluzione al 5% di NaCl.

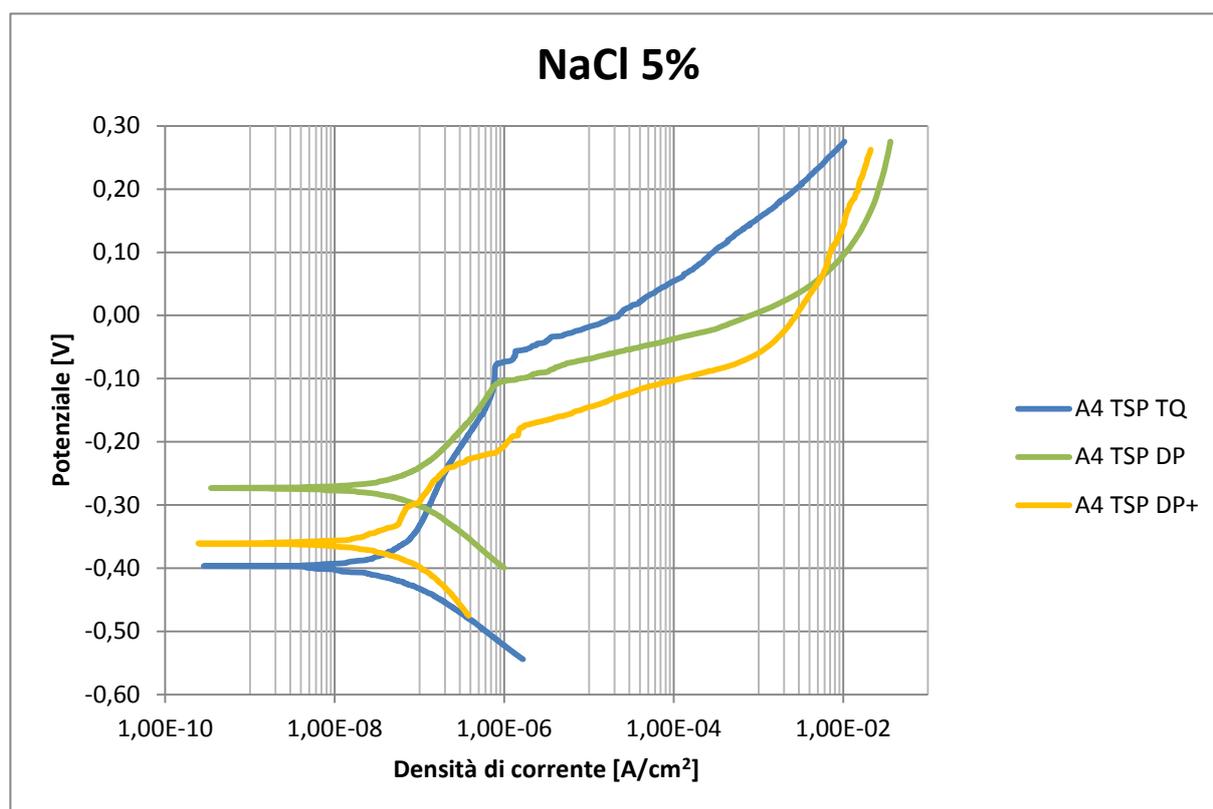


Figura 4.5 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A4 con tre diversi trattamenti di finitura superficiale in soluzione al 5% di NaCl.

Risultato della prova di polarizzazione anodica		
Tipo di vite	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]
Vite A4 TSP TQ	-0,40	$6,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A4 TSP DP	-0,27	$8,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A4 TSP DP+	-0,36	$7,0 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.10 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A4 con tre diversi trattamenti di finitura superficiale in soluzione al 5% di NaCl.

In questo caso i due diversi trattamenti di decapaggio e passivazione sembrano non avere alcun effetto sulle capacità delle viti di resistere alla corrosione, se non quello di portare ad un leggero innalzamento del potenziale di corrosione. Questo fatto potrebbe esser dovuto alla variabilità del contenuto di cromo che si può avere all'interno delle viti, tuttavia per poter determinare con certezza la causa di un tale comportamento sarebbe necessario approfondire l'argomento con ulteriori indagini.

L'eventuale influenza della forma sul comportamento a corrosione è stato indagato confrontando il comportamento di viti 4,8X60 testa svasata piana con quello di viti 6,3X60 e testa esagonale, entrambe in inossidabile A2 e trattate secondo i due diversi cicli di decapaggio e passivazione, standard e prolungato.

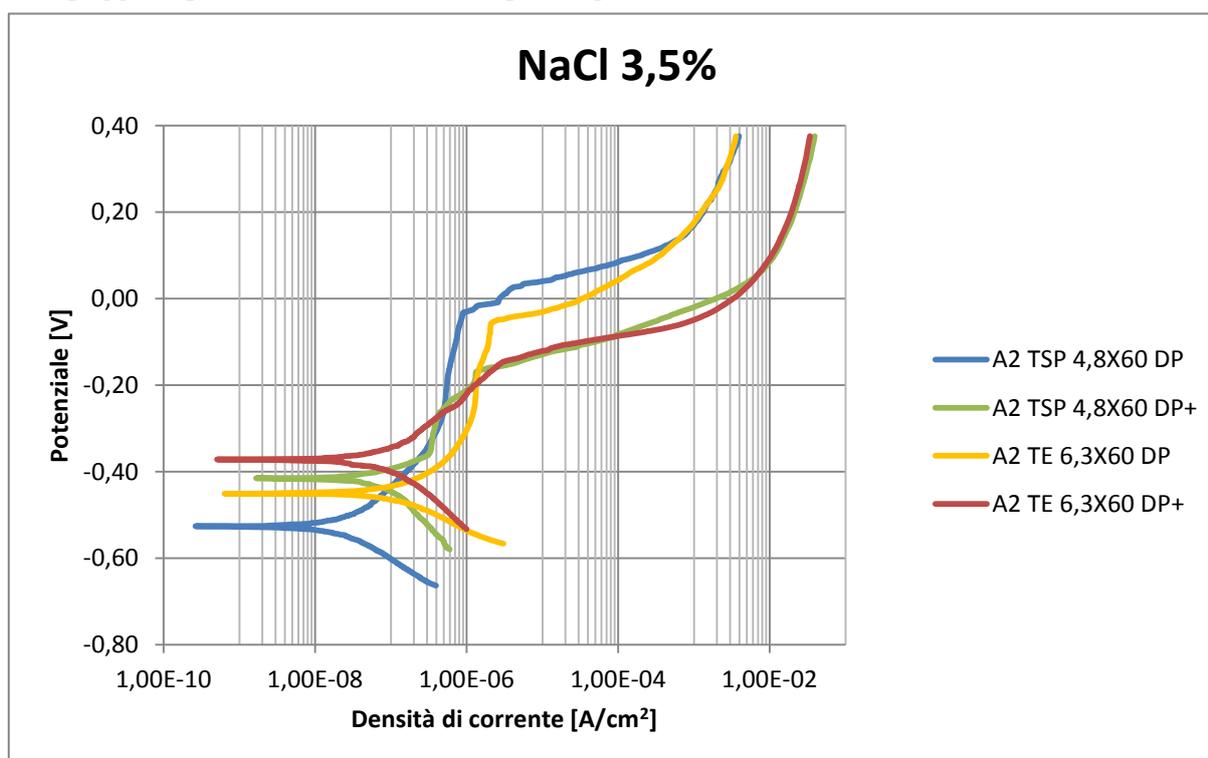


Figura 4.6 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 di due differenti misure, 4,8X60 e 6,3X60, entrambe trattate con due diversi cicli di decapaggio e passivazione. La soluzione utilizzata è al 3,5% di NaCl.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]
Vite A2 TSP 4,8X60 DP	-0,53	$2,5 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TE 6,3X60 DP	-0,45	$1,1 \cdot 10^{-7}$
Vite A2 TSP 4,8X60 DP+	-0,52	$9,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TE 6,3X60 DP+	-0,37	$1,0 \cdot 10^{-7}$

Tabella 4.11 Potenziale e corrente di corrosione risultanti delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 di due differenti misure, 4,8X60 e 6,3X60, entrambe trattate con due diversi cicli di decapaggio e passivazione. La soluzione utilizzata è al 3,5% di NaCl.

