



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**Studio di casi di tensocorrosione a temperatura
ambiente di acciai inox austenitici in zone marine**

Failure analysis di protezioni fisse per l'arrampicata e prove sperimentali

Relatore:

Prof. Flavio Deflorian

Laureando:

Matteo Dalvit

Anno Accademico 2012–2013

Alla mia famiglia.
Grazie de tut...

Indice

I	Contestualizzazione del problema	1
1	Caratteristiche fondamentali dello Stress Corrosion Cracking	3
2	Lo stato dell'arte	9
2.1	I concetti classici	9
2.2	Gli sviluppi recenti	10
2.2.1	Introduzione	10
2.2.2	Le analisi	11
2.2.3	Considerazioni: La roccia	12
2.2.4	L'effetto dei sali	12
2.2.5	Temperatura, RH e loro effetto	15
3	Materiali per l'arrampicata	19
3.1	Tecniche di base dell'arrampicata	19
3.2	Tipi di protezioni	21
3.2.1	Tasselli ad espansione con placchetta	21
3.2.2	Chiodi resinati	22
3.3	Materiali per protezioni	24
3.3.1	Tipologie di acciai inossidabili	25
II	Attività sperimentali	27
4	Organizzazione dell'attività	29
5	Fase 1: Raccolta e failure analysis	31
5.1	Introduzione	31
5.2	Reperti raccolti	32
5.2.1	Set 1: Sardegna	32
5.2.2	Set 2: Stati Uniti, Brasile, Cayman Brac	35
5.2.3	Set 3: Rep. Dominicana	39
5.3	Organizzazione delle prove sperimentali	41
6	Fase 2: prove sperimentali	43
6.1	Introduzione	43
6.2	Premessa: set sperimentale	43
6.3	Materiale utilizzato	44

6.4	Soluzione contaminante	44
6.5	Presenza/assenza di dilavamento	45
6.6	Effetto di un pre-danneggiamento corrosivo	45
6.7	Dettagli aggiuntivi	45
III	Presentazione dei risultati sperimentali	49
7	Fase 1	51
7.1	Campione #1	51
7.2	Campione #2	58
7.3	Campione #3	64
7.4	Campione #4	66
7.5	Campione #5	70
7.6	Campione #6	73
7.7	Campione #7	77
7.8	Campione #8	82
7.9	Campione #9	86
7.10	Campione #10	90
7.11	Campione #11	94
7.12	Campione #12	97
8	Fase 2	101
8.1	Osservazioni sui campioni	101
8.2	Risultati ottenuti	101
8.3	Possibile modello interpretativo dei dati	118
9	Curve potenziocicliche	121
9.1	Introduzione	121
9.2	Condizioni sperimentali	121
9.2.1	Soluzioni utilizzate	121
9.2.2	Materiali scelti	121
9.2.3	Parametri di test	122
9.3	Presentazione dei risultati	123
9.3.1	Valori numerici	123
9.3.2	Commenti	123
IV	Considerazioni finali	129
10	Possibili soluzioni	131
10.1	Un nuovo materiale: il titanio	132
10.2	Inossidabili austenitici alto-legati	133
10.2.1	UNS S31254	133
10.2.2	AISI 904L	133
10.3	Acciai duplex	134
10.4	Acciai zincati	134
10.5	Inossidabili austenitici con proprietà migliorate	135

<i>INDICE</i>	vii
11 Conclusioni e commenti finali	137
Bibliografia	141

Elenco delle figure

1.1	Fasi dell' SCC	5
2.1	Percentuali di equilibrio e relative concentrazioni di ioni Cl^-	14
2.2	Distribuzione delle gocce sui campioni (da [12])	14
2.3	Tabella riassuntiva dei risultati dello studio di Prosek (da [12])	16
2.4	Pit e cricche da SCC sviluppati su 316L	16
2.5	Relazione fra concentrazione Cl^- , RH e temperatura	17
2.6	Tabella riassuntiva delle condizioni critiche proposte da Prosek (da [12])	17
3.1	Organizzazione della scalata	20
3.2	Tecniche di scalata	21
3.3	Esempio di protezione per l'arrampicata: <i>Spit FIX</i> , rondella, placchetta e dado	22
3.4	Esempio di tassello ad espansione installato	23
3.5	Esempio di resinato	23
3.6	Esempio di resinato installato	24
3.7	Protezioni in acciaio zincato	25
3.8	Principali tipologie di acciai inossidabili austenitici e relative composizioni chimiche.	26
5.1	Campione #1	33
5.2	Campione #2	33
5.3	Campione #3	34
5.4	Campione #4	36
5.5	Campione #5	36
5.6	Campione #6	37
5.7	Campione #7	37
5.8	Campione #8	38
5.9	Campione #9	38
5.10	Campione #10	39
5.11	Campione #11	40
5.12	Campione #12	40
6.1	Setup sperimentale utilizzato nella fase 2	46
6.2	Campioni della fase 2	47
7.1	Viste del campione #1	52
7.2	Dettagli del campione #1	53

7.3	#1: Immagine SEM della superficie di frattura	54
7.4	#1: Analisi EDXS della superficie di frattura	55
7.5	#1: Analisi EDXS della superficie pulita	56
7.6	Metallografie del campione #1	57
7.7	#2: Vista delle due superfici di frattura	59
7.8	#2: Immagine al SEM della superficie laterale del pezzo	59
7.9	#2: Analisi EDXS della superficie di frattura.	60
7.10	#2: Analisi EDXS della superficie di frattura ai margini di una cricca	61
7.11	Metallografie del campione #2	62
7.12	#2: Immagine SEM della superficie di frattura pulita	63
7.13	#3: Resinato recuperato a Carloforte	64
7.14	#3: Analisi EDXS della superficie pulita	65
7.15	Campione #4	67
7.16	#4: Analisi EDXS della roccia	68
7.17	#4: Analisi della superficie della placchetta	69
7.18	Panoramica del campione #5	70
7.19	#5: Analisi della superficie della placchetta	71
7.20	#5: Analisi del materiale	72
7.21	Dettaglio del campione #6	73
7.22	#6: Una delle parti ottenute dopo la rottura lungo la cricca mostrata in figura 7.21 a pagina 73	74
7.23	Analisi della superficie fratturata del campione #6	75
7.24	Metallografie del campione #6	76
7.25	Campione #7	77
7.26	Panoramica del campione #7	78
7.27	#7: Analisi della superficie di frattura	79
7.28	Alcune cricche riscontrate sulla superficie del campione #7	80
7.29	Metallografie del campione #7	81
7.30	Vista dall'alto del campione #8	82
7.31	Diagramma di Schneider per acciai inossidabili austenitici normalizzati (da Cigada e Re [2])	83
7.32	Metallografie del campione #8	84
7.33	Analisi della superficie del campione #8	85
7.34	Campione #9	86
7.35	Cricche secondarie visibili sulla saldatura del fittone (campione #9)	87
7.36	#9: Analisi della superficie di frattura	88
7.37	Metallografie del campione #9	89
7.38	Campione #10	90
7.39	#10: Analisi della superficie di frattura in profondità	91
7.40	#10: Analisi della superficie di frattura in vicinanza della superficie esterna	92
7.41	Morfologia del danneggiamento del campione #10	93
7.42	Campione #11	94
7.43	Analisi della superficie di frattura del campione #11	95
7.44	Metallografie del campione #11 - focus sulla zona dell'accoppiamento vite-madrevite	96
7.45	Campione #12	97

7.46	Analisi della superficie di frattura del campione #12 in profondità . . .	98
7.47	Analisi della superficie di frattura del campione #12 vicino alla superficie . . .	99
7.48	Morfologia della frattura del campione #12	100
8.2	Confronto fra i prodotti di corrosione presenti sulla superficie esterna dei campioni n44 (set 3) e n32 (set 2)	104
8.3	Campione n35	105
8.4	Campione n6	106
8.5	Campione n19	107
8.6	Differenze fra le morfologie dei pit	108
8.7	Pit sul campione n45	109
8.8	Effetto del pre-attacco su inox 316L contaminato con la terza soluzione e mai dilavato	110
8.9	Campione n61	111
8.10	Evoluzione della morfologia dei pit all'aumentare del livello di aggres- sività ambientale	112
8.11	Campione n4	113
8.12	Superfici di due dei campioni contaminati con soluzioni sature	114
8.13	Campione in 304L contaminato con soluzione satura di CaCl_2	115
8.14	Campione in 316L contaminato con soluzione satura di MgCl_2	115
8.15	Superfici delle due placchette in 316L testate	116
8.16	Tabella riassuntiva dei risultati della fase 2	117
8.17	Campione n19	119
9.1	Prove potenziocicliche su 304L	124
9.2	Prove potenziocicliche su 316L	125
9.3	Confronto fra 304L (in blu) e 316L (in bordeaux) testati nella prima soluzione	126
9.4	Confronto fra 304L (in rosso) e 316L (in verde) in soluzione marina .	127
10.1	Resinato in Titanio	132

Elenco delle tabelle

5.1	Set 1: Sardegna	32
5.2	Set 2: Stati Uniti, Brasile, Cayman Brac	35
5.3	Set 3: Rep. Dominicana	39
6.1	Concentrazione di ioni Cl^- e pH delle tre soluzioni principali utilizzate	45
6.2	Concentrazione di ioni Cl^- e pH delle soluzioni sature considerate . .	46
9.1	Concentrazione molare di Cl^- e pH delle due soluzioni utilizzate per le prove potenziocicliche	122
9.2	Parametri utilizzati per l'ottenimento delle curve potenziocicliche . .	122
9.3	Risultati delle prove potenziocicliche	123
10.1	Composizione dell'acciaio UNS S31254	133
10.2	Composizione dell'acciaio AISI 904L	133
10.3	Composizione dell'acciaio UNS S32205	134

Sommario

Il presente lavoro si occupa della valutazione del meccanismo di rottura per Stress Corrosion Cracking (SCC) a temperatura ambiente che ha interessato negli ultimi anni le protezioni per l'arrampicata installate in zone a poca distanza dal mare. Il lavoro si articola in tre stadi:

Il primo, di carattere introduttivo e didattico, si occupa dell'esposizione di alcune competenze chiave nei campi dell'arrampicata e dello studio della corrosione, atte a comprendere le scelte operate ed i risultati ottenuti nelle fasi successive. Il secondo espone le fasi su cui si è articolata la campagna sperimentale. Il terzo, conclusivo, raccoglie i risultati ottenuti, propone un modello interpretativo degli stessi ed espone alcune possibili soluzioni al problema.

Abstract

This work studies the mechanism of ambient temperature chloride Stress Corrosion Cracking (SCC) that affects stainless steel products such as climbing anchors in areas with high chloride levels. The text is in three different sections:

The first part introduces the problem, providing general background about climbing, bolting and corrosion analysis to allow a more complete understanding of results and analysis of the following parts.

The second section concerns the experimental details, and is split into three sub-sections: first is the failure analysis of some failed anchors with SEM, EDXS and metallographic analysis; the second provides details of U-Bend testing that had the objective of evaluating the influence of some environmental parameters of the susceptibility of SCC of different materials, contaminated with different solutions and evaluated in various operative conditions; the third one provides potentiodynamic curves of some stainless steels typically used for the manufacture climbing anchors' production in solutions that simulate the environment where they are installed.

The last section is the conclusion, that summarizes the results, displays a possible interpretation model, and proposes solutions for the material selection process, considering the application's constraints and the many materials currently available.

Ringraziamenti

Un ringraziamento ad Alan Jarvis per il costante aiuto ed il supporto scientifico, tecnico e morale. Ad Angele Sjong, Tomas Prosek, Martin Brynes, Vittorio Boneschi e tutte le persone che mi hanno fornito materiale e consigli fondamentali per poter scrivere questo lavoro. Allo stesso modo, un grazie al Club Alpino Italiano nelle figure di Vittorio Bedogni, Giuliano Bressan e Corrado Pibiri. Un grazie speciale a Maurizio Oviglia, per la grande disponibilità, competenza e passione. Ed a Manuel Peder, per il supporto e l'aiuto fornito. Ringrazio in questa sede anche Petzl International, in particolare Eric Lascarelle e Bernard Bressoux per il supporto assicurato in tutte le fasi del lavoro.

Per finire un grazie di cuore a Luca Benedetti, senza il cui aiuto non sarei riuscito a dar vita a quest'opera.

