

## RESISTENZA ALLA CORROSIONE DEL CLORURO DELL'ACCIAIO INOSSIDABILE RIVESTITO DI RAME

### INTRODUZIONE

L'utilizzo dell'acciaio inossidabile (SS) rivestito di rame (Cu) nelle applicazioni architettoniche ha suscitato perplessità sulla resistenza alla corrosione dello strato di SS nelle condizioni ambientali in cui verrebbe posato in opera. Particolari perplessità sono state suscitate dalla resistenza alla corrosione del materiale di rivestimento in caso di utilizzo lungo le coste, in cui potrebbe essere presente un'elevata concentrazione di cloruro nell'aria. Poiché l'acqua dell'oceano di solito ha un contenuto di cloruro inferiore al 3%, il contenuto di cloruro nell'aria lungo le coste dovrebbe essere ben al di sotto del livello riscontrato nell'oceano e diminuire esponenzialmente mano a mano che ci si allontana dalla costa.

Sono disponibili numerosi test sulla resistenza dei materiali alla corrosione del cloruro. Tuttavia, il test standard per la creazione di codici consiste nel test dello spruzzo continuo di sale definito dallo standard ASTM B117. In questo test, i campioni vengono sottoposti a una nebbiolina di soluzione NaCl al 5% per un determinato periodo di tempo. Il campione viene bagnato dalla nebbiolina per tutta la durata del test. Lo standard ASTM B117 è stato sviluppato come test di misurazione dell'efficacia relativa dei rivestimenti per proteggere dalla corrosione il substrato al quale aderisce il rivestimento. Non è stata riscontrata nessuna correlazione con il tempo di esposizione dello standard ASTM B117 rispetto alla durata prevista del materiale sottoposto al test.

### ESPERIMENTO

La resistenza relativa alla corrosione del cloruro di una serie di materiale tra cui i materiali composti da acciaio inossidabile rivestito di rame è stata testata mediante il test dello spruzzo di sale ASTM B117. La Tabella 1 mostra i materiali che sono stati testati, gli spessori totali dei materiali, il rapporto del volume dello strato e dove è stato prodotto il campione. La Tabella 2 mostra le composizioni della lega di ciascuna delle leghe di SS studiate. Il tempo di esposizione del test per tutti i campioni testati è stato di 1.000 ore. Come previsto dallo standard ASTM B117, lo spruzzo di sale consisteva in una soluzione NaCl al 5% in acqua deionizzata e la camera di spruzzo era mantenuta alla temperatura di 35°C. I bordi di tutti i campioni sono stati preparati per i test mediante polverizzazione, per scoprire l'acciaio inossidabile ai bordi e quindi ciascuno dei campioni è stato completamente sgrassato.

Tabella 1: Materiali testati nel test dello spruzzo di sale B117.

ID	Materiale	Spessore [poll.]	Volume	Luogo di produzione
1	C11020	0.0160	100	Fornitore Cu
2	C11000/S43000/C11000	0.0216	10/80/10	Produzione EMS
3	C11020/S43035/C11020	0.0216	10/80/10	Laboratorio
4	C11020/S43400/C11020	0.0216	10/80/10	Laboratorio
5	C11020/S30400/C11020	0.0216	10/80/10	Laboratorio
6	Rivestito di Cu S43035	0.0196	-	Altro produttore
7	C11020/S32100/C11020	0.0216	10/80/10	Laboratorio
8	C11020/S43300/C11020	0.0216	10/80/10	Laboratorio
9	C11020/S44400/C11020	0.0216	10/80/10	Laboratorio