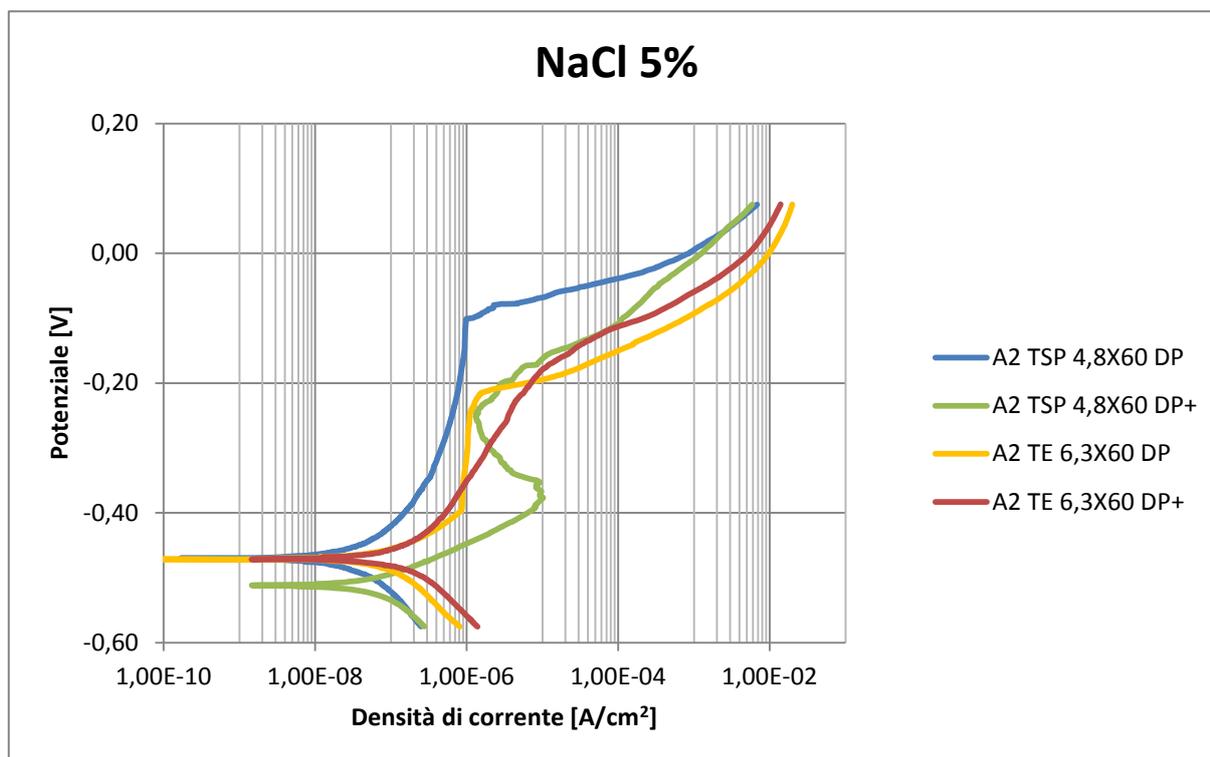


Figura 4.7 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 di due differenti misure, 4,8X60 e 6,3X60, entrambe trattate con due diversi cicli di decapaggio e passivazione. La soluzione utilizzata è al 5% di NaCl.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]
Vite A2 TSP 4,8X60 DP	-0,47	$4,5 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TE 6,3X60 DP	-0,47	$9,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TSP 4,8X60 DP+	-0,51	$7,7 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TE 6,3X60 DP+	-0,47	$1,5 \cdot 10^{-7}$

Figura 4.12 Potenziale e corrente di corrosione risultanti delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 di due differenti misure, 4,8X60 e 6,3X60, entrambe trattate con due diversi cicli di decapaggio e passivazione. La soluzione utilizzata è al 5% di NaCl.

Come si vede i risultati delle prove in due soluzioni di NaCl differenti confermano quanto già visto in precedenza, ovvero gli effetti negativi che un decapaggio prolungato ha sulla resistenza a corrosione delle viti, riducendo la zona di passività. L'influenza della forma è invece molto limitata, infatti come si vede dai grafici c'è una sovrapposizione pressoché totale per quanto riguarda le prove svolte in soluzione al 3,5%, mentre le differenze sono leggermente più marcate per quanto riguarda la soluzione al 5% di NaCl. Tuttavia, anche in base a quanto rilevato da esperienze simili, un tale livello di variabilità è comunque riconducibile alle diverse variabili che incorrono durante la procedura sperimentale.

4.2.2 Soluzioni a base di agenti pulenti

Come già sottolineato nel capitolo precedente la prova di polarizzazione anodica è stata realizzata anche usando soluzioni di prodotti pulenti, oltre che di NaCl. Questo perché di frequente i prodotti in acciaio inossidabile sono utilizzati in ambito idrotermosanitario, dove per necessità di igiene vengono a contatto con prodotti per la pulizia particolarmente aggressivi. Per queste prove sono state usate viti a testa svasata piana 4,8X60 in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale e viti A2 decapate e passivate.

Nella prima prova una soluzione di ipoclorito di sodio, commercialmente conosciuta come candeggina, è stata diluita al 2% come indicato dal produttore.

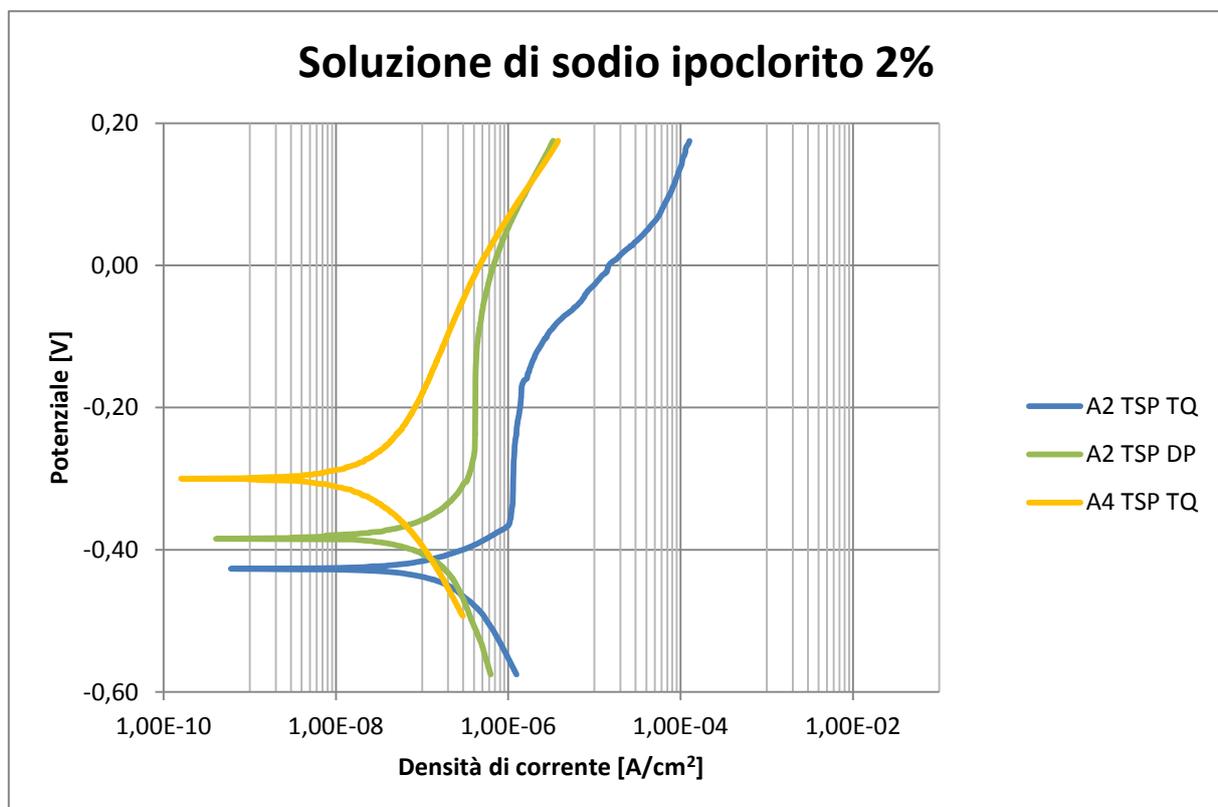


Figura 4.8 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale e A2 decapate e passivate immerse in una soluzione al 2% di un prodotto pulente a base di ipoclorito di sodio.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Vite A2 TSP TQ	-0,43	$2,8 \cdot 10^{-7}$
Vite A2 TSP DP	-0,38	$2,0 \cdot 10^{-7}$
Vite A4 TSP TQ	-0,30	$4,0 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.13 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale e A2 decapate e passivate immerse in una soluzione al 2% di un prodotto pulente a base di ipoclorito di sodio.

I risultati ottenuti in termini di densità di corrente e potenziale di corrosione sono in linea con quanto rilevato per le soluzioni di NaCl, mentre lo sviluppo della curva anodica risulta essere caratterizzato da un largo intervallo di passività in cui la corrente cresce molto lentamente. Il comportamento è circa lo stesso per tutti e tre i tipi di materiale, mentre in termini di velocità di corrosione le viti in A4 presentano un valore di densità di corrente cinque volte più basso rispetto alle viti in A2 decapate e passivate e sette volte rispetto a quelle con finitura tal quale. Il secondo prodotto pulente è a base di sali di ammonio quaternari e anche in questo caso la diluizione consigliata dal produttore è del 2%.