Trento, Gennaio 2013

M. D.

Introduzione

Il presente lavoro nasce dalla scoperta di una problematica che coniuga tanto l'interesse scientifico quanto la passione personale. Per questo, si è tentato di dare all'opera una forma quanto più completa ed organica possibile, che permetta a chi la legga di trovare in un unico testo le basi per la comprensione del problema, la sua trattazione e le conclusioni ottenute, con una discussione critica delle stesse e alcune riflessioni su possibili soluzioni e sviluppi futuri. A questo proposito, la novità del problema studiato e la conseguente scarsità di informazioni su di esso reperibili hanno reso la scelta della strutturazione delle varie fasi del lavoro particolarmente complessa considerando il carattere e le tempistiche di un lavoro di tesi. Ciò nonostante si è cercato di dare atto ad un lavoro di ricerca completo e ben strutturato, operando però al contempo necessarie scelte sugli aspetti da esplorare. In quest'ottica, il lavoro si struttura in quattro parti, con fini differenti:

1. La prima, per dare al lettore le competenze necessarie alla comprensione di un problema che tratta di corrosione di elementi utilizzati in arrampicata
2. La seconda, che espone e motiva i setup sperimentali utilizzati
3. La terza, che valuta i risultati ottenuti, li commenta e propone alcune soluzioni
4. La quarta, che mette in relazione gli aspetti più significativi dei dati ottenuti e getta le basi per studi futuri

Al lettore salterà facilmente all'occhio come anche così, le possibilità di approfondimento siano molteplici. Questo testo tuttavia non vuole presentarsi come un lavoro di approfondimento su una tematica conosciuta, quanto presentare una serie di analisi e valutazioni di partenza su di una problematica di recente scoperta, atte a fornire alcune basi fondamentali per successivi studi.

Parte I

Contestualizzazione del
problema

Capitolo 1

Caratteristiche fondamentali dello Stress Corrosion Cracking

Il fenomeno della tensocorrosione è un fenomeno complesso che tuttavia presenta casi riconosciuti sin dalla fine del diciannovesimo secolo. E' infatti in questi anni che si manifesta come la particolare combinazione di materiali ed ambienti possa portare, in presenza di sforzi di trazione, a fessurazioni e rotture. In particolare, svariate tipologie di metalli in condizioni molto differenti risultano essere accomunate da questo tipo di problema. Nello specifico, sono interessati da questo tipo di problemi svariate leghe di comune utilizzo: dagli acciai al carbonio agli inossidabili austenitici, passando per leghe a base nichel, rame, alluminio e titanio. Gli ambienti in cui si presentano casi di tensocorrosione sono altrettanto disparati, e comprendono soluzioni caustiche, a base di cloruri, contenenti ammoniaca o politionati e tiosolfati. Si noti, comunque, che il danneggiamento dovuto all'effetto sinergico di componenti ambientali e meccaniche non critiche è comune anche ad altri tipi di materiali (quali ad esempio i polimeri). La natura stessa di questo problema (che vede il combinarsi di caratteristiche spesso innocue se prese singolarmente), complessa e influenzata da molti parametri, è la spiegazione del perché, nonostante la tensocorrosione riguardi un vasto numero di casi, gli studi (e le competenze) su di essa siano ancora oggi incompleti. Aldilà della relativa "giovinezza" dello studio e della prevenzione dalla corrosione rispetto ad altri campi dell'ingegneria dei materiali, è proprio nella quantità di parametri concorrenti che si trova il motivo della complessità di analisi di questo argomento: è infatti importante notare come le combinazioni fra materiale e ambiente possano dare effetti diametralmente opposti a seconda dei casi. Ad esempio, mentre gli acciai inossidabili austenitici ad alta temperatura presentano SCC per concentrazioni di cloruri estremamente basse (nell'ordine delle ppm), quelli al carbonio danno –nelle medesime condizioni– sole tracce di corrosione generalizzata, senza nessun segno di tensocorrosione. A questo si aggiunge (considerando la componente meccanica) come sia sufficiente l'instaurarsi di condizioni favorevoli allo Stress Corrosion Cracking anche solo a livello locale. Ecco perciò che livelli tensionali macroscopicamente molto blandi possano tradursi, in presenza di difetti, in locali elevate tensioni sufficienti a causare l'innesco del processo. Allo stesso modo, locali variazioni composizionali (dovute a disomogeneità fisiche o chimiche) possono operare nella stessa direzione, rendendo difficile la comprensione del danneggiamento

in atto nel caso vengano considerati solamente parametri macroscopici.

A questo si aggiungono i lunghi tempi di sviluppo del fenomeno (che possono andare da alcune ore a molti anni) che complicano ulteriormente la situazione e rendono il suo studio spesso laborioso e complesso. Vi sono tuttavia alcuni punti comuni a tutti i casi di SCC, che ne giustificano (come detto) la trattazione sotto un'unica tipologia di danneggiamento. Di seguito vengono presentati i più significativi.

Oltre alla già citata combinazione di sforzi di trazione ed ambiente aggressivo (che sono comunque fra i fattori fondamentali per l'instaurarsi del danneggiamento), si riscontrano morfologie di frattura tipiche della frattura fragile (benché il materiale mantenga, macroscopicamente, gli originari livelli di duttilità) di tipo trans o intergranulare (ramificate o non), assenza di quantità apprezzabili di prodotti di corrosione nonché direzione di propagazione sostanzialmente perpendicolare a quella degli sforzi di trazione. Questi elementi si combinano sempre a valori dei parametri ambientali (quali potenziale elettrico, temperatura, umidità, presenza di cicli termomeccanici...) ben determinati, al di fuori dei quali il fenomeno smette di presentarsi.

A questo si aggiunge come alcune caratteristiche presentino un trend di influenza sostanzialmente costante. In particolare, le alte temperature tendono a favorire l'attacco e di conseguenza risultano essere più pericolose. A questo si aggiunge una relazione di proporzionalità diretta fra la resistenza meccanica del materiale (intrinseca o aumentata attraverso modifiche meccaniche, termiche o chimiche) ed il rischio di SCC, che rende il tipo di attacco particolarmente critico nei casi di elevati sforzi in gioco.

Qualsiasi siano le condizioni che portano al verificarsi del fenomeno, si ha sempre un'evoluzione attraverso tre stadi (figura 1.1 nella pagina successiva):

1. Una fase di innesco, in cui si instaurano le condizioni per il verificarsi dell'attacco.
2. Una fase di sviluppo definita *subcritica*, per distinguerla da quella di avanzamento incontrollato che si ha nel caso di frattura per schianto
3. Infine, la fase finale di rottura

La prima fase è quella critica da un punto vista preventivo: è infatti durante questa fase che è necessario agire se si vuole evitare l'instaurarsi del fenomeno. A questo proposito, le tempistiche -come detto- variano notevolmente in funzione delle condizioni locali, del materiale in esame, dell'ambiente e dell'eventuale effetto di agenti esterni (come possono essere cicli termici, attacchi corrosivi di altro tipo, ecc.). Notevole influenza hanno difetti e discontinuità superficiali ed interne, che favoriscono tanto la componente meccanica (come i fattori di intensificazione degli sforzi) quanto quella ambientale.

La seconda fase è quella di sviluppo della cricca. Morfologie e caratteristiche variano fortemente in funzione del caso considerato, ma in generale si raggiungono velocità di avanzamento comprese fra 10^{-6} e 10^{-11} m/s. Si noti come questi valori siano notevolmente al di sotto di quelli caratteristici di rotture catastrofiche tipiche dei casi puramente meccanici, e giustifichino così la parola *subcritico* usata in precedenza. Il processo procede così fino al raggiungimento di un difetto di dimensione sufficiente

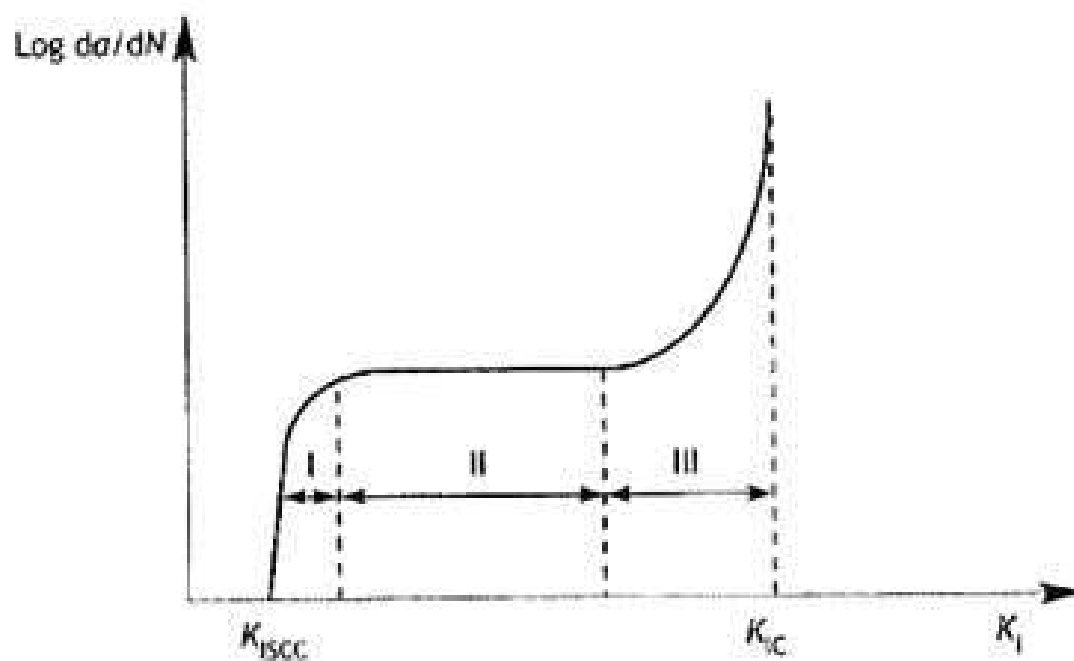


Figura 1.1: Andamento del fattore di concentrazione degli sforzi durante SCC. Si noti come nella seconda fase la velocità di avanzamento sia indipendente da K , segno che in questo frangente l'attacco è controllato dalla componente corrosiva (da [10])

a causare la terza fase (rottura), secondo il modello classico descritto dalla meccanica della frattura.

Ispirandosi a quest'ultima si può inoltre definire un parametro importante per la classificazione delle condizioni di sviluppo della tensocorrosione, denominato K_{SCC} . Per la comprensione di quest'ultimo è tuttavia in primo luogo necessario ricordare alcuni elementi essenziali della meccanica della frattura: Nel caso di fratture fragili (o che possono essere approssimate a tali) è possibile definire la condizione di frattura come il valore di soglia di un parametro che consideri tanto la tensione applicata quanto l'effetto della geometria e la presenza di difetti (considerati, per motivi cautelativi, sempre presenti). A livello analitico, questa variabile (definita K , *fattore di intensificazione degli sforzi*) viene rappresentata, nel caso di modo di carico I (apertura), secondo la formula

$$K_I = \beta \sigma \sqrt{\pi a} \quad (1.1)$$

Dove β è un parametro legato alla geometria del sistema, σ è lo sforzo nominale applicato e a la semi-dimensione del difetto presente. Quando il valore assunto da K_I supera un valore critico di soglia K_{IC} (caratteristico del materiale), si ha la frattura. In altre parole, la condizione di frattura può essere facilmente espressa attraverso la formula (1.2).

$$K_I \geq K_{IC} \quad (1.2)$$

Allo stesso modo, è possibile definire un valore di K_I oltre il quale la tensione sia sufficiente ad innescare la tensocorrosione. Esso è un valore inferiore a quello appena descritto, essendo le condizioni necessarie alla nucleazione di cricche da SCC meno severe di quelle necessarie a causare fratture per cedimento. Vien da sé quindi che per valori di K_I intermedi (cioè al verificarsi di $K_{ISCC} < K_I < K_{IC}$) le condizioni siano, da un punto di vista meccanico, sufficienti all'innescare della tensocorrosione ma non abbastanza critiche da causare la frattura di schianto. Si ha così l'innescare dell'attacco meccanico-ambientale.

Si noti che così come K_{IC} è un parametro intrinseco del materiale (legato alla sua duttilità), lo è allo stesso modo K_{ISCC} - anche se solo per una determinata combinazione materiale-ambiente. Le condizioni a cui si ha l'innescare dell'attacco sono infatti fortemente influenzate dalla capacità del materiale di contrastare la propagazione delle cricche e di resistere all'attacco meccanico-corrosivo, proprietà che fortemente influenzano la resistenza del materiale a SCC. Si ha così un elemento di confronto diretto fra materiali, analitico e misurabile seppure la sua valutazione e verifica richiedano notevoli risorse ed estese campagne sperimentali.