*Nota: l'S43035 è comunemente noto come acciaio inossidabile 439.*

**Tabella 2: Composizioni chimiche delle leghe di acciaio inossidabile**

Lega SS	Composizione [% peso] - massimo, salvo indicazione contraria													
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	Cu	N	Altro	Fe
430	0.12	1.00	0.040	0.030	1.00	16.0-18.0	0.50	-	-	-	-	-		Bal
439	0.07	1.00	0.040	0.030	1.00	17.0-19.0	-	0.5	20+4(C+N) min 1.10 max	-	-	0.04		Bal
434	0.08	1.00	-	-	0.60	16.0-18.0	0.75-1.25	0.5	-	-	-	-	-	Bal
433	0.01 typ	0.30 typ	0.021 typ	0.001 typ	0.39 typ	20.0 typ	-	0.25 typ	-	0.54 typ 0.8 max	0.50 typ	0.019 typ	Nb/(C+N) >= 10.0	Bal
444	0.025	1.00	0.040	0.030	1.00	17.5-19.5	1.75-2.50	1	-	-	-	0.04	Cb+Ti=0.2+4(C+N) min 0.8 max	Bal
304	0.08	2.00	0.045	0.030	0.75	18.0-20.0	-	8.0-10.5	-	-	-	0.10	-	Bal
321	0.08	2.00	0.045	0.030	0.75	17.0-19.0	-	9.0-12.0	5(C+N) min 0.70 max	-	-	0.10	-	Bal

La camera di prova è stata monitorata quotidianamente per assicurarsi che le condizioni del test non deviassero da quelle definite nello standard ASTM B117. Il comportamento dei campioni è stato monitorato ogni settimana.

## RISULTATI

I campioni sono stati rimossi dalla camera di spruzzo del sale e fotografati in quattro occasioni durante il test di esposizione di 1.000 ore: 172 ore (7 giorni), 315 ore (13 giorni), 724 ore (30 giorni) e 1.000 ore (42 giorni). Durante ciascuna delle rimozioni dalla camera, i campioni sono stati rimossi, fotografati e restituiti alla camera entro due minuti, per evitare l'asciugatura dei campioni. Le Figure 1-4 mostrano le fotografie di ciascun campione scattate in ciascuna fase, rispettivamente, per illustrare l'andamento della corrosione durante tutto il test. La Figura 5 mostra degli ingrandimenti dei campioni durante le 1.000 ore di esposizione, con i campioni disposti in base al livello di resistenza decrescente.

Poiché la “colatura” di ruggine rossa dall'SS è di aspetto negativo, i campioni possono essere classificati in base al livello di ruggine rossa osservato. L'osservazione dei campioni dopo essere stati sottoposti per 1.000 ore allo spruzzo di sale può essere classificata in base all'ordine di resistenza alla corrosione del cloruro:

1. Cu
2. Cu/304SS/Cu
3. Cu/321SS/Cu
4. Cu/430SS/Cu
5. Cu/444SS/Cu
6. Cu/433SS/Cu
7. Cu/434SS/Cu
8. Cu/439SS/Cu
9. C439SS rivestito di Cu

## DISCUSSIONE

I risultati del test dello spruzzo di sale ASTM B117 mostrano che gli acciai inossidabili austenitici (304SS e 321SS) forniscono prestazioni notevolmente superiori a quelle degli acciai inossidabili ferritici, confermando le previsioni fatte in considerazione della resistenza alla corrosione conosciuta di queste leghe. Tuttavia, le prestazioni dei gradi dell'acciaio inossidabile ferritico sono sorprendenti, in quanto le leghe con un contenuto di Cr e Mo più elevato dovrebbero avere una resistenza alla corrosione più elevata rispetto alle leghe con un minore contenuto di Cr e Mo. La resistenza relativa alla corrosione del cloruro prevista delle leghe studiate è stata classificata, in termini di resistenza decrescente alla corrosione, come 444SS, 433SS, 434SS, 439SS, 430SS. Tuttavia, i risultati sperimentali mostrano come il prodotto con nucleo 430SS abbia una resistenza alla corrosione superiore rispetto a tutti gli altri gradi di acciaio inossidabile ferritico, paragonabili ai gradi di acciaio inossidabile austenitico testato.