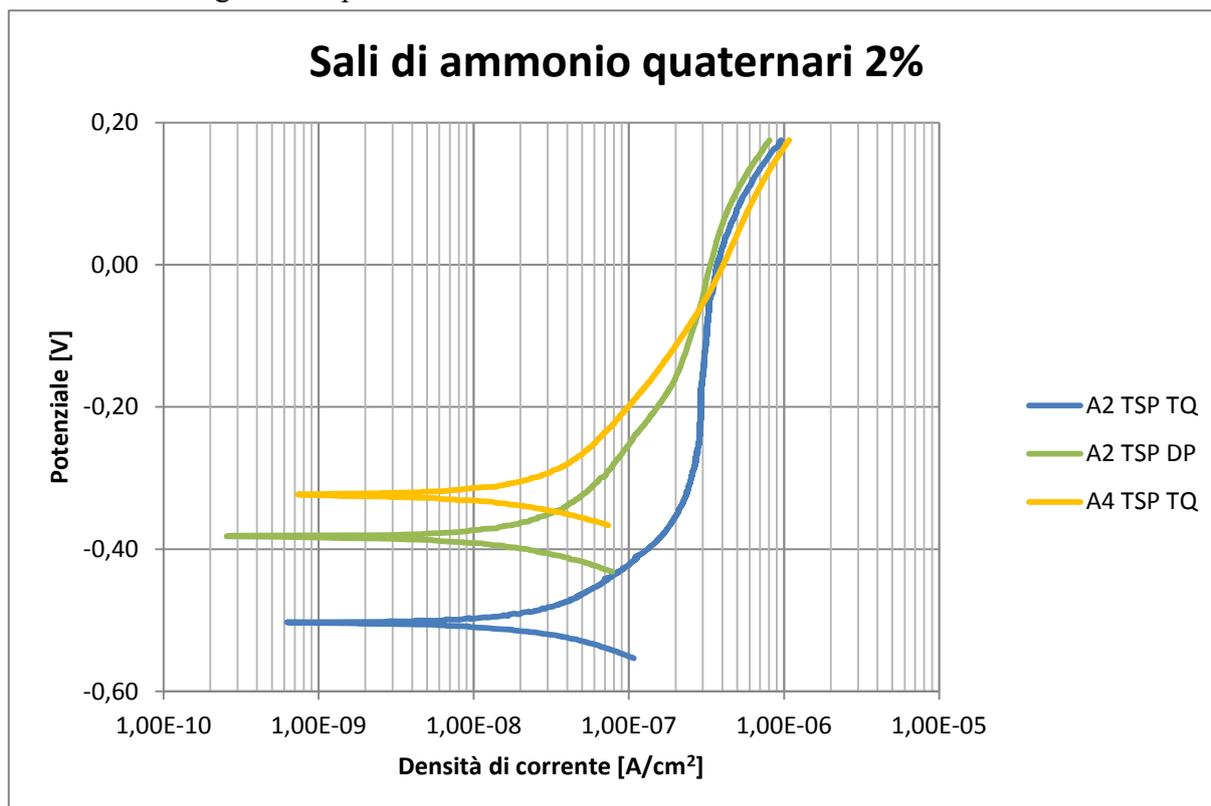


Figura 4.9 Grafico risultante delle prove di polarizzazione anodica per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale e A2 decapate e passivate immerse in una soluzione al 2% di un prodotto pulente a base di Sali di ammonio quaternari.

Tipo di vite	Risultato della prova di polarizzazione anodica	
	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Vite A2 TSP TQ	-0,50	$3,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A2 TSP DP	-0,38	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Vite A4 TSP TQ	-0,32	$2,0 \cdot 10^{-8}$

Tabella 4.14 Potenziale e corrente di corrosione per viti in acciaio inossidabile A2 e A4 con finitura tal quale e A2 decapate e passivate immerse in una soluzione al 2% di un prodotto pulente a base di sali di ammonio quaternari.

L'andamento delle curve di polarizzazione è del tutto simile a quanto ricavato per le viti immerse nella soluzione a base di ipoclorito di sodio, con la zona di passività che si sviluppa in un ampio intervallo di potenziali. I valori calcolati del potenziale di corrosione e della densità di corrente mostrano come le viti in A2 decapate e passivate e quelle in A4 abbiano prestazioni praticamente simili, entrambe superiori delle viti in A2 con finitura tal quale.

4.3 Caratterizzazione al microscopio

A seconda della tecnica di indagine microscopica utilizzata è possibile fare diverse considerazioni sulle viti, in particolare grazie all'osservazione dei campioni prima e dopo le prove di polarizzazione anodica.

4.3.1 Caratterizzazione tramite stereomicroscopio

Di seguito le foto dei campioni dopo le prove di polarizzazione anodica in soluzione al 3,5% di NaCl:

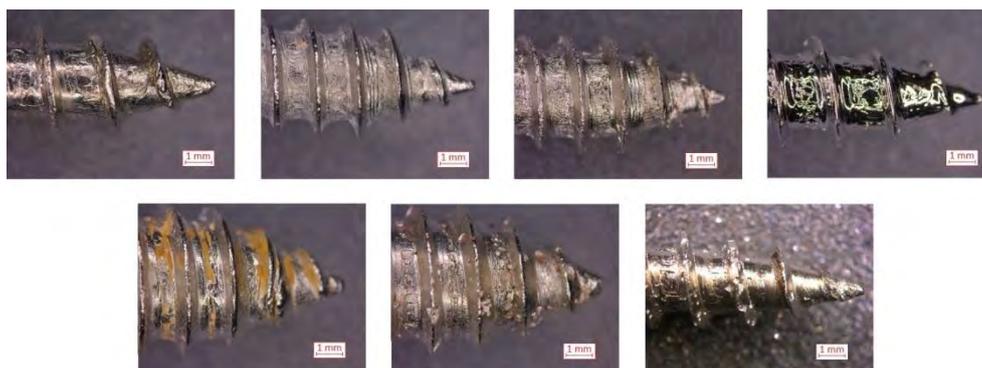


Figura 4.10 Viti corrose dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 3,5% di NaCl. Da sinistra a destra e dall'alto in basso: A2 tal quale, A2 decapata e passivata, A2 decapata prolungatamente e passivata, A2 elettrolucidata, A2 decapata e passivata diametro 6,3 mm, A2 decapata prolungatamente e passivata diametro 6,3 mm, A4 tal quale.

Sia i campioni in acciaio inossidabile A2 con finitura tal quale che quelli decapati e passivati presentano uniformi segni di corrosione su tutta la superficie, tra i quali vi sono anche i tipici pits dovuti alla presenza di cloruri in soluzione. Gli stessi segni sono presenti anche sulla vite in A4, mentre sono praticamente assenti sia sulla vite elettrolucidata, che mostra la tipica finitura lucida.

L'osservazione delle viti immerse nella soluzione al 5% di NaCl presenta invece tutt'altra situazione:

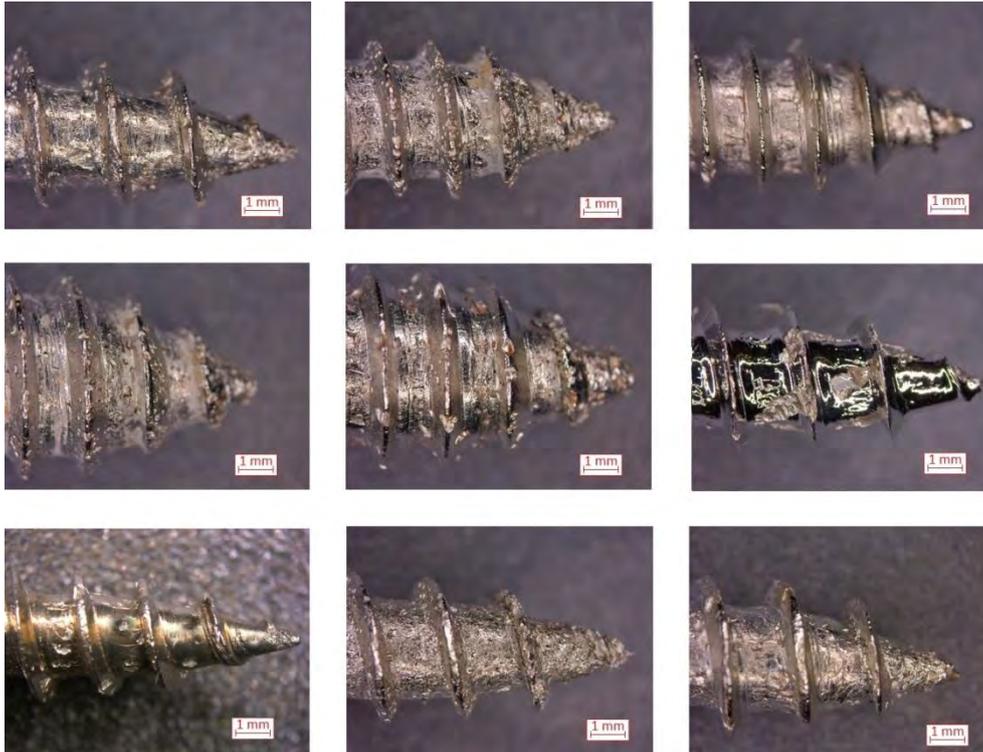


Figura 4.11 Viti corrose dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 5% di NaCl. Da sinistra a destra e dall'alto in basso: A2 tal quale, A2 decapata e passivata, A2 decapata prolungatamente e passivata, A2 decapata e passivata diametro 6,3 mm, A2 decapata prolungatamente e passivata diametro 6,3 mm, A2 elettrolucidata, A4 tal quale, A4 decapata e passivata, A4 decapata prolungatamente e passivata.

La soluzione in questo caso aggredisce in maniera decisa tutte le viti, indipendentemente dal materiale e dal trattamento realizzato. Questo spiega le considerazioni precedenti fatte sulla prova di esposizione in nebbia salina neutra, che spruzza una soluzione di pari concentrazione: l'aggressività della soluzione al 5% di NaCl è talmente elevata che rende difficile effettuare qualsiasi considerazione sull'effettiva resistenza a corrosione del materiale una volta messo in opera.

Osservando lo stato delle superfici è comunque interessante notare come in tutti i casi siano presenti i tipici crateri di corrosione dovuti ai cloruri, tranne che nelle viti elettrolucidate. Queste infatti presentano un numero molto basso di crateri di corrosione, la cui estensione però va ben oltre il millimetro. Una spiegazione di questo fatto potrebbe esser il livello

particolarmente basso di rugosità superficiale delle viti, che rende difficile l'innesco dei processi anodici i quali sono quindi concentrati in poche zone particolarmente estese.