Oltre a questo va considerato il fatto che la tensione non è l'unico parametro meccanico importante nella valutazione della suscettibilità a tensocorrosione. Risale agli anni '70 infatti la scoperta di come anche la velocità di deformazione sia parametro essenziale per l'instaurarsi del fenomeno, a patto di valori compresi in stretti intervalli e funzione delle caratteristiche definite precedentemente, ma comunque normalmente compresi fra 10 e 10^{-4} s^{-1} . La valutazione di questi intervalli può essere effettuata in maniera precisa tramite il metodo sviluppato da Parkins, che prevede l'organizzazione di set di prove sperimentali con differenti valori di velocità di deformazione, che viene mantenuta costante durante tutta la prova. Altro parametro critico per lo

sviluppo della tensocorrosione è il potenziale elettrico. E' infatti necessario notare come la componente corrosiva dell'attacco debba essere tale per cui sia impossibile la ripassivazione dell'apice della cricca ma, contemporaneamente, sia invece permessa sulle pareti dell'intaglio. Queste caratteristiche si hanno generalmente negli intervalli di potenziale tipici delle transizioni attivo-passivo e passivo-transpassivo, dove le condizioni sono fortemente instabili e perciò localmente molto differenti.

Una parziale passività è, per riassumere, caratteristica fondamentale perché si verifichino casi di SCC. Questo elemento giustifica fra il resto anche molti concetti a prima vista sorprendenti, come la capacità delle leghe di Mg di sviluppare tensocorrosione in presenza di miscele di cromati (passivanti) e cloruri (depassivanti), caratteristica assente però in presenza di una sola di queste specie. A questo si può aggiungere il fatto che mentre materiali che presentano *alta* resistenza alla corrosione sviluppano cricche dovute a SCC in presenza di ambienti *molto aggressivi*, materiali con *modesti* valori di questo parametro (come gli acciai al carbonio) possono incorrere nello stesso problema solo in presenza di *sostanze passivanti* (come carbonati, nitrati o idrossidi). Per concludere, un ruolo fondamentale è svolto dalla temperatura: favorendo i fenomeni cinetici, un suo aumento stimola (sia attraverso un aumento della velocità di attacco che attraverso una diminuzione delle condizioni minime di aggressività ambientale necessarie ¹) l'attacco tensocorrosivo in tutti i casi. Viceversa, una sua diminuzione sotto ad una soglia critica (caratteristica della coppia materiale-ambiente analizzata) rende impossibile lo sviluppo di questo danneggiamento. Va comunque notato come un eccessivo valore di questo parametro, ed il conseguente aumento dell'aggressività del sistema, possa causare un importante attacco corrosivo generalizzato. In questo caso le cricche verrebbero cancellate dal fronte corrosivo, e la tensocorrosione non si svilupperebbe.

¹Intese come concentrazioni minime delle specie responsabili del fenomeno

Capitolo 2

Lo stato dell'arte

2.1 I concetti classici

Il problema della tensocorrosione è un fenomeno corrosivo noto da molti anni. Benché il preciso meccanismo di sviluppo (in particolar modo quello riguardante i primi stadi di innesco) resti ancora oggi poco chiaro, le caratteristiche di questa tipologia di corrosione che interessa materiali passivi di vario tipo (fra i principali acciai inox, leghe di rame e di alluminio) sono conosciute e largamente accettate. In particolare, focalizzandosi sulle caratteristiche del fenomeno nel caso di acciai inossidabili con microstruttura austenitica, la letteratura classica indica valori di temperatura minimi per il verificarsi del fenomeno fra i 50°C e i 60°C, escludendo così la possibilità di SCC a temperatura ambiente. Questo concetto ha trovato tuttavia triste smentita nel 1985, quando ad Uster (Svizzera) il cedimento di alcune barre di acciaio inox 304 ha causato il crollo del tetto in cemento di una piscina pubblica, provocando la morte di tredici persone. Al conseguente ed ovvio shock per l'accaduto sono seguiti svariati ed approfonditi studi sulle cause della catastrofe. I vari risultati ottenuti si sono dimostrati concordi nel sostenere una rottura per SCC transgranulare (TGSCC), ma rispetto alle cause alla base del fenomeno non si è creato un fronte altrettanto unanime. Fra le varie ipotesi, Oldfield propone un primo modello che imputa il cedimento alle alte concentrazioni di prodotti a base cloro (principalmente cloroammine) rilevate nell'aria al di sopra della piscina, originate da reazioni fra fluidi corporei e cloro. Secondo questa teoria queste sostanze, altamente volatili ed instabili, si dissociano in HCl per poi depositarsi sugli elementi del soffitto, producendo elevate concentrazioni di ioni cloro Cl^- . È proprio nell'alta concentrazioni di questi ioni (riscontrati insieme ad altri elementi quali Zn, Al e Ca) che viene postulato trovarsi la causa della rottura delle barre di sostegno. La teoria ha trovato conferme nel fatto che elementi del medesimo materiale ma posti al di sotto del livello dell'acqua della piscina non presentassero alcun segno di tensocorrosione.

Un secondo meccanismo di rottura proposto è quello basato sugli studi eseguiti da Shoji rispetto alle condizioni favorevoli a SCC per acciai inox 304 e 316 a temperatura ambiente, i quali testimoniano come i due tipi di inox austenitici di cui sopra possano essere soggetti a SCC in presenza di sforzi di trazione. Nello specifico, campioni U-Bend (costruiti secondo la norma ASTM D1141) contaminati con gocce di tre soluzioni acquose sature di sali a base cloro (MgCl_2 , CaCl_2 e ZnCl_2) e posti ad una temperatura di 25°C vanno incontro a SCC se posti in particolari e specifici

range di umidità relativa (da qui in poi, *Relative Humidity* RH), corrispondenti a quelli di equilibrio con la soluzione considerata (in inglese, *deliquescence point*). Il lavoro sottolinea inoltre come gli intervalli di RH per cui si verifica il fenomeno siano ristretti e localizzati a livelli piuttosto bassi (figura 2.1 a pagina 14). Si noti infatti come umidità superiori a quelle calcolate riducano la concentrazione di ioni cloro, i quali perdono così l'aggressività necessaria a dar luogo al fenomeno, mentre valori inferiori causano la precipitazione dei sali, comportando alla stessa situazione descritta sopra.

2.2 Gli sviluppi recenti

2.2.1 Introduzione

Un successivo passo avanti nella scoperta dei meccanismi della SCC trova purtroppo nuovamente fondamento in un incidente, questa volta nel campo dell'arrampicata¹. Nel 2006, in Thailandia, una guida alpina francese che stava arrampicando con un cliente in una palestra di roccia rimane ferita in seguito ad una caduta causata dalla rottura di un ancoraggio. Per una piena comprensione delle fasi seguenti, è necessaria una breve spiegazione della natura di questi elementi.

La progressione verso l'alto degli scalatori nelle palestre di roccia è assicurata con elementi metallici detti *spit*. Questi ancoraggi sono composti da un tassello ad espansione che viene installato in un foro appositamente ricavato nella roccia, a cui viene collegato un secondo elemento detto *placchetta* attraverso un vite. Questo elemento (a cui si aggancerà l'arrampicatore) è composto da una lamiera forgiata piegata ad "L" su cui vengono ricavati due fori: il primo (di dimensioni comprese fra gli 8 mm ed i 12 mm) per il passaggio della vite, il secondo per l'assicurazione dell'arrampicatore. Tutti gli elementi sono generalmente in acciaio inossidabile tipo 304L o 316L, in rari casi in acciaio zincato (alternativa utilizzata in passato). L'incidente (avvenuto a causa di un elemento in 316L) porta ad una serie di analisi e ricerche scientifiche riguardo al comportamento degli acciai inossidabili austenitici in ambiente marino, atte a chiarire non solo le dinamiche dell'accaduto ma anche le cause responsabili dell'imprevista rottura. Le ricerche portano presto alla luce altri casi di rotture di ancoraggi del medesimo tipo in svariate zone tropicali. Fra tutti i luoghi interessati, Thailandia e Cayman Brac sono quelli che presentano la maggior parte dei cedimenti.

¹Ad onor del vero va detto che il problema della tensocorrosione entra in contatto con il mondo dell'arrampicata già nel 1962, quando il produttore di protezioni Ed Leeper si vede costretto ad iniziare una campagna di ritiro materiale che coinvolgerà circa 95.000 pezzi in acciaio inox prodotti fra gli anni '60 e '90 a causa di rotture per SCC. Benché nessuna failure analysis venga effettuata su questi pezzi, la morfologia del danneggiamento (tipica della SCC) non lascia spazio a dubbi. Lo stesso problema viene condiviso, anche se in maniera minore da altri produttori.

A livello istituzionale, la Safety Commission dell' UIAA (la commissione deputata a deliberare in tema di norme all'interno dell'unione delle associazioni alpinistiche internazionali) viene ufficialmente informata del problema nel 2000, attraverso un articolo del membro della commissione stessa Helmut Microys [6]

2.2.2 Le analisi

Da un punto di vista scientifico vengono realizzati una serie di studi per comprendere i meccanismi a cui sono andati incontro i manufatti rotti di cui si è potuto reperire i resti. In particolare, nel 2008 Sjong e Eiselstein realizzano analisi metallurgiche e metallografiche su un ancoraggio in acciaio inox 316L installato per dieci anni a circa 15 m dal mare, andato incontro a rottura [14]. Nello specifico, il campione viene sottoposto a XPS, EDS, SEM, nonché ad analisi metallografiche classiche. Il risultato è la conferma che la rottura è stata causata da TGSCC, come dimostrato dalla presenza di molteplici cricche ramificate, cammino principalmente transgranulare, presenza di cloro nelle fessurazioni, generale assenza di corrosione generalizzata nonché di deformazione plastica sulle superfici di frattura, così come di linee di spiaggia o striature, tipiche di rotture per fatica. La morfologia della rottura esclude inoltre casi di sensibilizzazione, dettaglio importante e caratteristico in quanto, nelle condizioni descritte precedentemente, acciai della serie 300 si sono dimostrati resistenti a SCC in atmosfera marina a temperatura ambiente, a meno di deformazioni del 90% del limite elastico ed esposizioni di 452 giorni. Inoltre, campioni di varie tipologie di inox austenitici esposti per 26 anni in vicinanza del mare (a Kure Beach, NC) non presentano segni di SCC. Il caso analizzato si trova quindi in netto contrasto con la letteratura disponibile, la quale indica la necessità di avere almeno un parametro fra stress e temperatura con valori decisamente maggiori di quelli a cui era stato sottoposto il reperto in esame. Dal punto di vista degli stress, la possibilità di SCC per l'ancoraggio in esame è confermata da letteratura già di fine '800, indicante gli stress residui come sufficienti per innescare la tensocorrosione. Analisi di durezza del reperto confermano la loro presenza (causata dal processo di produzione) attraverso valori di durezza di 350 HV, ben maggiori dei valori di 230 HV normalmente rilevati per inox 316L e corrispondenti ad una lavorazione a freddo di circa il 50%. A questo si aggiunge quanto studiato da Mayuzumi [5], che attraverso analisi di inox 304/304L rileva come la tensione di soglia per causare SCC in campioni U-Bend esposti in aria a 30°C e RH del 35% e contaminati con gocce di acqua marina sintetica sia pari alla metà del valore di snervamento² per metalli in soluzione solida, soglia che scende a meno di un quarto del valore di cui sopra per l'acciaio inox come AISI 304 sensibilizzato. Ciò nonostante, le condizioni a cui era sottoposto l'ancoraggio non avrebbero dovuto portare a TGSCC: nonostante vi siano svariati casi di tensocorrosione transgranulare di acciai inox conosciuti, il caso in esame presentava differenze rispetto a tutti questi ultimi: Non era infatti sensibilizzato né presentava segni di corrosione intergranulare, non era contaminato da Fe, non era prodotto in inox risolforato AISI 303 e non poteva essere stato soggetto a SCC causata da corrosione interstiziale, avendo la rottura avuto origine in una zona lontana dalla superficie rocciosa e libera da interstizi di qualsiasi tipo. Va tuttavia sottolineato come, in contrapposizione, il caso presentasse anche alcuni punti in comune con altre rotture note. In particolare, con studi che testimoniavano lo svilupparsi di TGSCC in campioni di acciaio inox 304 immersi in soluzione satura di $MgCl_2$, estratti e lasciati ad asciugare in condizioni di RH controllata e temperatura di 30°C.