L'ulteriore esame dei campioni mostra come il campione di Cu/430SS/Cu fosse stato prelevato da una serpentina di metallo rivestito che era stata prodotta utilizzando apparecchiature di produzione, mentre tutti gli altri campioni di rivestimento erano stati prodotti utilizzando apparecchiature di laboratorio. Esistono due principali fattori che avrebbero potuto provocare la discrepanza nei risultati. Prima di tutto, la prassi di pulitura, legatura e ricottura in laboratorio presenta un certo grado di “contaminazione” tale da determinare l'infiltrazione di particelle di acciaio sulla superficie del Cu. Queste particelle fungerebbero da punti di partenza della corrosione. L'altra spiegazione possibile ha a che fare con la procedura di ricottura utilizzata in laboratorio rispetto a quella utilizzata

nella fase di produzione. Nella fase di produzione, il metallo rivestito viene ricotto in un forno di ricottura che ha velocità di riscaldamento e raffreddamento molto elevate, di centinaia di gradi al minuto. Al contrario, il processo di ricottura in laboratorio viene eseguito in un forno intermittente. Il processo di riscaldamento intermittente ha una bassa velocità di riscaldamento e raffreddamento: 10-20°C al minuto.

Mentre tipicamente gli acciai inossidabili ferritici non subiscono la sensibilizzazione su un intervallo di temperature cruciale, è possibile che, durante i cicli lenti di riscaldamento e raffreddamento che avvengono all'interno del forno intermittente, l'ossido di cromo sia stato impoverito dai contorni dei grani in cui i carburi di cromo si sono formati in prevalenza. Se i contorni dei grani fossero stati sensibilizzati nel processo di ricottura intermittente, sarebbero soggetti a corrosione, la quale si manifesterebbe sotto forma di ruggine rossa.

Nel tentativo di comprendere il meccanismo responsabile dei risultati insoliti della corrosione e per escludere il verificarsi di una circostanza insolita con un campione, il test ASTM B117 è stato nuovamente eseguito con tutte le combinazioni di rivestimento SS ferritico dal primo studio (2, 3, 4, 8 e 9), più un C11020/S43000/C11020 che è stato prodotto in laboratorio. Quattro campioni di ciascun materiale composto vengono testati per diminuire la probabilità che venga incluso un dato anomalo come punto dati valido. Questo secondo studio ha avuto inizio l'1 febbraio 2007 e il suo completamento è previsto al trascorrere di 1.000 ore, il 15 marzo 2007. Tuttavia, i risultati preliminari dovrebbero essere sufficienti per verificare la corrosione avvenuta sui composti di SS ferritico rivestito di Cu.

Se i quattro campioni di materiale Cu/430SS/Cu prodotto si comportano altrettanto bene nel secondo studio come hanno già fatto i campioni del primo studio, le prove di assenza di ruggine rossa osservabile sui campioni dopo 1.000 ore di test dello spruzzo di sale ASTM B117 fornirebbero un elevato grado di certezza che il Cu/430SS/Cu possa effettivamente venire utilizzato nelle applicazioni lungo la costa.

Altri elementi di interesse forniti dallo studio sono stati:

I punti in cui è stata riscontrata ruggine rossa che scorreva lungo la superficie del campione sono stati i punti di corrosione preferenziale rispetto alla corrosione del Cu che determina la patina verde desiderabile.

Il prodotto 439SS rivestito di Cu, che viene venduto sul mercato di Cu, rappresenta in modo ottimale la natura porosa del rivestimento. Dopo molto meno di 172 ore di test dello spruzzo di sale ASTM B117, il prodotto rivestito mostra un elevato grado di corrosione del substrato di 439SS, che si è verificato su tutto lo strato di copertura di Cu.