4.3.2 Caratterizzazione tramite microscopio della struttura interna

Per osservare la struttura interna delle viti due differenti campioni (uno in acciaio A2 e uno in A4) sono stati inglobati, sgrassati fino a far affiorare la sezione longitudinale, lucidati con la classica serie di carte e panni (60-120-240-480-1200 per le carte e $6\mu\text{m}$ - $1\mu\text{m}$ per i panni) ed infine attaccati per via elettrolitica con una soluzione al 10% di acido ossalico ed un potenziale applicato di 6V.

Le osservazioni sono state fatte con microscopio ottico nella zona centrale della vite ed in quella vicino al filetto, in modo da mettere in evidenza eventuali differenze.

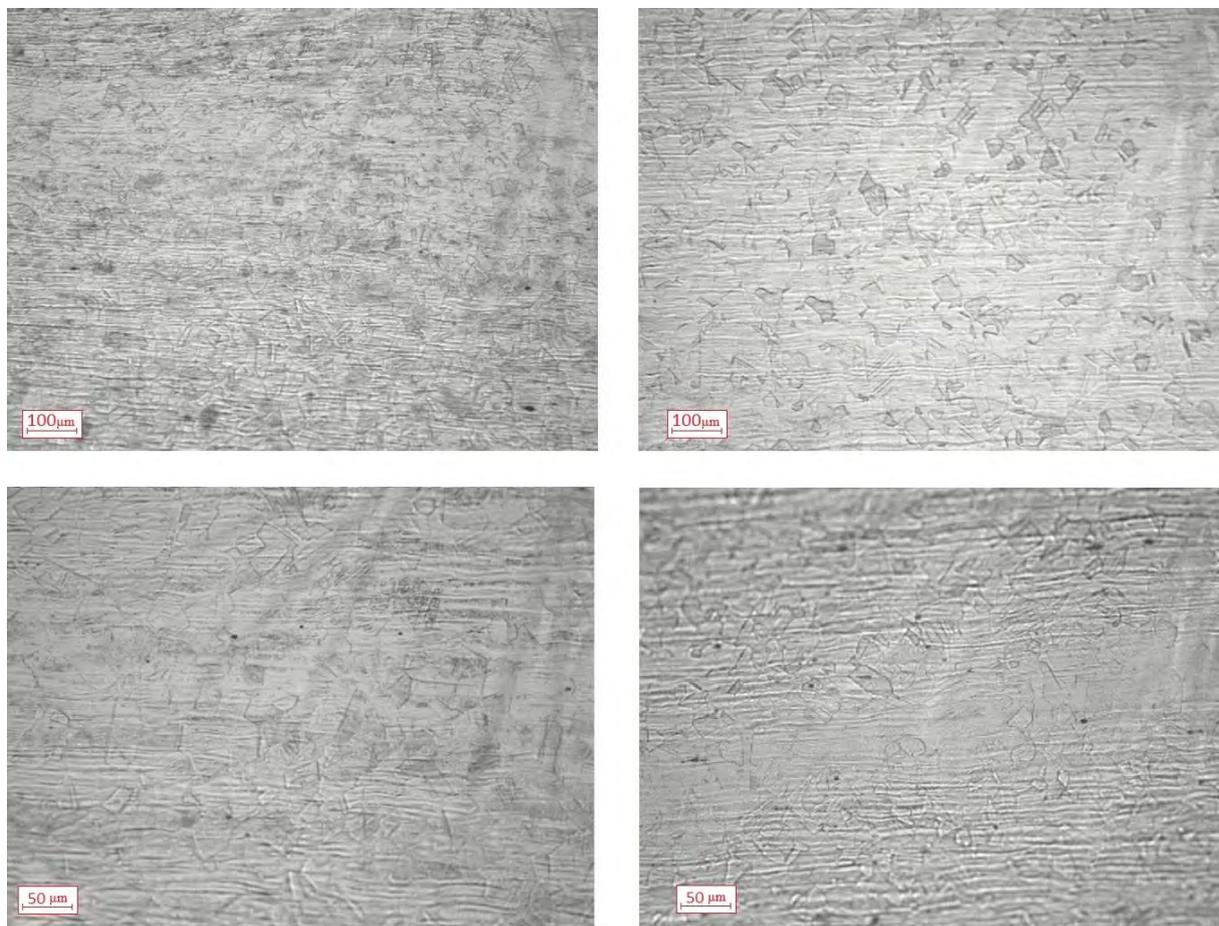


Figura 4.12 Ingrandimento 100X (sopra) e 200X (sotto) della zona centrale delle viti. A sinistra la vite in A2 e a destra quella in A4.

Le immagini della zona centrale rivelano una struttura prettamente austenitica per entrambi i tipi di vite, evidenziata in particolare dalle immagini a 200X dove sono ben visibili i singoli grani. Quest'ultimi risultano equiassici, dalle dimensioni uniformi e sono liberamente distribuiti nello spazio.

Le immagini della zona vicino al filetto rivelano invece una struttura completamente diversa:

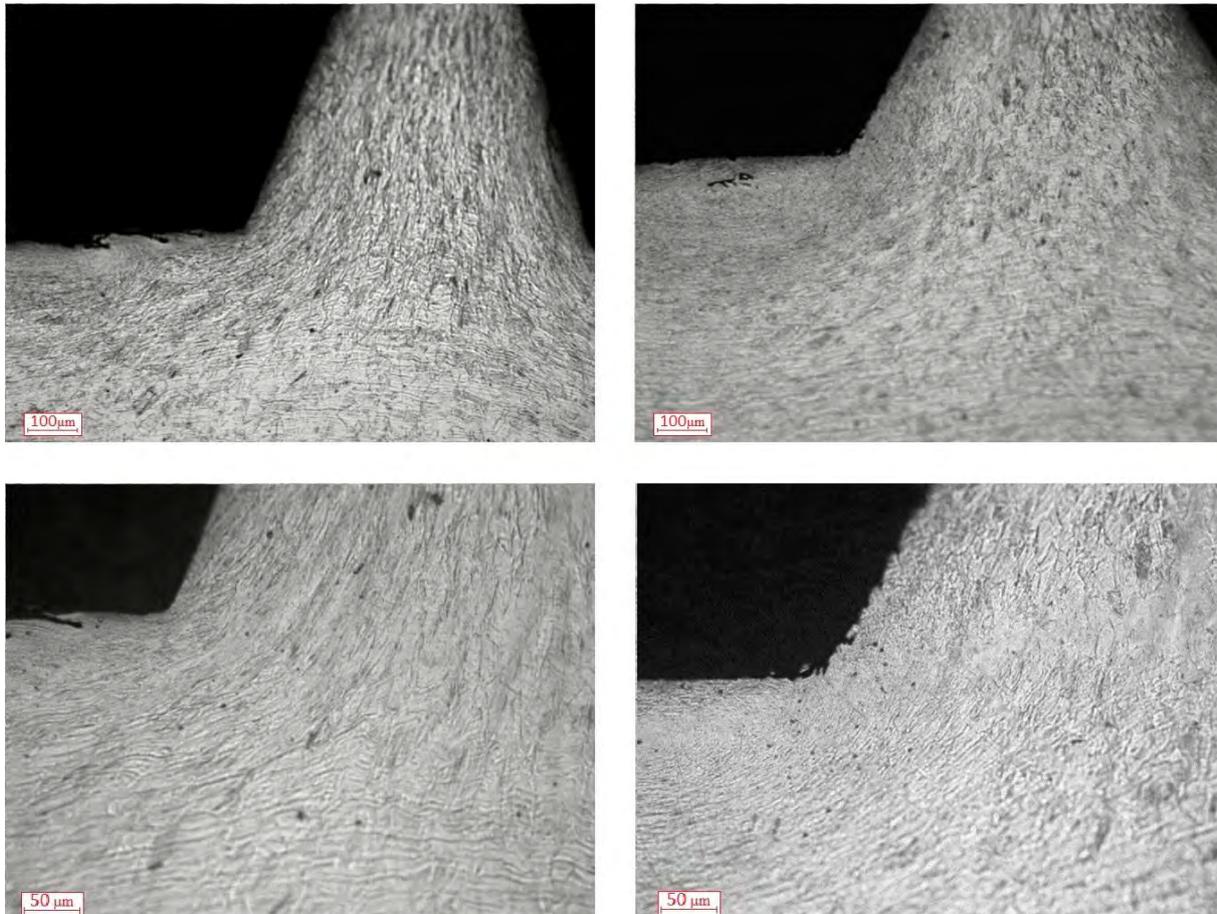


Figura 4.13 Ingrandimento 100X (sopra) e 200X (sotto) della zona in prossimità del filetto delle viti. A sinistra la vite in A2 e a destra quella in A4.

Dalle immagini ad ingrandimenti inferiori sono ben evidenti le bande di deformazione e l'elevato incrudimento dovuti alla lavorazione di rullatura, mentre quelle ad ingrandimenti maggiori evidenziano la direzione preferenziale di sviluppo del grano, che assumono una forma schiacciata ed allungata.

Anche in questo caso non ci sono particolari differenze tra i due materiali.

4.3.3 Caratterizzazione al microscopio elettronico

L'osservazione al microscopio elettronico è stata, tra i diversi processi di caratterizzazione, quella che ha messo in evidenza gli aspetti più rilevanti, sia per quanto riguarda lo stato di fornitura iniziale che quello al termine delle prove di polarizzazione anodica.