Gli stessi comprovavano anche come cambiando il sale in NaCl, la tensocorrosione

²Calcolato come il valore di tensione che lascia una deformazione permanente pari allo 0,2%

non si iniziasse. L'inefficacia del NaCl come sostanza causante l'SCC viene altresì verificata da prove su tubature in inox 302: queste infatti risultano fessurarsi se poste ad una temperatura di 40°C per 5200 ore (217 giorni) dopo contaminazione con ZnCl_2 , ma non danno segno di SCC sostituendo il cloruro di zinco con quello di sodio.

2.2.3 Considerazioni: La roccia

Alla luce di quanto sopra (nonché della pubblicazione di Shoji citata in precedenza [13]) emerge in maniera chiara come la rottura di manufatti in inox 304/316 per SCC non sia possibile, per valori di umidità e temperatura comparabili con quelli riscontrabili in zone marine, in presenza di NaCl come unico contaminante. E' altresì evidente invece l'importante ruolo di altri cloruri, quali quelli di Zn, Ca, Mg, che possono invece portare, se presenti in forma di soluzioni sature, a TGSCC. Questo concetto assume grande importanza se visto alla luce dell'applicazione del manufatto in esame: Come facilmente intuibile, gli ancoraggi per l'arrampicata sono elementi installati su pareti rocciose. Ma queste strutture naturali presentano roccia (e di conseguenza composizione chimica) fortemente variabile a seconda della posizione geografica. Nell caso analizzato, così come per la grande maggioranza dei casi (tranne alcune eccezioni, come zone costituite da basalto o granito), il minerale su cui l'ancoraggio era fissato era calcare, in particolare *tower karst* tipico delle zone di Railey Beach. Questo sottotipo del calcare comune, caratteristico della zona, si presenta nella forma di strutture rocciose di altezza compresa fra i 30 e 300 metri e con pareti verticali o strapiombanti. Si differenzia dal calcare diffuso globalmente per l'effetto del dilavamento degli agenti atmosferici, che con il passare degli anni ne hanno eroso la struttura provocando la formazione di complessi rocciosi ricchi di grotte, insenature e stalattiti. Questo effetto è accentuato dagli alti livelli di CO_2 nelle acque presenti nel terreno causati dall'abbondanza di microorganismi e vegetazione tipici delle zone tropicali, che comportano un'acidificazione del suolo (attraverso la formazione di acido carbonico – H_2CO_3). Benché la composizione chimica del calcare vari notevolmente non solo in funzione della località ma anche della particolare posizione sulla parete rocciosa, alcune caratteristiche possono ragionevolmente essere considerate costanti. In particolare, la presenza nel minerale di composti quali il carbonato di calcio – CaCO_3 e di magnesio – MgCO_3 . L'effetto erosivo porta quindi ad un arricchimento dell'acqua in prodotti contenenti questi due elementi, che vanno successivamente a formare soluzioni a concentrazione via via più elevata a causa dell'irradiazione solare che causa l'evaporazione dell'acqua (particolarmente rapida in zone tropicali). Considerando la presenza nella soluzione così originata di ioni cloruro Cl^- provenienti dallo spray marino, si ha così con una situazione simile a quella di cloruri degli stessi elementi disciolti in soluzione acquosa descritta nel lavoro di Oldfield [8].

2.2.4 L'effetto dei sali

Benché questo meccanismo (supposto nel lavoro di Sjong e Eiselstein [14]) non sia stato ancora confermato da ulteriori studi, è ragionevole supporre che possa essere considerato come una valida spiegazione al caso di rottura analizzato in assenza di altre teorie concorrenti. La motivazione per cui la presenza di elementi quali Mg e Ca

possa essere determinante ai fini dell' innesco di TGSCC a temperatura ambiente trova invece spiegazione nel lavoro di Prosek e altri [12]. Va preventivamente sottolineato come il lavoro citato non tratti specificatamente il caso di rottura in esame, ma solamente il generico effetto di depositi a base cloro sulla formazione di SCC a bassa temperatura. Variabili quali pH, dilavamento del materiale e variazione dei parametri in esame (potenzialmente importanti nel caso dell'analisi dei meccanismi a cui sono soggetti ancoraggi per l'arrampicata) non sono perciò considerate. I concetti elaborati in questo lavoro sono perciò più interessanti indicatori che specifiche risposte rispetto al caso in esame.

I risultati della campagna sperimentale sono presentati nella tabella 2.3 a pagina 16. Lo studio prende in esame vari tipi di acciai inossidabili e seguendo l'iter operativo introdotto da Shoji e Onoka [13] - accettato a livello mondiale per questo tipo di studi - la zona delle fibre tese dei campioni viene contaminata con sei gocce di soluzione salina satura disposte secondo figura 2.2 nella pagina seguente, per un totale di 66 ± 2 ml di soluzione depositi su una superficie di circa 90 mm^2 .

La procedura viene eseguita con tre tipologie di sali (NaCl , MgCl_2 e CaCl_2). I campioni vengono successivamente posti in varie atmosfere caratterizzate da valori di RH e temperatura differenti, per un tempo di 10 settimane. Per permettere valutazioni dei tempi del fenomeno, alcuni campioni vengono analizzati dopo 4 e 22 settimane.

Dei molteplici risultati ricavabili dalla tabella di cui sopra, alcuni presentano particolare interesse nell'ottica del cedimento avvenuto in Thailandia. In particolare, risulta interessante notare la presenza di SCC nel caso di inox 304 esposto sia all'effetto del sale di magnesio che di calcio per tutte le temperature superiori ai 20°C (esclusi) e umidità fra il 30% e il 50%. Il cloruro di sodio, come supposto in precedenza, risulta invece innocuo in tutte le condizioni. Nel caso del 316L, le osservazioni sono simili; a livello di morfologia tuttavia, le cricche si presentano meno estese e più fini. Inoltre, il materiale non presenta SCC per i casi ($^\circ\text{C} \setminus \text{RH}$) $40 \setminus 50$. Per valori di $40 \setminus 30$ e $30 \setminus 30$ solamente il CaCl_2 causa cricatura, dimostrando quindi una (seppur limitata) migliore resistenza a SCC rispetto al caso precedente.

In tutti i casi, il cammino rilevato è chiaramente ramificato e transgranulare, tipico della tensocorrosione di acciai inossidabili in presenza di cloruri. Sotto il profilo dei tempi di esposizione non si rivelano differenze sostanziali fra i campioni posti in uguali condizioni ma osservati dopo 4, 10 o 22 settimane (tranne che per la profondità delle cricche rilevate), indice che il fenomeno si innesca rapidamente, probabilmente già nei primi giorni di test. La teoria è supportata dai campioni sottoposti a 50°C , che presentano cricatura già dopo 7 giorni. Dal punto di vista della temperatura, si conferma il grande peso dato in letteratura: Nel caso del 316L con MgCl_2 , l'SCC si sviluppa solo per il caso a 50°C e non per temperature inferiori, mentre con CaCl_2 si hanno cricature anche per i casi a 40°C e 30°C . Nel caso del 304, entrambi i sali portano a tensocorrosione per 30°C , 40°C e 50°C . In nessun caso comunque si ha lo sviluppo di TGSCC alla temperatura di 20°C . Dal punto di vista dell' RH, i dati portano invece a supporre che valori bassi siano più critici (a conferma delle considerazioni del lavoro di Shoji citate in precedenza [13]): per entrambi gli inox austenitici di cui sopra, l'SCC si sviluppa a 40°C per RH pari a 30% e 50%; nel caso a 30°C , solo umidità relative del 30% ne causano l'innesco, mentre umidità del 50% portano a pitting. In nessun caso, fra quelli considerati da Prosek, si ha SCC per

Chloride	Saturated concentration, wt. % as Cl	Equilibrium RH of saturated Cl solutions (%)
Sodium chloride (NaCl)	16	75
Magnesium chloride (MgCl ₂)	27	33
Calcium chloride (CaCl ₂)	29	31
Zinc chloride (ZnCl ₂)	42	10

Figura 2.1: Percentuali di equilibrio e relative concentrazioni di ioni Cl⁻ (da [13])



Figura 2.2: Distribuzione delle gocce sui campioni (da [12])

valori di RH del 70%.

Infine, l'aggressività dei sali (considerando i dati sopra riportati) può essere così ordinata:



La classificazione ottenuta si ha considerando quanto detto in precedenza per l' NaCl e gli effetti degli altri due sali a parità di condizioni (il numero di pit e la dimensione delle cricche sono, inoltre, maggiori nel caso del cloruro di calcio che in quello di magnesio). La scala trova conferma negli studi di Oshikawa et al., che propongono la medesima ordinazione in seguito allo studio di SCC e pitting in inox 304 in presenza di differenti cloruri e per valori di RH compresi fra 33% e 75% [9]. Un'importante considerazione può essere fatta rispetto alla risposta delle quattro zone laterali (prima e terza colonna nella disposizione delle gocce di soluzione), soggette per costruzione stessa dei campioni a stress di trazione minori rispetto alle due centrali. Per condizioni di temperatura e RH intermedie si ha in queste zone lo sviluppo di pitting, mentre in quelle centrali si ha invece SCC, testimoniando come lo sforzo di trazione non sia sufficiente ad originare la tensocorrosione. Va inoltre notato come spesso le cricche si sviluppino sul fondo di pit in condizioni poco o mediamente aggressive, segno che l'effetto di intensificazione degli sforzi che si sviluppa al loro interno è fattore determinante per l'innescò della cricatura in condizioni non estreme o per materiali maggiormente resistenti (si veda la figura 2.4 nella pagina successiva).

2.2.5 Temperatura, RH e loro effetto

Supponendo una diretta correlazione fra l'innescò della tensocorrosione e l'attività degli ioni Cl^- , viene inoltre analizzata la correlazione fra i parametri sperimentali (temperatura e RH) e la concentrazione di questi ioni (assunta in questo caso equivalente all'attività). Il risultato è riportato nelle figure 2.5 a pagina 17 e 2.6 a pagina 17, che rappresentano rispettivamente le relazioni fra questi tre parametri e (collegando i risultati ottenuti a quelli della campagna sperimentale) le configurazioni critiche per l'innescò della TGSCC nelle condizioni in esame. Si noti come a parità di RH il cloruro di calcio dia valori di concentrazione maggiori del cloruro di magnesio, a riprova della maggiore aggressività del primo postulata in precedenza.

Ai fini di questo lavoro risulta importante un'ultima considerazione: osservando i risultati precedenti si può notare una correlazione fra la resistenza a pitting e SCC ed il valore del PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) dei materiali testati, parametro calcolato secondo la seguente formula empirica valida per acciai inox austenitici:

$$PREN = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N \quad (2.1)$$

Corrosion Degradation of U-Bend Specimens Exposed with Chloride Deposits to Humid Air

Exposure Conditions				Stainless Steel Grade (UNS)							
Salt	T (°C)	RH	Exposure (weeks)	304	316L	904L	S31254	S32101	2304	2205	2507
MgCl ₂	50	-30	4	SCC 6	SCC 6	PIT	PIT	PIT	PIT	PIT	PIT
CaCl ₂	50	-15	4	SCC 3	SCC 2	//ET//	//ET//	PIT	//ET//	//ET//	//ET//
MgCl ₂	50	-30	22	SCC 6	SCC 6	PIT	PIT	PIT	//ET//	PIT	PIT
CaCl ₂	50	-15	22	SCC 5	SCC 4	PIT	PIT	PIT	PIT	PIT	PIT
MgCl ₂	40	30	4	SCC 2	PIT	NO	NO	PIT	//ET//	//ET//	PIT +
CaCl ₂	40	30	4	SCC 6	SCC 6	PIT	PIT	PIT	//ET//	//ET//	PIT +
MgCl ₂	40	30	10	SCC 2	PIT	PIT	NO	//ET//	//ET//	//ET//	NO
CaCl ₂	40	30	10	SCC 6	SCC 6	PIT	PIT	//ET//	//ET//	//ET//	PIT +
NaCl	40	30	10	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
MgCl ₂	40	50	10	SCC 5	PIT	PIT	PIT	//ET//	PIT +	PIT	//ET//
CaCl ₂	40	50	10	SCC 4	PIT	PIT	PIT	//ET//	PIT +	PIT	//ET//
NaCl	40	50	10	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
MgCl ₂	40	70	10	//ET//	NO	NO	NO	//ET//	NO	NO	NO
CaCl ₂	40	70	10	//ET//	NO	NO	NO	//ET//	NO	NO	NO
NaCl	40	70	10	NO	NO	x	NO	NO	x	NO	NO
MgCl ₂	30	30	10	SCC 2	PIT	x	PIT	//ET//	x	//ET//	//ET//
CaCl ₂	30	30	10	SCC 6	SCC 6	x	PIT	//ET//	x	PIT	//ET//
MgCl ₂	30	50	10	PIT	NO	x	NO	PIT	x	PIT	//ET//
CaCl ₂	30	50	10	PIT	PIT	x	//ET//	PIT +	x	PIT	//ET//
MgCl ₂	30	70	10	//ET//	NO	x	NO	NO	x	NO	NO
CaCl ₂	30	70	10	//ET//	NO	x	NO	//ET//	x	NO	NO
MgCl ₂	20	30	10	PIT	PIT	x	PIT	//ET//	x	PIT	PIT
CaCl ₂	20	30	10	PIT	PIT	x	PIT	//ET//	x	PIT	PIT
MgCl ₂	20	50	10	PIT	PIT	x	NO	PIT +	x	//ET//	//ET//
CaCl ₂	20	50	10	PIT	PIT	x	NO	PIT +	x	//ET//	//ET//