Il test dello spruzzo di sale ASTM B117 è stato utilizzato per questo studio in quanto è stato adottato dalle norme edilizie, in particolare dallo Stato della California. Tuttavia, il test ASTM B117 non è rappresentativo delle condizioni "reali" in quanto i campioni di questo test restano bagnati per tutta la durata del test. Un test più realistico dello spruzzo di sale accelerato sarebbe un test in cui i campioni passassero attraverso cicli di bagnatura e asciugatura. Il test dello spruzzo di sale ciclico ASTM G85 ha un ciclo definito che consiste in un periodo di spruzzo di sale, seguito da un periodo di elevata umidità (100% di umidità relativa) e temperatura elevata (37,7°C) e infine un periodo asciutto. La corrosione nel test dello spruzzo di sale ciclico continua con una serie di meccanismi di corrosione diversi, i quali sono più realistici rispetto a una condizione di bagnatura continua. Un test di spruzzo di sale ciclico è stato effettuato anche sui campioni di questo studio. I risultati sono simili a quelli del test ASTM B117 per il fatto che si è verificata la stessa classificazione. La notevole differenza tra i risultati del test dello spruzzo di sale ciclico rispetto a quello continuo, tuttavia, è il grado di corrosione. Nel test ciclico, risulta notevolmente più aggressivo rispetto al test continuo.

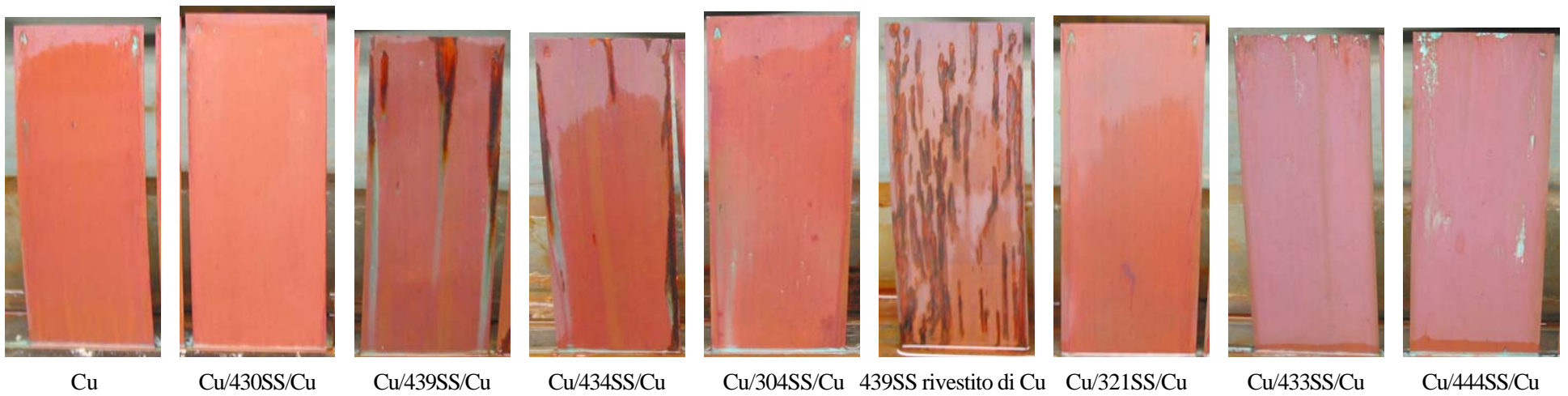


Figura 1: Campioni sottoposti a 172 ore di spruzzo di sale ASTM B117.