Le immagini sono tutte ottenute grazie agli elettroni secondari.

4.3.3.1 Caratterizzazione iniziale delle viti

Il confronto delle viti al termine dei processi di finitura superficiale ha messo in luce aspetti di particolare rilevanza.

Così appaiono le viti con finitura tal quale osservate al SEM ad un ingrandimento di 75X:

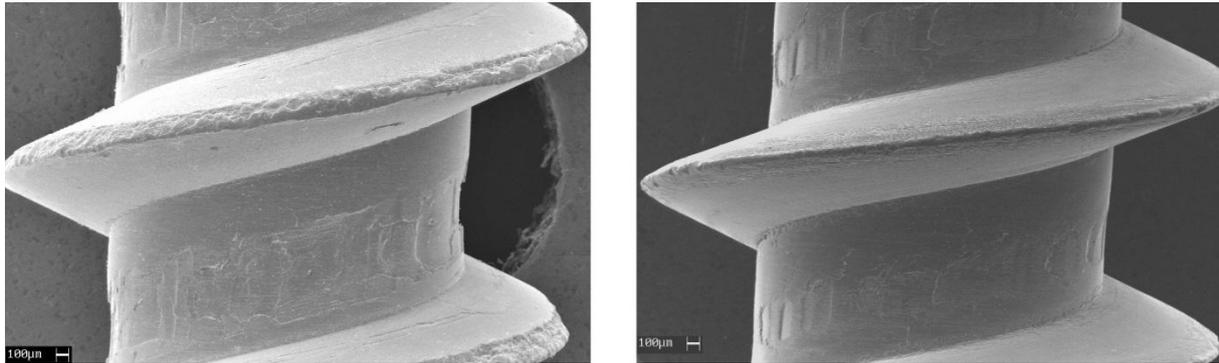


Figura 4.14 Immagine al SEM di una vite TSP 4,8X60 mm e finitura tal quale. A sinistra la vite in acciaio inossidabile A2, a destra una in inossidabile A4.

Il livello di finitura è simile per entrambi i materiali: in tutte e due le viti sono ancora ben evidenti i segni della rullatura, che ha scavato evidenti solchi sul nocciolo e dato origine ad una filettatura non particolarmente affilata, specie sulla vite a sinistra.

Risultati ben diversi si hanno dal confronto tra le viti decapate e passivate in inossidabile A2:

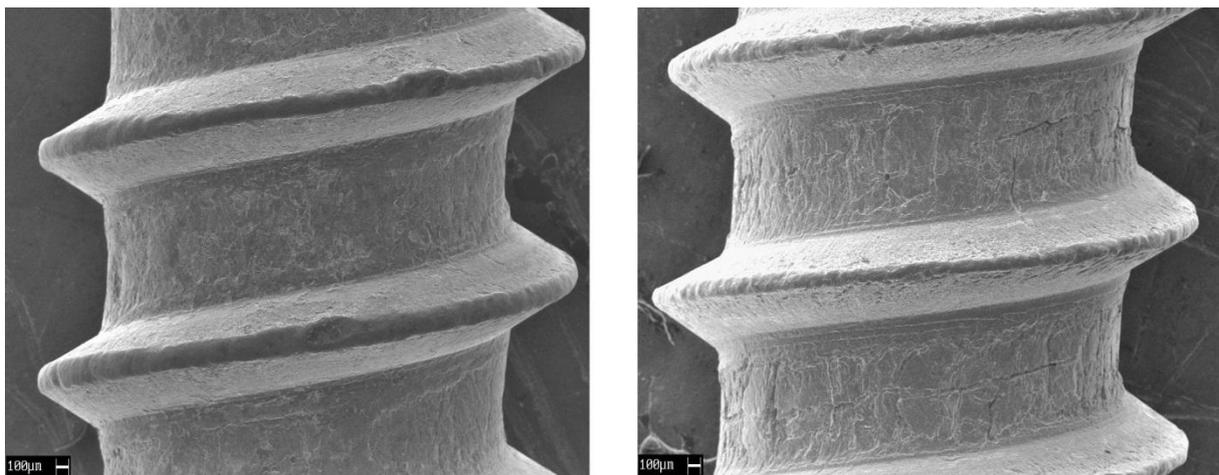


Figura 4.15 Immagine al SEM di una vite decapata e passivata (a sinistra) e una decapata prolungatamente e passivata (a destra), entrambe 4,8X60 in inossidabile A2. È evidente il pessimo livello di finitura superficiale della vite che ha subito il trattamento per un periodo di tempo maggiore.

Innanzitutto una considerazione di natura metrologica: come si nota le viti trattate hanno un filetto leggermente meno sporgente rispetto a quelle con finitura tal quale, questo perché non essendoci una normativa di riferimento per le viti truciolari autofilettanti l'unica misura a cui si fa riferimento è il diametro esterno, che infatti è 4,8 mm per tutte le viti.

Per quanto riguarda la finitura superficiale è evidente come ci sia una notevole differenza tra i due tipi di decapaggio, in particolare come quello prolungato arrivi a rovinare in maniera evidente tutta la superficie metallica.

Osservando ad ingrandimenti maggiori la cosa è ancora più evidente:

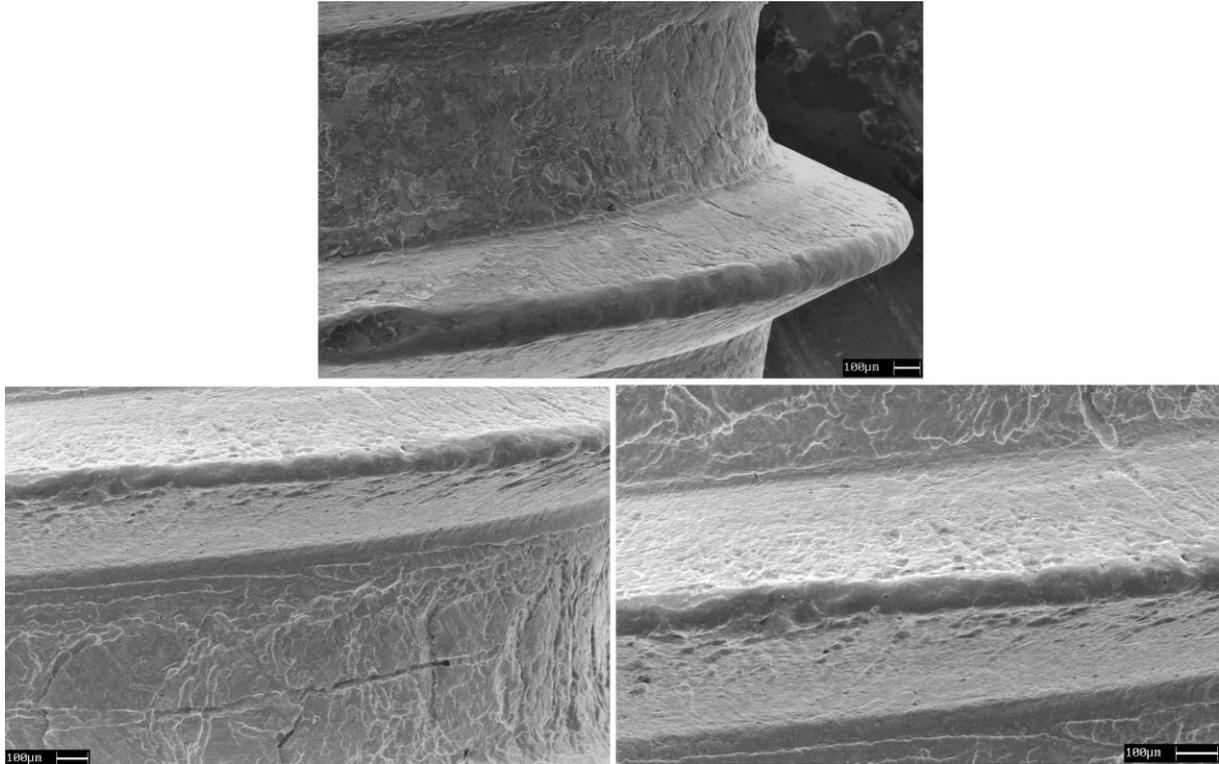


Figura 4.16 *Insieme di tre diversi particolari di una vite trattata con decapaggio prolungato che mettono in evidenza il pessimo livello di finitura superficiale.*

I segni si sviluppano indistintamente su tutta la vite, formando solchi e piccoli crateri sia sul nocciolo centrale che sulla superficie del filetto. Questo spiega il perché delle cattive prestazioni di queste vite nelle prove di polarizzazione anodica: il processo corrosivo è infatti favorito dalla presenza di tutti questi difetti, i quali fungono da punto d'innescio per i processi ossidativi.