SCC #: stress corrosion cracks found in a given number of six contaminated zones
PIT: pitting
ET: surface etching
NO: no corrosion
x: not tested
+: tiny cracks

Figura 2.3: Tabella riassuntiva dei risultati dello studio di Prosek (da [12])

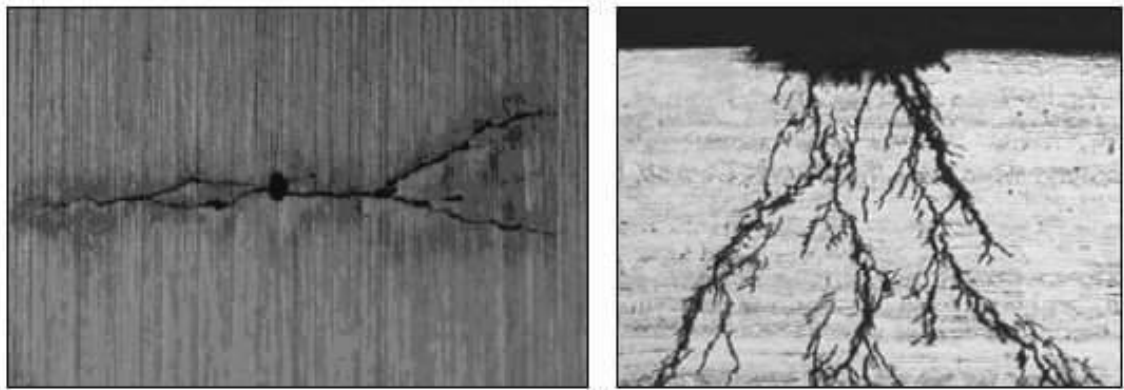


Figura 2.4: Pit e cricche da SCC sviluppati su inox 316L esposto a 50°C e 30% RH per 22 settimane (da [12])

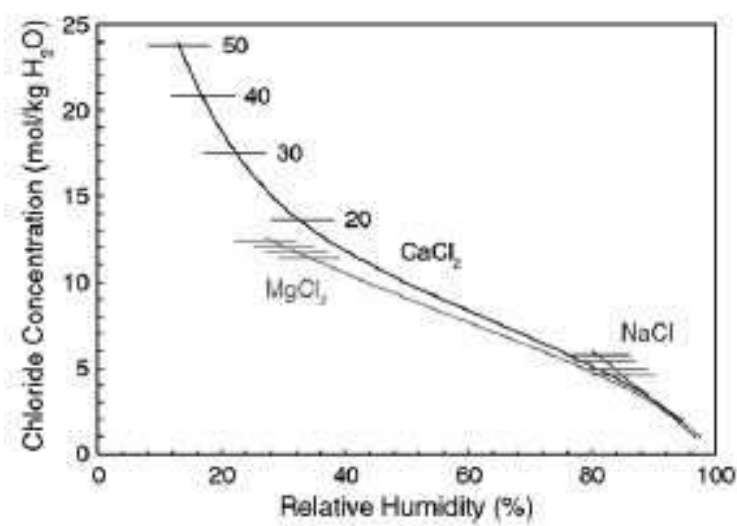


Figura 2.5: Relazione fra concentrazione Cl⁻, RH e temperatura. Le linee orizzontali rappresentano i limiti di solubilità alla temperatura indicata (da [12])

Salt Deposits	304			316L		
	20°C	30°C	40°C	20°C	30°C	40°C
MgCl ₂	—	27 to 44	25 to 67	—	—	—
CaCl ₂	—	17 to 49	12 to 69	—	17 to 40	12 to 39
Chloride concentration (mol Cl ⁻ /kg H ₂ O)	>14	>10	>7	>14	>12	>12

—: No danger of SCC

Figura 2.6: Tabella riassuntiva delle condizioni critiche proposte da Prosek (da [12])

Capitolo 3

Materiali per l'arrampicata

Per una migliore fruizione delle prossime fasi si trattano in questo capitolo alcuni concetti fondamentali riguardanti l'attrezzatura e le procedure utilizzate nella pratica dell'arrampicata su roccia. Questo in maniera da chiarire non solo le funzioni dei vari elementi esposti, ma anche da giustificare alcune considerazioni riguardanti sforzi e deformazioni fatte più avanti.

3.1 Tecniche di base dell'arrampicata

L'attività dell'arrampicata su roccia su pareti attrezzate prevede la risalita di pareti rocciose da parte di almeno due scalatori. Per effettuare questa operazione, questi si avvalgono di una serie di strumenti:

1. Una imbracatura per ogni arrampicatore
2. Una corda
3. Un freno od un bloccante
4. Alcuni rinvii¹
5. Scarpette d'arrampicata, casco, eventuali materiali accessori

Mentre alcuni degli attrezzi presentati sono conosciuti anche al di fuori del mondo alpinistico, alcuni possono risultare ignoti agli occhi del non esperto in materia. Per chiarire la loro funzione viene di seguito brevemente spiegata l'organizzazione della coppia di persone scalanti (in gergo, *cordata*) e le manovre da essa compiute.

Il primo arrampicatore a partire nella scalata lega un capo della corda all'imbracatura che si è precedentemente infilato. Il secondo arrampicatore infila a sua volta l'imbrago, per poi inserire la corda (nei pressi del capo a cui si è collegato il primo) in un particolare attrezzo. Questo può essere un *freno*, nel caso in cui la sua unica funzione sia quella di rallentare lo scorrere della corda, od un *bloccante*, nel caso in cui invece blocchi la corda in caso di caduta (con un sistema concettualmente identico a quello

¹Attrezzi composti da due moschettoni collegati da una fettuccia in tessuto ad alta resistenza. Un esempio è visibile in figura 3.1a nella pagina seguente



(a) Primo di cordata



(b) Esempio di bloccante

Figura 3.1: Organizzazione della scalata. Immagini tratte da <http://www.peakshunter.com> (al 03/10/13) e <http://commons.wikimedia.org> (al 04/10/13)

delle cinture di sicurezza nei veicoli). Qualsiasi sia l'attrezzo, questo viene poi collegato all'imbrago dal secondo scalatore.

Il primo arrampicatore a partire, salirà fino a raggiungere la prima delle protezioni fisse presenti sulla parete. A questa aggancerà un rinvio per uno dei due moschettoni che lo compongono. Nel secondo dei due farà invece passare la corda, assicurandosi. La procedura verrà ripetuta ad ogni protezione fino al termine della scalata, che generalmente avviene in corrispondenza di una catena collegata a due protezioni (per maggiore sicurezza) a cui è agganciato un moschettone. Posizionando la corda dentro al moschettone, l'arrampicatore potrà farsi calare dal compagno, per poi recuperare tutti i rinvii posizionati. Per maggiore chiarezza, si veda la figura 3.7 a pagina 25.

Osservando lo schema appena esposto, si noti come un'eventuale caduta dello scalatore fra due protezioni successive porti ad una caduta di lunghezza pari al doppio della distanza dall'ultima protezione utilizzata, più il lasco di corda lasciato dal compagno. Questa situazione potenzialmente pericolosa è la motivazione per cui il primo scalatore a salire è generalmente il più esperto della coppia: una volta che questi ha completato la salita, il secondo può risalire la corda già posizionata, facendosi aiutare dal compagno che può trazionare la corda per agevolare l'ascesa dell'amico (si veda la figura 3.2 a fronte).

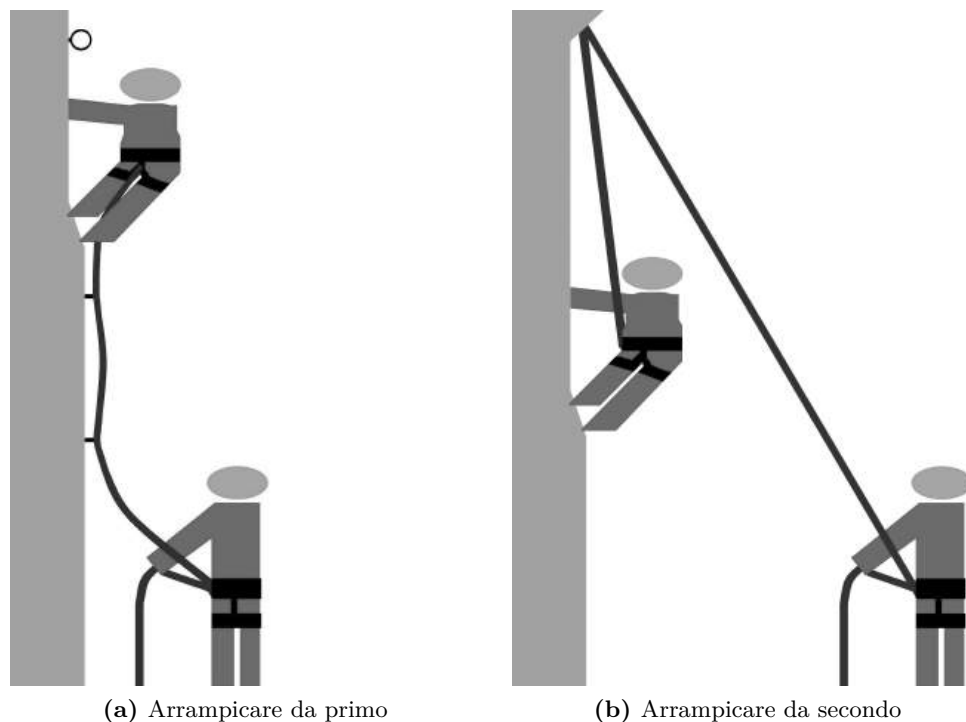


Figura 3.2: Tecniche di scalata. Immagini tratte da <http://upload.wikimedia.org> (al 03/10/13) e <http://it.wikipedia.org/wiki/Moulinette> (al 04/13/13)

3.2 Tipi di protezioni

Nel paragrafo precedente si è parlato di protezioni, utilizzate dallo scalatore per fermare un'eventuale caduta o utilizzate per assicurare la catena di calata presente in cima ad ogni via d'arrampicata. Evitando di scendere in approfondimenti inutili ai fini di questo lavoro, queste sono elementi in materiale metallico costituiti da un sistema per l'ancoraggio alla roccia e da un foro usato per permettere il collegamento alla parete dell'arrampicatore o della catena di calata.

Al giorno d'oggi sono diffuse due tipologie di protezioni, di seguito descritte.

3.2.1 Tasselli ad espansione con placchetta

Tassello

E' generalmente costituito da un elemento cilindrico formato da un'estremità filettata e da una che presenta un sistema di fissaggio ad espansione, attivato dalla trazione del tassello stesso (in commercio si trovano anche varianti dove l'espansione è dovuta alla percussione dell'estremità filettata una volta inserito il tassello nel foro). Dopo aver forato la roccia (il foro deve avere lo stesso diametro del tassello per assicurarne la tenuta mentre la sua profondità deve essere tale per cui il tassello, una volta posizionato, fuoriesca per la sola zona filettata), questa estremità viene infilata nella cavità. Il successivo montaggio assicura, al serrarsi del dado, l'espansione del sistema di fissaggio e l'ancoraggio del sistema alla parete.