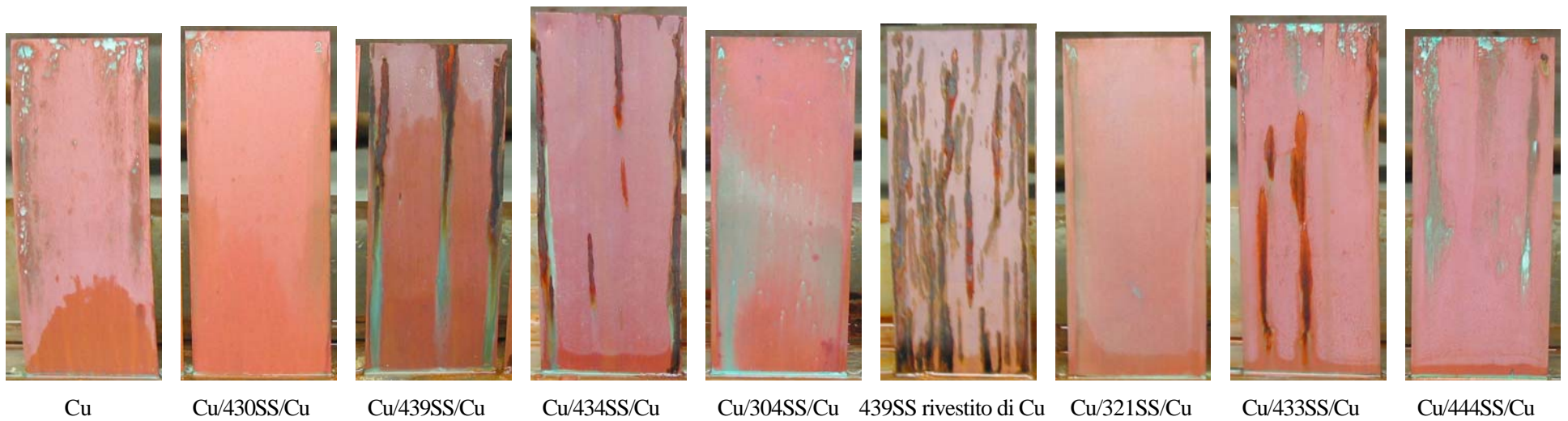


Figura 2: Campioni sottoposti a 315 ore di spruzzo di sale ASTM B117.

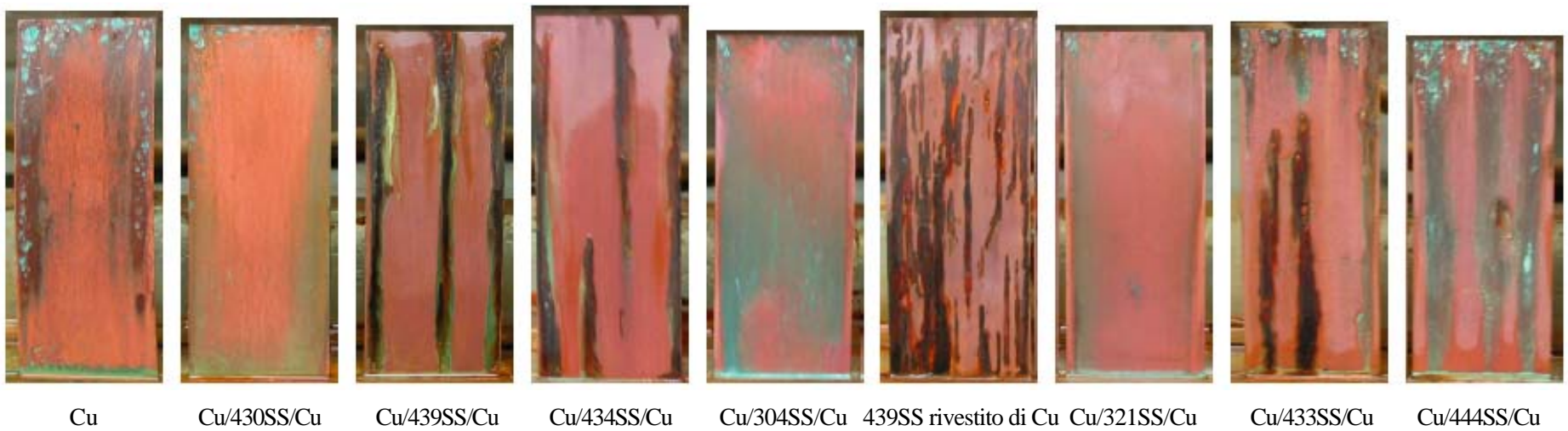


Figura 3: Campioni sottoposti a 724 ore di spruzzo di sale ASTM B117.



Figura 4: Campioni sottoposti a 1000 ore di spruzzo di sale ASTM B117.

Charles D. Tuffile, Ph.D.  
Engineering Manager – New Product Development  
Engineered Materials Solutions, Inc.  
508-342-2149  
[ctuffile@emsclad.com](mailto:ctuffile@emsclad.com)