Per quanto riguarda le viti elettrolucidate il livello di finitura è invece molto elevato, in particolare sul filetto:

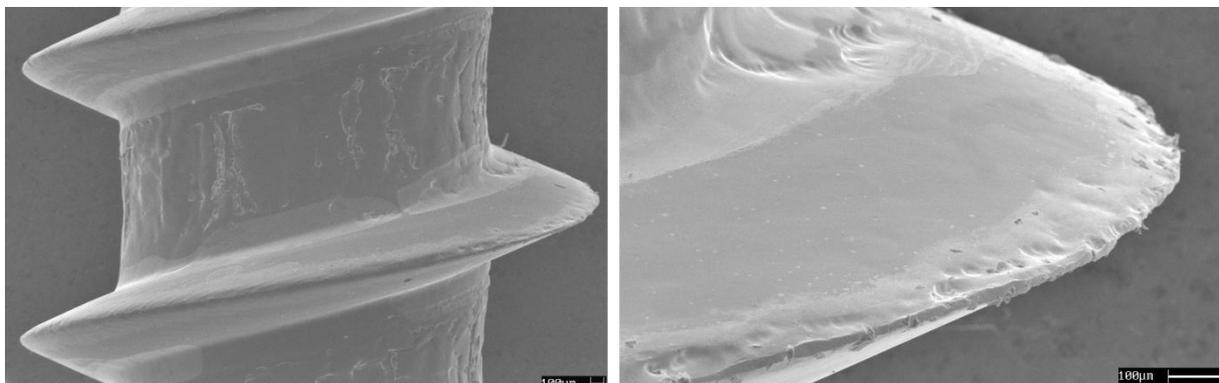


Figura 4.17 *Immagine al SEM di una vite 4,8X60 in acciaio inossidabile A2 elettrolucidata. A destra un particolare del filetto*

Come ben si vede dalle immagini il processo di lucidatura elettrolitica ha portato ad un drastico abbassamento della rugosità superficiale, in particolare nella zona del filetto che come ben visibile dall'immagine risulta essere particolarmente affilata. In questo modo si ha una drastica riduzione dei punti d'innesco dei processi corrosivi, il che è evidente anche dalle ottimali performances mostrate nelle prove di polarizzazione anodica.

4.3.3.2 Caratterizzazione delle viti dopo la prova di polarizzazione anodica

Rispetto alle immagini realizzate allo stereomicroscopio le fotografie realizzate al SEM permettono di indagare in maniera approfondita i fenomeni corrosivi.

Queste le immagini delle viti dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione di NaCl, al 3,5% prima e al 5% poi:

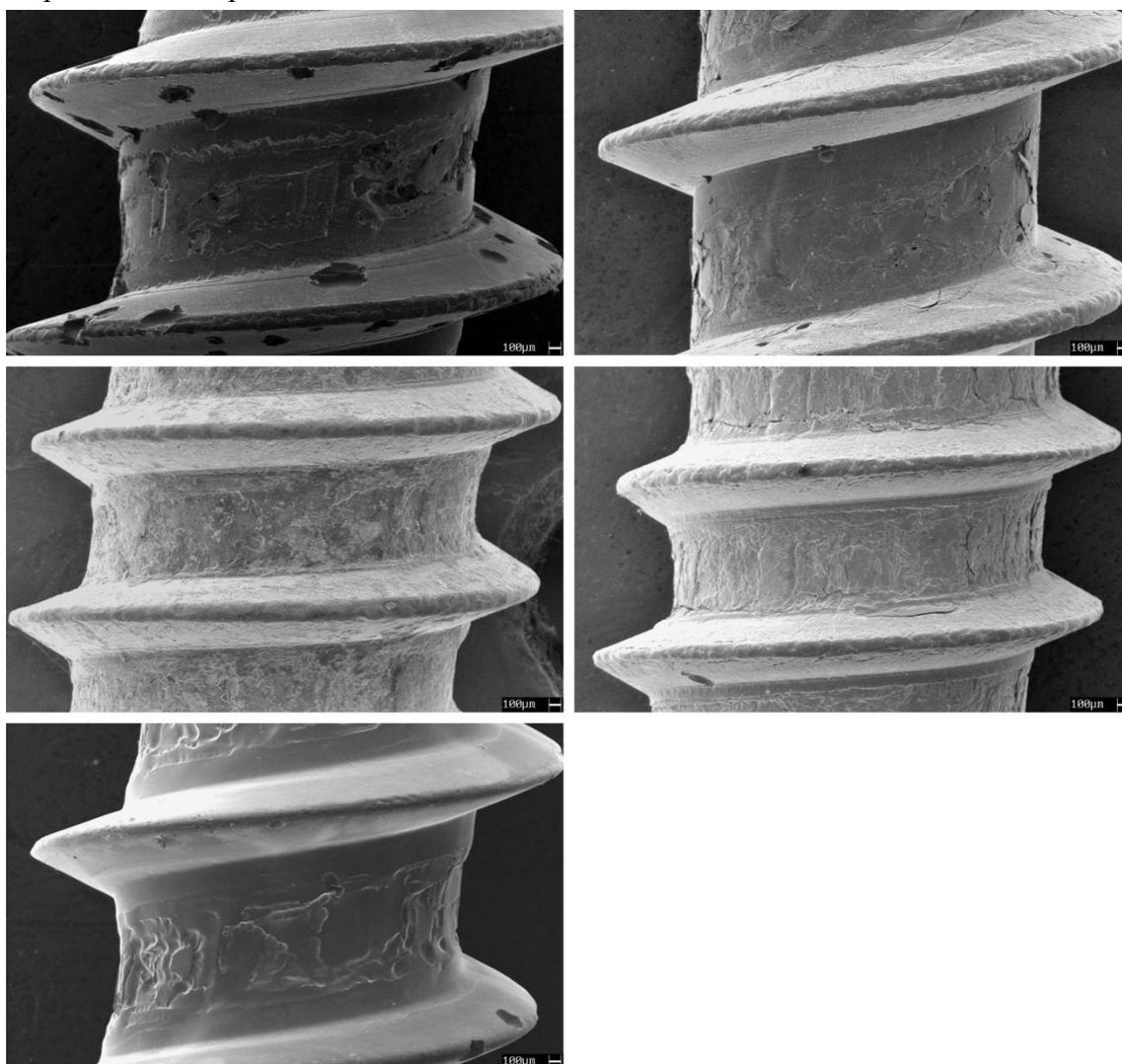


Figura 4.18 Viti dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 3,5% di NaCl. Da sinistra a destra e dall'alto in basso: vite A2 finitura tal quale, vite A4 finitura tal quale, vite A2 decapata e passivata, vite A2 decapata prolungatamente e passivata, vite A2 elettrolucidata.

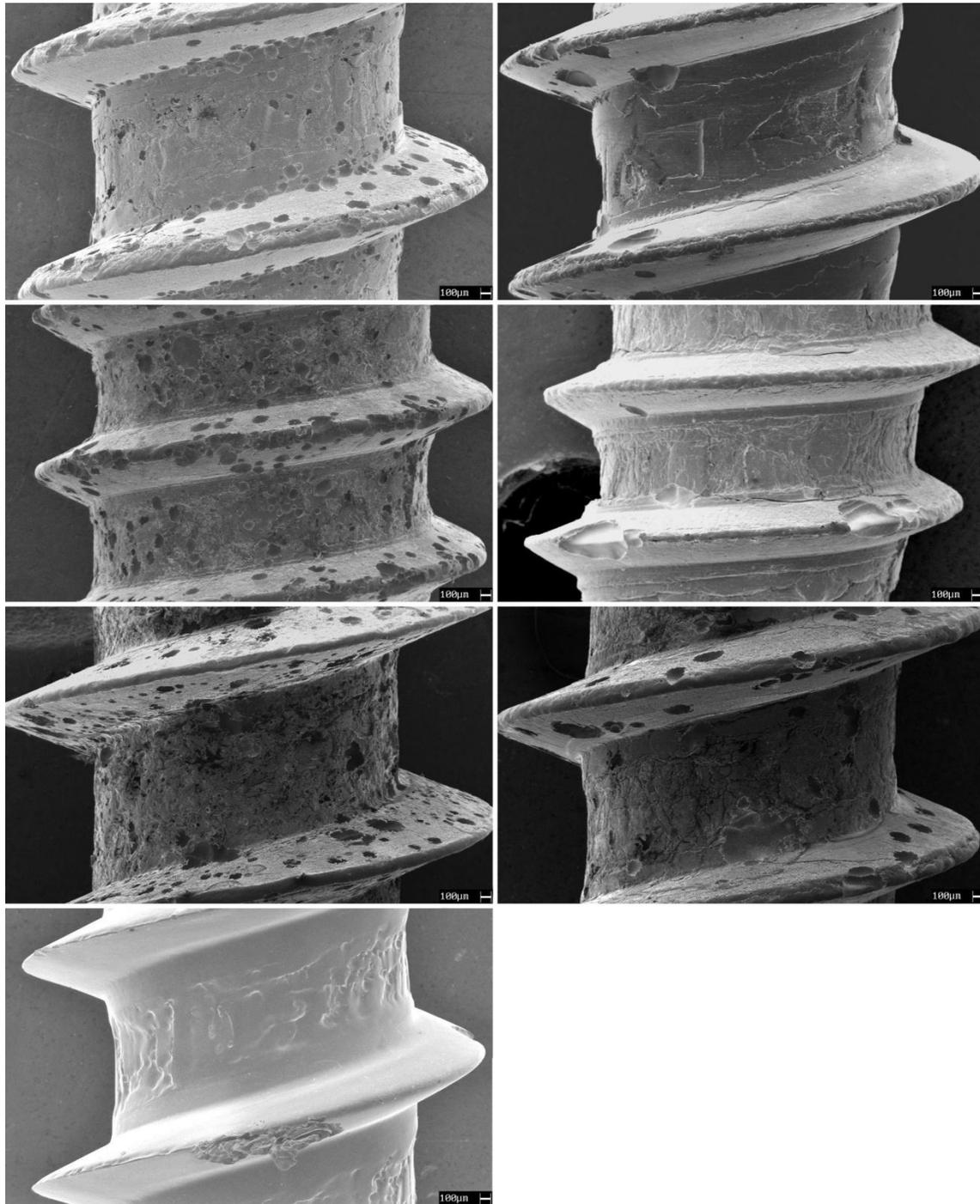


Figura 4.19 Viti dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 5% di NaCl. Da sinistra a destra e dall'alto in basso: vite A2 finitura tal quale, vite A4 finitura tal quale, vite A2 decapata e passivata, vite A2 decapata prolungatamente e passivata, vite A4 decapata e passivata, vite A4 decapata prolungatamente e passivata, vite A2 elettrolucidata.