Figura 3.3: Esempio di protezione per l'arrampicata: *Spit FIX*, placchetta, rondella e dado. Immagine tratta da <http://upload.wikimedia.org> (al 03/09/13)

Placchetta

E' un elemento costituito da una lamiera metallica piegata a L . Presenta entrambe le facce originate dalla piegatura forate, ma in maniera differente: una ha un foro circolare di diametro pari a quello del tassello (generalmente pari a 8 mm, 10 mm o 12 mm), l'altra invece un'apertura più larga che segue la geometria della faccia e di dimensione sufficiente al passaggio dell'elemento da collegare alla roccia (sia esso un rinvio od una catena).

Inserita la placchetta nel tassello per il foro opportuno, si provvederà all'ancoraggio attraverso una rondella ed un dado. Terminata l'operazione, il risultato sarà quello presentato in figura 3.4 nella pagina successiva.

3.2.2 Chiodi resinati

Questo tipo di ancoraggi si distingue dal precedente per due sostanziali motivi:

1. Sono composti da un solo elemento, formato da un cilindro metallico di sezione normalmente pari a quella dei tasselli descritti in precedenza, che presenta un'estremità chiusa a formare un anello per saldatura. Questa operazione è fatta con il fine di ricavare l'apertura per l'aggancio dell'elemento da collegare alla roccia. L'altra estremità presenta invece scanalature su tutta la circonferenza per una lunghezza di circa 5 cm, con il fine di migliorare la presa del pezzo una volta inserito nella roccia.
2. Non si ancorano alla roccia per via meccanica ma attraverso una resina ad alta tenuta (normalmente epossidica): questa viene posta nel foro (creato con gli stessi accorgimenti di quello per tasselli) e, una volta reticolata, collega la parte metallica alla roccia. Per questo motivo l'installazione richiede particolare



Figura 3.4: Esempio di tassello ad espansione installato. Immagine tratta da <https://www.falesia.it> (al 02/10/13)



Figura 3.5: Esempio di resinato. Immagine tratta da <http://andrea88blog.wordpress.com/> (al 04/10/13)

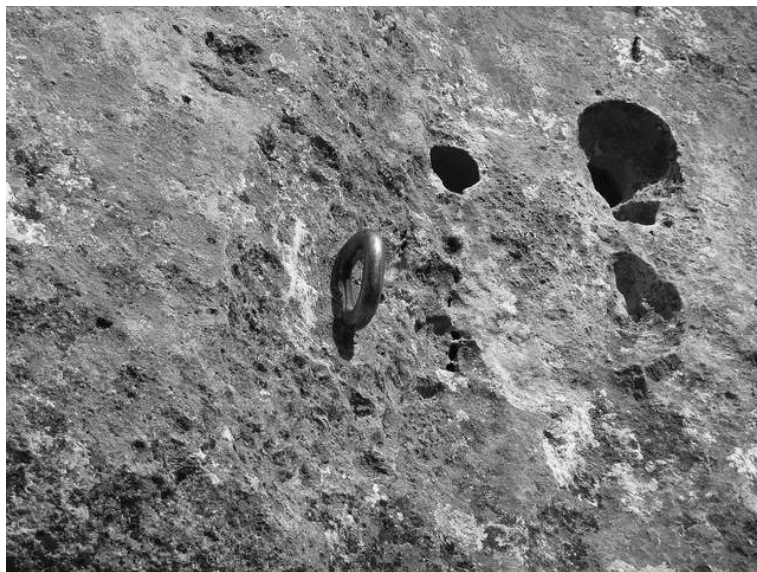


Figura 3.6: Esempio di resinato installato. Immagine tratta da <http://www.auaa.it> (al 05/10/13)

cura e precisione (in particolare nella pulizia del foro e nell'applicazione della resina, che deve essere sufficiente a coprire completamente la parte metallica e deve essere posta in maniera omogenea). A questo si aggiungono alcuni casi di depolimerizzazione registrati in varie parti del mondo, fra cui in Sardegna² che possono mettere in pericolo la tenuta dell'ancoraggio e che in generale rendono necessaria particolare attenzione in fase di installazione.

3.3 Materiali per protezioni

Viste le caratteristiche meccaniche richieste dall'applicazione (e la relativa normativa EN959 che richiede una tenuta di tutti gli elementi utilizzati per la sicurezza in arrampicata di minimo 22 kN, verificata attraverso test su ogni elemento prodotto), unite alla necessità di costi contenuti intrinseca di questi elementi, pare comprensibile la scelta di materiali metallici per la produzione delle protezioni descritte nei paragrafi precedenti.

Storicamente, per motivi di costi e reperibilità del materiale di base, la scelta cadeva sull'acciaio zincato, grazie alle ottime proprietà meccaniche, il basso costo e la resistenza alla corrosione offerte da quest'ultimo. Tuttavia il rapido decadimento di questo materiale in zone aggressive (come quelle contenenti cloruri) portava il pezzo a corrodersi nell'arco di alcuni mesi se posto in vicinanza del mare, con un lento ma continuo attacco del materiale che poteva causare rotture potenzialmente pericolose (figura 3.7b a fronte).

La soluzione a questo problema, ad oggi ancora considerata la scelta principe nel campo dei materiali per protezioni d'arrampicata, è stata trovata ad inizio anni '90 nell'uso di acciai inossidabili austenitici. Le ottime proprietà meccaniche e di

²Testimonianza di Maurizio Oviglia, alpinista e chiodatore sardo

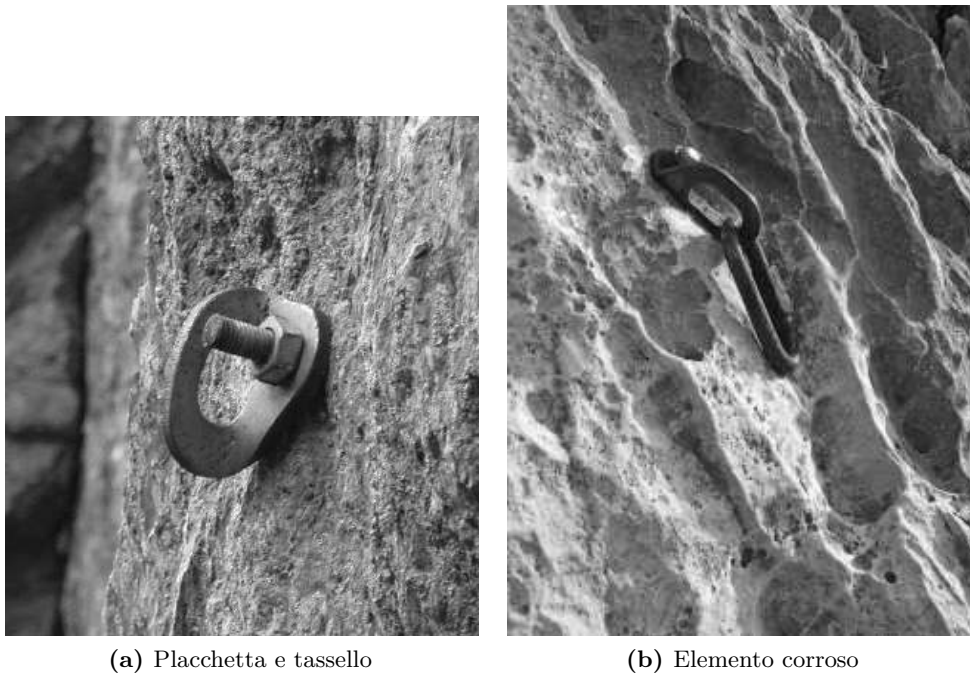


Figura 3.7: Protezioni in acciaio zincato. Immagini tratte da <http://www.quotazero.com> (al 02/10/13) e da <http://www.planetmountain.com> (al 02/10/13)

resistenza alla corrosione di questa classe di acciai hanno permesso di prolungare la vita degli ancoraggi pressoché illimitatamente (fatto salvo per casi di eccessiva usura limitati alle zone più frequentate). Inoltre, il costo decisamente più elevato di questi ultimi - specialmente considerando la necessità di installare elementi composti dello stesso metallo (placchetta, tassello, dado, rondella nel caso di tasselli ad espansione) per evitare l'instaurarsi di pericolose correnti galvaniche - è stato nel tempo smorzato dalla maggiore longevità degli elementi prodotti con questi materiali, che se opportunamente installati possono restare operativi per decine d'anni.

3.3.1 Tipologie di acciai inossidabili

3

Entrando nel dettaglio, gli acciai inossidabili austenitici che assicurano le proprietà di cui sopra e quindi utilizzabili per le applicazioni qui discusse sono descritti dalla normativa UIAA 123:2009. Fra i vari elencati, i due più utilizzati vengono descritti in seguito.

AISI304L E' un acciaio che presenta un ottimo compromesso fra costo ed elementi in lega ed è per questo il più diffuso. Valgono le considerazioni effettuate in precedenza.

³Le composizioni chimiche citate in questo capitolo fanno riferimento alla normativa EN 10088-3:2005

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

Figura 3.8: Principali tipologie di acciai inossidabili austenitici e relative composizioni chimiche. In evidenza le due tipologie utilizzate nella produzione di protezioni per l'arrampicata (da Cigada e Re [2])

AISI316L Si distingue dal precedente per la presenza di molibdeno con valori compresi fra il 2,0 e il 2,5% in peso (figura 3.8). Questa caratteristica assicura una migliore stabilità del film passivo ed un conseguente incremento della resistenza a corrosione, in particolare al pitting. Effetto simile è quello dell'azoto, come riscontrabile nella formula 2.1 a pagina 15 per il calcolo del PREN.

E' generalmente più costoso del 304 (circa del 35%) e per questo trova minore diffusione. Ciò nonostante, viene spesso utilizzato nella chiodatura di palestre di roccia in zone marine, dove la migliore resistenza a corrosione diventa importante per la durata nel tempo. Viene per questo venduto a volte con la denominazione di *marine grade*.

Alcuni produttori utilizzano varianti più ricche in carbonio dei due (rispettivamente AISI304 e AISI316), che presentano però proprietà sostanzialmente identiche ai fini di questa trattazione.

Parte II

Attività sperimentali

Capitolo 4

Organizzazione dell'attività

Alla luce della base teorica descritta nei capitoli precedenti risulta comprensibile come lo studio della tensocorrosione di manufatti metallici per l'arrampicata sia predisposto all'organizzazione di svariate indagini sperimentali. Va tuttavia considerato come i dati ad oggi disponibili sul tema siano ancora molto scarsi: nonostante i casi segnalati di questo fenomeno siano stati svariati, questi si sono rivelati spesso essere in realtà danneggiamenti dovuti ad errori operativi da parte del montatore (con l'instaurarsi spesso di coppie galvaniche) e/o altre tipologie di corrosione, fra le quali si ritrovano spesso *pitting* e corrosione interstiziale. Casi di utilizzo di materiali non adatti a questo tipo di applicazioni (quali ad esempio gli acciai inossidabili risolforati come l'AISI 303) si sono dimostrati inoltre tutt'altro che rari.

Non essendo ad oggi¹ disponibile uno studio strutturato su questo tipo di fenomeni che comprenda l'analisi di protezioni da arrampicata potenzialmente interessate da SCC (l'unico caso di pubblicazione di uno studio di questo tipo è quella di Angele Sjong [14]) si è deciso perciò di procedere in prima battuta ad una raccolta di quanti più manufatti possibili (senza limiti di regione o di tempo), a cui far seguire una *failure analysis* appropriata. Per praticità ci si riferirà, da qui in poi, a questa serie di operazioni come alla *Fase 1*. Le precise modalità operative, la descrizione dei campioni esaminati e le discussioni riguardo questi temi vengono rimandate al capitolo 5 a pagina 31.

Per una maggior comprensione dei risultati ottenuti, si è proceduto altresì alla messa in opera di alcune prove sperimentali basate sulle condizioni sperimentali reali del problema, per una maggior comprensione degli effetti di alcuni parametri selezionati. Questo gruppo di attività è stato raggruppato sotto il nome di *Fase 2* e verrà esposto nel capitolo 6 a pagina 43.

Si noti in questa sede come questa scelta operativa presenti un doppio obbiettivo: da una parte, verificare una possibile convergenza fra le caratteristiche di alcuni elementi reali andati incontro a rottura in ambiente e quelle di campioni studiati in condizioni controllate in laboratorio, tentando di estrarre dal confronto informazioni utili ad una maggiore comprensione di questo fenomeno. Dall'altra, dare un senso di completezza al lavoro in essere, che unisca quindi la ricerca scientifica sperimentale alle analisi delle fratture di elementi reali.

Per motivazioni legate al tempo disponibile per questo lavoro e alle sue finalità, lo

¹Giugno 2013

studio lascia ampi margini di approfondimento in molte delle direzioni prese. E' questa tuttavia una caratteristica sempre tenuta presente nella programmazione di ogni fase: quest'opera vuole collocarsi come uno studio di base su una serie di aspetti fondamentali della tensocorrosione, possibile punto di partenza per ulteriori approfondimenti futuri.

Capitolo 5

Fase 1: Raccolta e failure analysis

5.1 Introduzione

La prima parte di questo lavoro ha visto un'estesa attività di raccolta di reperti che hanno riscontrato rotture in esercizio. Si noti come questa ricerca presenti difficoltà intrinseche rilevanti: oltre a quanto detto nel capitolo 4 a pagina 29 va infatti considerato, in primo luogo, come la tipologia di danneggiamento studiata sia tanto pericolosa quanto poco comune, a causa delle molte variabili che interessano il problema. Si evince dai lavori di Prosek e Shoji ([12] e [13]) come questi parametri presentino spesso range molto stretti per il verificarsi dell'attacco, caratteristica che riduce drasticamente il numero di casi possibili.

A questo va aggiunto il fattore umano: raramente chi incontra casi di SCC riconosce l'attacco, ma spesso invece dà un'errata valutazione delle cause dei cedimenti o ancora non segnala il verificarsi del problema.

Per ultimo, spesso -al contrario di quanto accade negli studi sperimentali- si attivano contemporaneamente vari tipi di attacco corrosivo e meccanico, che possono dare origine a complessi effetti sinergici con conseguente mascheramento e distorsione del tipo di attacco in atto.

L'insieme di questi fattori ha fatto sì che dopo una ricerca su larga scala del materiale disponibile si sia deciso per una raccolta di tutti i campioni in acciai austenitici andati incontro a rotture in esercizio sospette (cioè senza importanti segni di un degrado tale da giustificare il danno) o durante prove di resistenza in laboratorio, ma con valori insolitamente bassi. Nella ricerca sono stati inseriti tutti i manufatti utilizzati normalmente nell'attrezzatura di pareti di roccia e descritti nel capitolo 3 a pagina 19.

Tabella 5.1: Set 1: Sardegna

Campione	Tipo	Materiale	Provenienza	Immagine
#1	Espansione	AISI304	Sardegna, costa Est	Immagine 5.1
#2	Resinato	AISI304	Sardegna, costa Sud-Ovest	Immagine 5.2
#3	Resinato	AISI304	Isola S. Pietro, costa Ovest	Immagine 5.3

5.2 Reperti raccolti

Il lungo lavoro di raccolta ha portato all'ottenimento di tre set di reperti, provenienti da varie regioni e presentati nelle sezioni successive.

5.2.1 Set 1: Sardegna

Il primo set di campioni è stato fornito dalla sezione di Cagliari del *Club Alpino Italiano (CAI)*, che ha riscontrato negli ultimi anni svariati casi di insolite rotture di protezioni in acciaio inossidabile ed ha provveduto alla loro raccolta. Il tipo di protezione in esame, la provenienza e le altre caratteristiche disponibili sono presentate in tabella 5.1 e nelle figure ivi segnalate.

Il campione #1 è un tassello ad espansione rotti nella falesia¹ sarda di Biddiriscottai, una delle più frequentate in Sardegna. Il cedimento è stato causa della caduta di un arrampicatore ma, fortunatamente, una protezione più in basso ha permesso di evitare gravi lesioni allo scalatore. Va tuttavia notato come la rottura sia stata per carichi (quelli di una caduta) che raramente si avvicinano al 50% dei valori di collaudo di questi materiali.

Il campione #2 è invece un resinato installato nella falesia di Masua, che si trova a breve distanza dal mare. La sua rottura (che si nota essere poco al di sotto della zona di saldatura - si veda l'immagine 5.2 a fronte) è avvenuta invece semplicemente al sedersi di un'arrampicatore su di esso (sedendosi cioè durante la scalata nell'imbrago, che viene così trattenuto dalla corda a sua volta passata nel rinvio collegato alla protezione) per riposare. Essendo però stato installato come prima protezione dal basso, anche in questo caso il cedimento non ha causato ferite gravi.

Il campione #3 è un resinato rimasto installato per tre anni a circa dieci metri dal mare nel comune di Carloforte (costa est dell'Isola di San Pietro - Sardegna). Al contrario degli altri questo non è andato incontro a rottura, ma presenta solamente un generico arrugginimento superficiale. La scelta di analizzarlo nonostante fosse integro è stata operata per avere termini di paragone rispetto agli altri reperti del set.

Da questa breve descrizione è facile evincere come la situazione sia sembrata agli arrampicatori locali piuttosto allarmante: La Sardegna (come buona parte delle coste del Mediterraneo) non presenta un clima particolarmente aggressivo, con temperature generalmente inferiori ai 40°C ed umidità piuttosto basse. Per questo le possibilità di gravi casi di corrosione (ben oltre la semplice ruggine superficiale ma che anzi minassero la tenuta dei pezzi, come nel caso dei campioni #1 e #2) sono state fino ad ora considerate praticamente nulle.

¹Parete rocciosa attrezzata con più percorsi (in gergo, *vie*) d'arrampicata

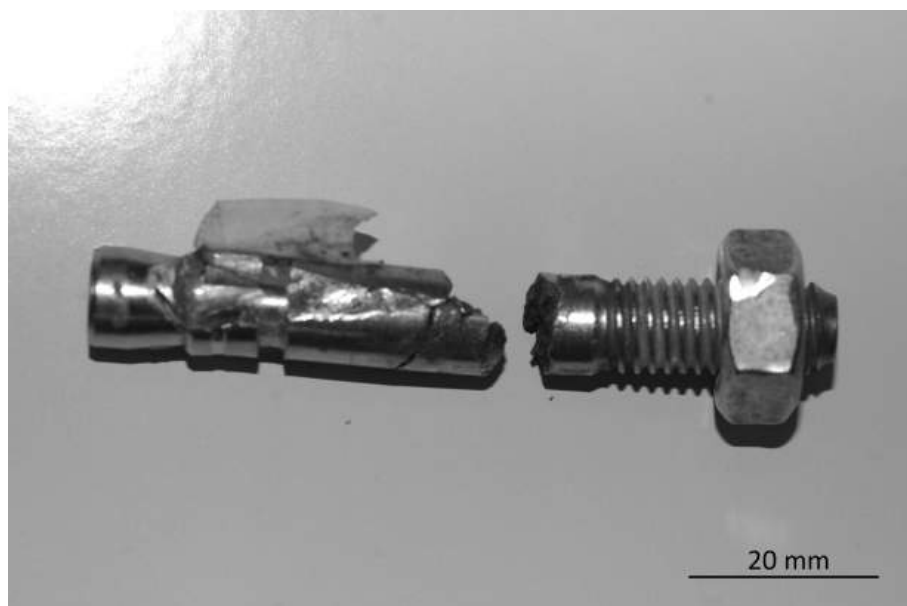


Figura 5.1: Campione #1

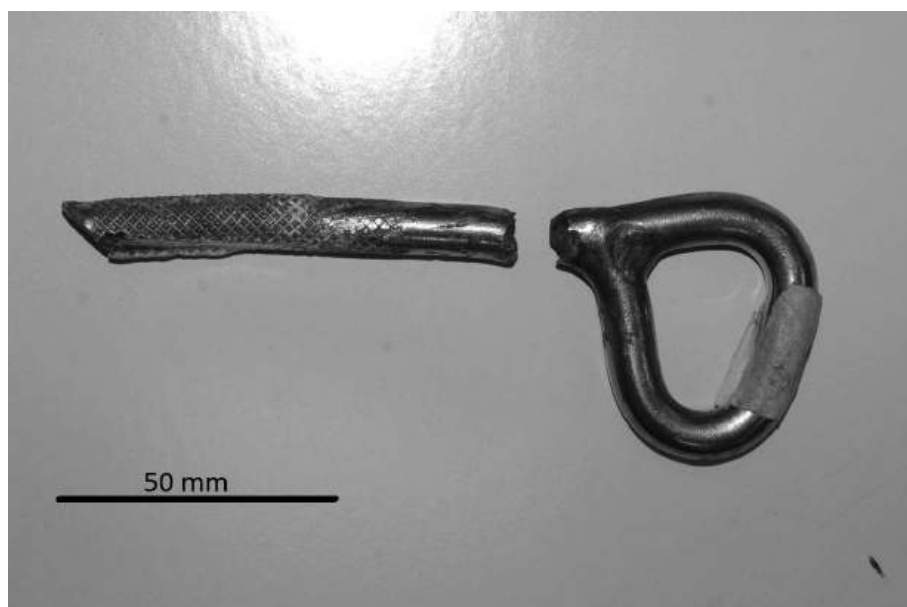


Figura 5.2: Campione #2

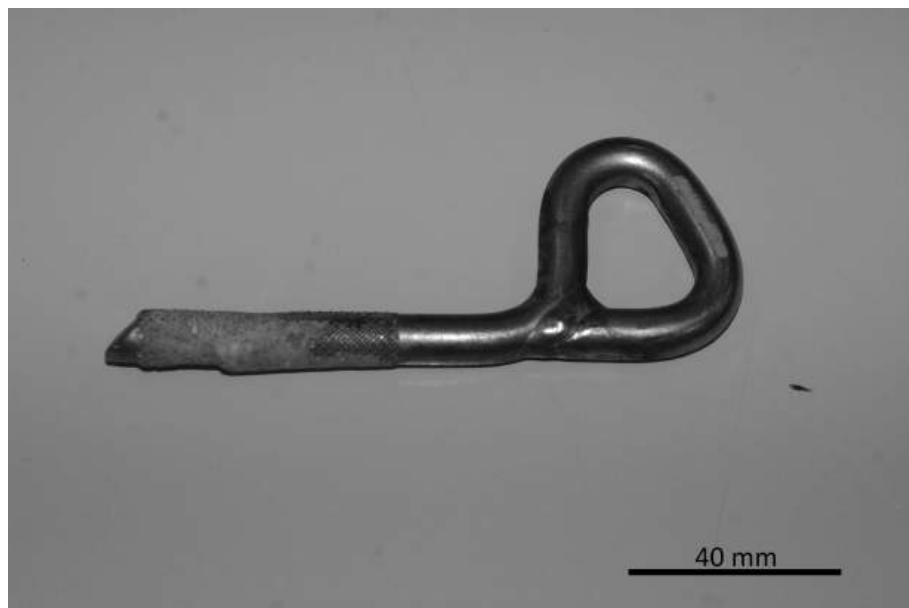


Figura 5.3: Campione #3

Tabella 5.2: Set 2: Stati Uniti, Brasile, Cayman Brac

Campione	Tipo	Materiale	Provenienza	Immagine
#4	Placchetta	AISI304	USA	Immagine 5.4
#5	Placchetta	AISI304	USA	Immagine 5.5
#6	Placchetta	AISI301	Cayman Brac	Immagine 5.6
#7	Dado	AISI304	Cayman Brac	Immagine 5.7
#8	Espansione con dado	AISI304	Cayman Brac	Immagine 5.8
#9	Resinato	AISI301	Brasile	Immagine 5.9

5.2.2 Set 2: Stati Uniti, Brasile, Cayman Brac

Il secondo set di campioni è composto da pezzi provenienti da varie zone del continente americano, più alcuni campioni dalle isole Cayman - la raccolta è stata effettuata da un arrampicatore americano durante viaggi in varie zone tropicali. I dettagli sulle loro caratteristiche sono presentati nella tabella 5.2.

In questo caso i materiali si presentano più eterogenei, andando da protezioni di produzione ignota (campione #9) a materiali comunemente commerciati. Le durate in servizio e le condizioni climatiche differiscono notevolmente fra i vari casi; ciò nonostante, si riscontrano rotture in quattro dei sei elementi componenti il set (rispettivamente nei campioni #6, #7, #8 e #9). I restanti campioni sono stati studiati per maggiore comprensione del fenomeno, essendo non fessurati nonostante l'installazione in zone con condizioni considerate aggressive. Il set è composto da sei gruppi di campioni, come spiegato di seguito:

Il primo elemento è una piastrina montata sulla spiaggia di Mickey's Beach (California, USA). Il pezzo è corredato di un campione della roccia della zona di installazione. Il secondo campione è composto da un gruppo di tre protezioni formate ognuna da tassello ad espansione, placchetta e dado ed installate per otto anni su granito ad alcuni metri dalla costa americana del Pacifico.