Osservando le immagini delle viti immerse nella soluzione al 3,5% di NaCl è visibile come quelle in A2 con finitura tal quale riportino segni di corrosione più evidenti; sulla superficie infatti sono presenti numerosi pits dovuti all'azione dei cloruri, oltre ad altri segni di deterioramento dati dal procedere dei fenomeni corrosivi. Per quanto riguarda tutte le altre viti

le situazione è invece decisamente migliore: il numero di crateri sulla superficie è limitato e anche il deterioramento generale non è particolarmente evidente.

La situazione delle viti dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 5% di NaCl è invece ben diversa. Le viti in A2 con finitura tal quale e quelle decapate e passivate presentano diffusi pits di piccole dimensioni (il diametro medio è di poche centinaia di micrometri) su tutta la superficie, mentre quelle con decapaggio prolungato invece mostrano una morfologia di corrosione ben diversa: il deterioramento è infatti concentrato in pochi punti pesantemente corrosi e non è diffuso come nei due esempi precedenti; sono inoltre presenti numerose cricche sviluppate in lunghezza, specie nella zona di contatto tra filetto e nocciolo. Rispetto alle omologhe in A2 quelle in A4 presentano un minor numero di pits da cloruri, diffusi perlopiù sui filetti. Non ci sono differenze particolari tra i tre diversi tipi di viti in questo materiale. La scarsa differenza di comportamento tra viti tal quali e decapate e passivate è presumibilmente legata alla forte aggressività della soluzione che non permette di visualizzare bene le piccole differenze tra i vari campioni.

L'osservazione delle viti in inossidabile A2 elettrolucidato conferma la grande capacità di tale trattamento di migliorare la resistenza a corrosione delle viti. I crateri di corrosione sono pochi, mentre il resto della superficie non presenta deterioramenti evidenti.

Quelle riportate di seguito sono invece le foto realizzate sulle viti dopo le prove in soluzione pulente a base di sodio ipoclorito, diluita al 2%:

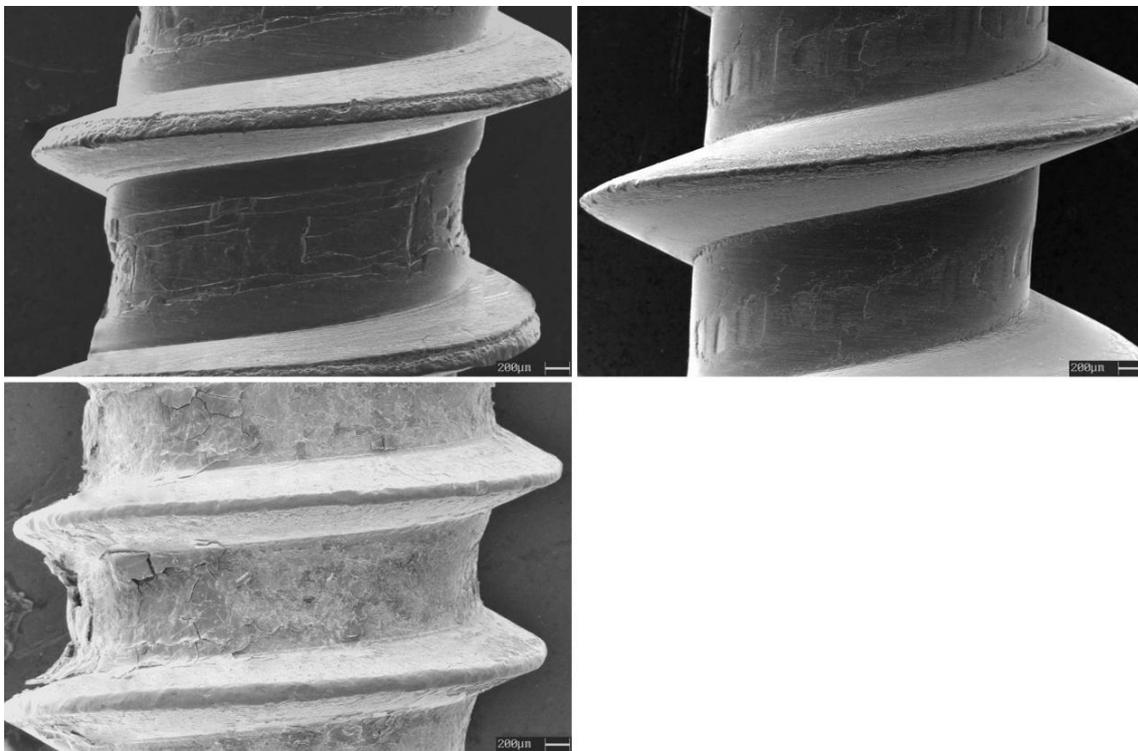


Figura 4.20 Viti dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 2% di prodotto pulente a base di sodio ipoclorito. Da sinistra a destra e dall'alto in basso: vite A2 finitura tal quale, vite A4 finitura tal quale, vite A2 decapata e passivata.

La corrosione della superficie è più evidente sulle due viti in A2 rispetto a quella in A4, e si presenta come un deterioramento uniforme della superficie del nocciolo, in particolare in corrispondenza dei segni della rullatura. Il confronto con le immagini realizzate prima delle prove di corrosione conferma che il fenomeno risulta essere di entità relativamente lieve.

Infine le immagini delle viti dopo la prova in una soluzione al 2% di prodotto pulente a base di sali di ammonio quaternari:

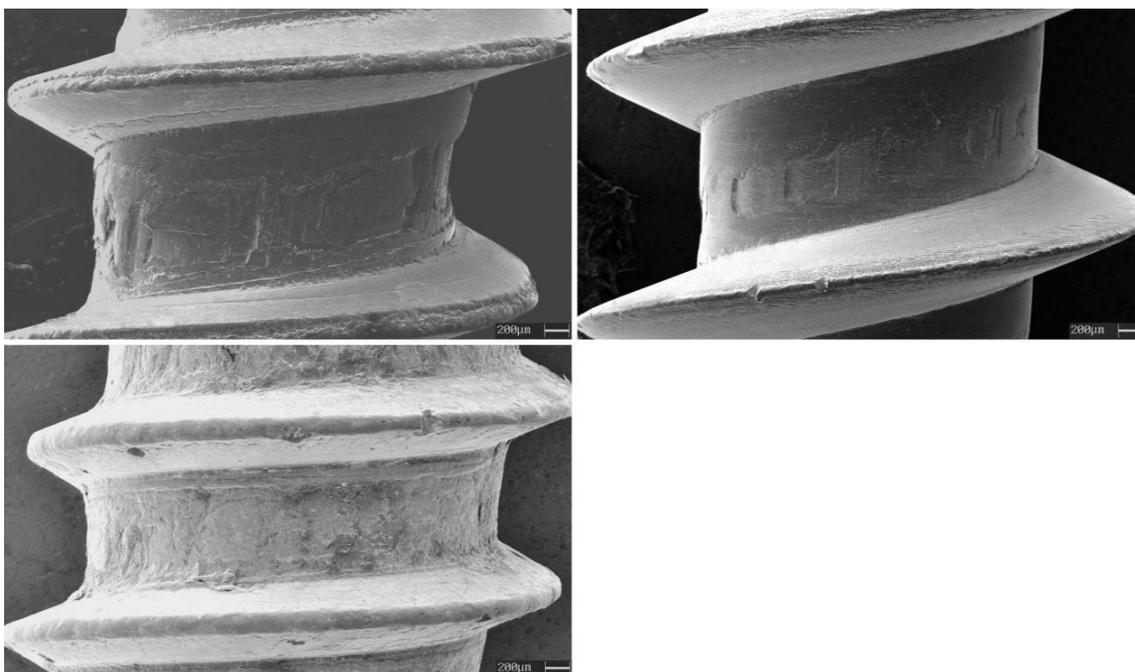


Figura 4.21 Viti dopo la prova di polarizzazione anodica in soluzione al 2% di prodotto pulente a base di sali di ammonio quaternari. Da sinistra a destra e dall'alto in basso: vite A2 finitura tal quale, vite A4 finitura tal quale, vite A2 decapata e passivata.

Essendo le viti immerse in una soluzione di sali quaternari, e nello specifico di cloruro di benzalconio, sulla superficie delle viti esaminate dopo la prova di polarizzazione anodica sono visibili, anche se in quantità limitata, i tipici pits dovuti all'azione corrosiva dei cloruri. La soluzione presenta comunque un'aggressività limitata, e tutte in tutti e tre i casi la superficie risulta essere debolmente corrosa.

Capitolo 5

Considerazioni economiche

Tutte gli studi fatti nei capitoli precedenti su materiali e trattamenti non possono essere assolutamente separati da considerazioni di carattere economico e commerciale, ancor di più per un prodotto dal basso valore aggiunto come una vite in acciaio inossidabile.

Gli acciai inossidabili di tipo A2 e A4, che al di fuori dell'ambito della viteria sono più comunemente conosciuti come Aisi 304 ed Aisi 316, rappresentano come già detto le due forme di acciaio austenitico più diffuse sul mercato. In particolare l'Aisi 304, secondo stime recenti, occupa circa metà del mercato globale degli acciai inossidabili. Si tratta quindi di materiali facilmente reperibili ovunque, la cui competizione sul prezzo è molto accesa e regolata da logiche globali di mercato. Di contro la presenza in lega del nichel, il cui prezzo è fortemente instabile (basti pensare che nel solo 2014 il prezzo ha subito variazioni del 40%), condiziona fortemente il costo delle viti in A4. In termini percentuali una vite in inossidabile A4 costa mediamente il 50% in più dell'omologa il A2, il che rende bene l'idea di quanto il materiale influenzi il costo finale del prodotto.

Per quanto riguarda i trattamenti di finitura superficiale il discorso è più complesso. Le prove di polarizzazione anodica hanno infatti messo in luce come sia fondamentale che il trattamento sia eseguito in maniera corretta affinché ci sia un miglioramento delle prestazioni del materiale, altrimenti si può arrivare ad avere l'effetto contrario. Sotto quest'aspetto viene in aiuto la norma ISO 16048:2003, che definisce in maniera chiara e completa le modalità con cui debbano essere eseguiti i cicli di decapaggio e passivazione per risultare efficaci. Verificare la corretta esecuzione del trattamento è tuttavia un processo complesso che richiede analisi di tipo elettrochimico e procedimenti di caratterizzazione, e nonostante questo non è sempre facile giungere ad una conclusione univoca.

Le cose sono ancora più complicate per quanto riguarda l'elettrolucidatura, che da una parte va a caratterizzare in maniera univoca e facilmente distinguibile una superficie metallica, ma dall'altra è un trattamento che per essere eseguito correttamente richiede tecnologie e conoscenze superiori a quelle richieste per la realizzazione di un ciclo di decapaggio e passivazione, in particolare per quel che riguarda componenti di dimensioni ridotte e forme complesse quali le viti. Per quanto riguarda i costi un ciclo di decapaggio passivazione incide in maniera ridotta sul prezzo di una vite in acciaio inossidabile e non richiede investimenti particolari in termini di attrezzatura, mentre la realizzazione di un trattamento di elettrolucidatura su larga scala richiede investimenti notevoli in diversi ambiti.

Tenuto conto di tutti questi aspetti risulta chiaro come determinare quale sia il modo migliore di aumentare le prestazioni anticorrosione di una vite sia una scelta che non deve considerare solo i costi dall'affrontare nell'immediato, ma anche aspetti collegati all'economia globale, alle quantità in gioco, al rapporto con eventuali fornitori ed agli investimenti sul lungo periodo. Appare comunque evidente come il trattamento di decapaggio e passivazione di viti in inossidabile di tipo A2, se eseguito nella maniera corretta, rappresenti un ottimo compromesso tra prestazioni e costi nella produzione. L'elettrolucidatura invece rappresenta la scelta ideale quando il fine primario è quello di aumentare le prestazioni, pur andando incontro a costi molto elevati.

Conclusioni

Finalità di questo lavoro era verificare l'effettivo contributo che i diversi trattamenti di finitura superficiale possano dare in termini di aumento di resistenza alla corrosione di componenti di viteria per sistemi di fissaggio, realizzati in acciaio inossidabile austenitico A2 ed A4. Per fare questo sono state effettuate delle prove di corrosione in nebbia salina neutra secondo il procedimento descritto dalla normativa vigente e delle prove di polarizzazione anodica in soluzioni di NaCl ed altre a base di agenti pulenti. Le viti sono poi state caratterizzate per mezzo delle tradizionali tecniche di microscopia ottica ed elettronica.

Le prove di corrosione in nebbia salina hanno messo in evidenza l'efficacia di due diversi trattamenti di decapaggio e passivazione (uno standard e uno prolungato) nel portare la resistenza delle viti in acciaio A2 da 160 a 200 ore. Lo stesso valore di resistenza è stato rilevato per le viti di dimensioni maggiori e per quelle in inossidabile A4, decapato e non, mentre le viti in A2 elettrolucidato dopo una prova di 240 ore non mostravano ancora alcun segno di corrosione.

Le prove di polarizzazione anodica hanno in parte confermato quanto evidenziato dalle prove in nebbia salina, ovvero l'efficacia dei trattamenti di decapaggio e passivazione, oltre che di quello di elettrolucidatura, nell'aumentare la resistenza delle viti in inossidabile A2 in soluzioni clorurate al 3,5% ed al 5%. Sono invece apparse evidenti differenze di comportamento tra le viti decapate e passivate secondo i due diversi procedimenti, normale e prolungato; tali differenze, che si sono avute indipendentemente dalla forma e dal materiale della vite, hanno mostrato come un trattamento di decapaggio prolungato e passivazione porti ad un decremento della resistenza dell'acciaio, oltre a determinare una curva caratteristica anodica dall'andamento irregolare nella zona di passività. Per quanto riguarda i test eseguiti in due diverse soluzioni di prodotti pulenti a base di sodio ipoclorito e sali d'ammonio quaternari sono state conformate, anche per tali ambienti, le migliori prestazioni delle viti in A4 con finitura tal quale e di quelle in A2 decapate e passivate rispetto alle viti in A2 con finitura tal quale.

I processi di caratterizzazione con stereomicroscopio hanno permesso di ottenere parziali informazioni sulla morfologia delle superfici a seguito dell'attacco corrosivo dopo le prove di polarizzazione anodica, mentre l'osservazione della struttura interna con microscopio ottico dei componenti adeguatamente preparati ha evidenziato una struttura completamente austenitica che nella zona in prossimità del filetto è fortemente modificata a causa del processo di rullatura.

In termini di studio della superficie delle viti l'osservazione al microscopio elettronico ha fornito ottimi risultati. Innanzitutto ha messo in evidenza come un trattamento di decapaggio prolungato porti alla comparsa sulla superficie dell'acciaio di piccole cricche e cavità, il che

spiega il perché delle scarse prestazioni di tali viti nella prova di polarizzazione anodica. L'osservazione dei campioni corrosi invece ha permesso lo studio approfondito della morfologia dei processi corrosivi, in particolare in presenza di cloruri in soluzione, ed ha fornito ulteriore conferma dell'efficacia dei trattamenti di finitura superficiale, in particolare di quello di elettrolucidatura.

Dopo alcune considerazioni economiche di carattere generale affrontate nell'ultimo capitolo, è emerso come il trattamento di decapaggio e passivazione possa rappresentare un'ottima scelta in un processo finalizzato all'aumento della resistenza a corrosione di viti in acciaio inossidabile, a patto che sia eseguito in maniera controllata e corretta. L'elettrolucidatura invece, essendo un procedimento complesso e che richiede conoscenze ed investimenti elevati, appare invece come la scelta migliore quando è necessario concentrarsi unicamente sulle prestazioni del materiale, tralasciando in parte l'aspetto economico.

Possibili sviluppi futuri potrebbero essere dedicati alla ricerca e definizione di parametri ottimali di decapaggio e passivazione per gli acciai inossidabili, data l'influenza che questi hanno sul risultato finale.

Riferimenti bibliografici

- [1] AA. VV. (2013). *Handbook of stainless steel by Outokumpu*. Outokumpu Oyj, Espoo (FIN).
- [2] AA. VV. (2003). *Manuale di trattamenti e finiture*. Tecniche nuove, Milano (ITA).
- [3] AA. VV. (2013). *Manuale Tecnico dell'Ancoraggio*. Fischer Italia Srl Unipersonale, Padova (ITA).
- [4] Aniekan, E. (2009). Electrochemical Measurement of Crevice Corrosion of Type AISI 304 Stainless Steel. *M. Sc. Thesis*, University of Saskatchewan (CAN).
- [5] Baboian, R. (2005). *Corrosion tests and standards: application and interpretation* (2nd ed.). ASTM international, West Conshohocken, PA (USA).
- [6] Bard, A.J. e L. R. Faulkner (2001). *Electrochemical methods – Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, New York (USA).
- [7] Bertorelle, E. (1977). *Trattato di Galvanotecnica Vol. 2*. Hoepli, Milano (ITA).
- [8] Cochrane, D. e M. Helzel (2005). *Guide to stainless steel finishes* (3rd ed.). Euro Inox, Luxembourg (LUX).
- [9] Crookes, R. (2007). *Pickling and passivating stainless steel* (2nd ed.). Euro Inox, Luxembourg (LUX).
- [10] Di Caprio, G. (2003). *Gli acciai inossidabili*. Hoepli, Milano (ITA).
- [11] Kalpakjan, S. e S.R. Schmid (2008). *Tecnologia meccanica* (5th ed.). Pearson education Italia, Torino (ITA).
- [12] Kosmač, A. (2010). *Electropolishing stainless steels*. Euro Inox, Brussels (BEL).
- [13] Mazza, F. e G. Bianchi (2000). *Corrosione e protezione dei metalli* (3rd ed.). AIM, Milano (ITA).
- [14] Montanari, R. (2005). *Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali*. AIM, Milano (ITA).
- [15] Paolucci, M. (2001). *Lezioni di metallurgia per la laurea in ingegneria meccanica Vol. 1 e 2*. Edizioni Libreria progetto, Padova (ITA).
- [16] Pedferri, P. (2009). *Corrosione e protezione dei materiali metallici Vol. 1 e 2*. Polipress, Milano (ITA).