Il terzo, quarto e quinto campione sono tre elementi componenti un ancoraggio installato a 25 metri dal mare e rimasto in servizio per 14 anni, fino alla sua rimozione nel 2011. Del tassello è disponibile solamente un troncone.

Infine, il campione #9 è un resinato di probabile produzione artigianale, probabilmente della fine degli anni '70. Ulteriori informazioni sulla sua produzione non sono note.

A differenza del primo set di campioni, è facile notare il pessimo stato da un punto di vista corrosivo di alcuni elementi di questo set, dovuto alle condizioni climatiche più aggressive (in particolar modo, la temperatura e l'umidità) tipiche delle zone tropicali da cui essi provengono.



Figura 5.4: Campione #4



Figura 5.5: Campione #5

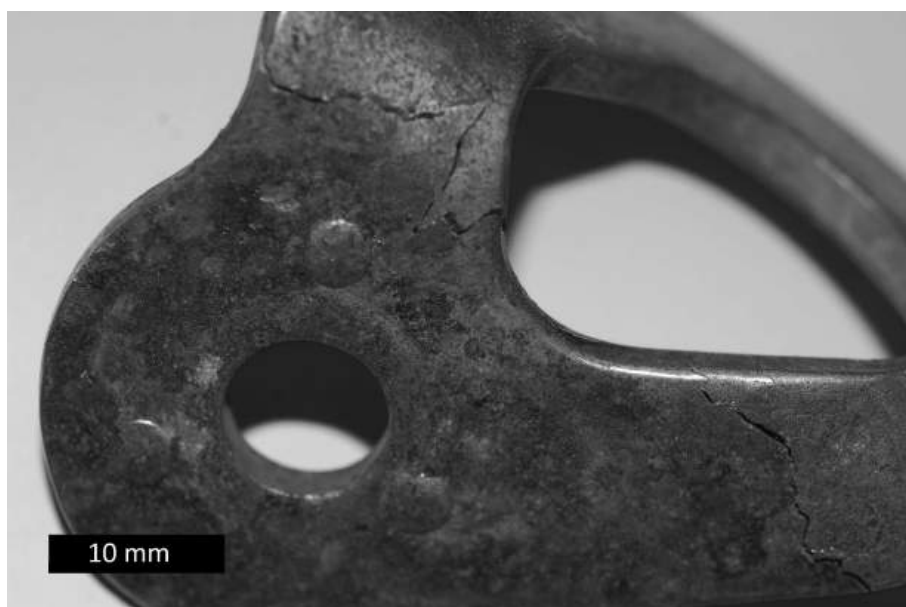


Figura 5.6: Campione #6



Figura 5.7: Campione #7

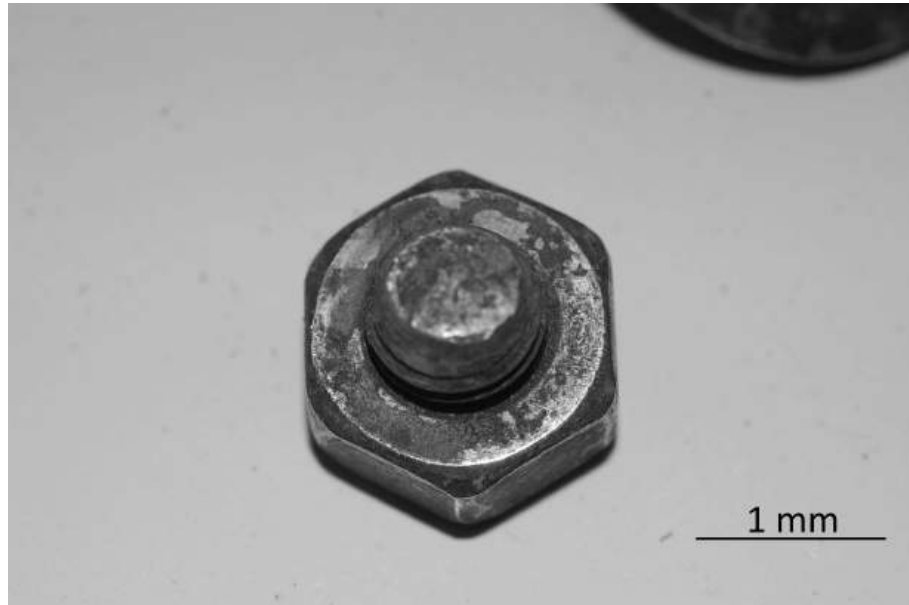


Figura 5.8: Campione #8



Figura 5.9: Campione #9

5.2.3 Set 3: Rep. Dominicana

Il terzo set di campioni proviene da una raccolta da parte di un’azienda del settore di protezioni corrosive installate in varie regioni del mondo. Più precisamente, i tre campioni componenti il set sono tutti e tre provenienti dalla spiaggia di Playa Frontòn, in Repubblica Dominicana. In questo caso i dati che li riguardano sono presentati in tabella 5.3.

Come nel caso dei campioni del set precedente, il clima tropicale ha causato un visibile danneggiamento. Questo aspetto è confermato dal fatto che tutti gli elementi del set sono andati incontro a rottura in esercizio.

Tabella 5.3: Set 3: Rep. Dominicana

Campione	Tipo	Materiale	Provenienza	Immagine
#10	Placchetta	AISI301	Rep. Dominicana	Immagine 5.10
#11	Set espansione	AISI301	Rep. Dominicana	Immagine 5.11
#12	Placchetta	AISI301	Rep. Dominicana	Immagine 5.12



Figura 5.10: Campione #10



Figura 5.11: Campione #11



Figura 5.12: Campione #12

5.3 Organizzazione delle prove sperimentali

L'obiettivo di questa fase del lavoro è stato quello di organizzare prove atte ad operare una failure analysis dei campioni disponibili. La scelta delle analisi da effettuare è stata rivolta verso osservazioni al microscopio SEM (*Scanning Electron Microscope*) delle superfici di frattura dei campioni andati incontro a rottura. A queste si sono aggiunte analisi di tipo *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDXS* delle stesse e di superfici pulite del metallo (create *ad hoc* tramite lappatura) per valutazioni chimiche qualitative e quantitative degli elementi presenti atte a determinare il materiale componente la protezione con certezza.

La pulizia delle superfici di frattura (per osservare la morfologia della stessa) è stata ottenuta per ultrasuoni in isopropanolo. Nei casi di prodotti di corrosione particolarmente compatti è stata eseguita una pulizia in soluzione agitata di acido citrico al 5% in peso per 24 ore.

Ove necessario, sono stati sottolineati i bordi grano con attacco elettrochimico in soluzione acquosa di $(\text{COOH})_2$ (acido ossalico) al 10% in peso e 6 Volt per tempi compresi fra 10 e 60 secondi. Infine sono state eseguite metallografie atte a verificare tanto la microstruttura del materiale quanto l'effettiva transgranularità della frattura. Queste ultime sono state ottenute sezionando perpendicolarmente le superfici di frattura; nel caso di fini fessurazioni superficiali si è provveduto a fare lo stesso con esse.

Si noti come la scelta delle prove sperimentali si sia basata sulla verifica della presenza degli elementi caratteristici dell' SCC (morfologia della frattura transgranulare e generalmente fragile, elevata concentrazione di ioni Cl^- sulla superficie di frattura, sostanziale assenza di importanti segni di corrosione fuori dalla zona di rottura). L'eventuale presenza contestuale di questi parametri può portare infatti ad affermare che la rottura sia probabilmente dovuta al fenomeno corrosivo in studio. D'altra parte va notato come spesso si possa instaurare una sinergia fra diversi fenomeni corrosivi che può portare in un secondo momento allo sviluppo di condizioni fertili per l'originarsi dell' SCC. In questo caso, ai segni tipici della tensocorrosione si affiancheranno quelli del secondo meccanismo corrosivo in atto, dando vita ad un complesso attacco corrosivo combinato.

Capitolo 6

Fase 2: prove sperimentali

6.1 Introduzione

La seconda fase della parte sperimentale ha visto la messa in opera di prove atte a verificare la suscettibilità a SCC dei principali acciai inossidabili utilizzati nella produzione di protezioni per l'arrampicata (si veda il capitolo 3 a pagina 19). Essendo la verifica di questo aspetto regolata dalla normativa ASTM G30:2009, si è fatto riferimento ad essa per la costruzione dei set sperimentali descritti successivamente. Dopo opportune valutazioni si è scelto di studiare l'effetto di alcuni parametri di rilievo per il caso in esame. La scelta è caduta su

- Materiale utilizzato
- Soluzione contaminante
- Presenza/assenza di dilavamento
- Effetto di un pre-danneggiamento

Le variabili verranno approfondite nelle prossime sezioni, così come le condizioni sperimentali scelte.

6.2 Premessa: set sperimentale

Seguendo la procedura sperimentale descritta dalla normativa ASTM G30:2009 ed utilizzata da Prosek e Shoji ([12] e [13]), sono stati costruiti campioni *U-Bend* ricavati da lamierini di acciaio inossidabile di dimensioni 100 mm X 15 mm X 2,5 mm e curvati su di un mandrino da 10 mm di diametro. Ogni campione è stato contaminato con due gocce da circa 15 μ m ciascuna poste sull'apice della superficie convessa. Per fini statistici, ogni combinazione di fattori è stata riprodotta tre volte. I campioni sono stati quindi posizionati in camera climatica a 40°C e 40% RH, in accordo con gli studi precedenti ([13]) che hanno evidenziato queste come le

condizioni climatiche più critiche per lo sviluppo della tenso-corrosione¹. La durata dei test è stata di 5 settimane.

6.3 Materiale utilizzato

La scelta di quali materiali andare a studiare è caduta sui due tipi di acciaio inox maggiormente utilizzati dall'industria del settore: l'AISI 304L e l'AISI 316L. A questi andrebbe affiancato l'AISI301, che rientra secondo la relativa normativa (UIAA 123:2009) fra i materiali permessi per la costruzione di protezioni fisse da arrampicata e che è stato per lungo tempo ampiamente utilizzato. Questo è stato tuttavia escluso dallo studio a causa della sua nota debolezza in condizioni di elevata aggressività ambientale, confermata dal secondo set di campioni osservato nella fase 1 (vedi 5 a pagina 31). A questo si aggiunge la sua graduale caduta in disuso per la produzione di questo tipo di manufatti, essendo oramai quasi completamente soppiantato dai due materiali già citati, i quali hanno raggiunto un costo sufficientemente basso da permettere di adottare le migliori proprietà che li contraddistinguono.

6.4 Soluzione contaminante

Osservando quanto descritto da Sjong in merito all'analisi chimica della superficie di frattura ([14]) nonché le supposizioni di Prosek riguardo all'effetto della presenza di Mg o Ca nella soluzione contaminante (Prosek *e altri* [12]), si è deciso di preparare tre soluzioni differenti.

La prima soluzione è stata approntata basandosi sulla normativa ASTM D1141:2013 che definisce le modalità di preparazione dell'acqua marina sintetica. Conoscendo tuttavia l'effetto inibitore sullo sviluppo della SCC di nitrati e solfati (presenti nella soluzione ivi descritta) si è deciso per una variante composta solamente dai quattro cloruri prescritti dalla normativa: NaCl, MgCl₂, CaCl₂ e KCl, ignorando le altre sostanze. Si sono comunque rispettate tutte le altre condizioni ed i dosaggi indicati. La seconda soluzione è stata prodotta come la prima ma raddoppiando il contenuto in peso di MgCl₂, in maniera da simulare una maggiore quantità di magnesio (proveniente dalla dissoluzione della roccia -come ipotizzato da Sjong e Eiselstein [14]- o dal MgCO₃ utilizzato dagli arrampicatori²) e la conseguente maggiore quantità di ioni Cl⁻ nella soluzione, effetto dovuto all'equilibrio che si instaura nel caso reale fra spray marino presente nell'aria e soluzione contaminante sul pezzo.

Sulla falsariga della seconda soluzione, la terza è stata ottenuta raddoppiando il contenuto in peso di CaCl₂.

Delle tre soluzioni è stata anche calcolata la relativa concentrazione molare di Cl⁻ iniziale ed il pH, riportati entrambi in tabella 6.1 nella pagina successiva.

¹Nonostante un RH del 30% sarebbe stata più critica, si è preferito adottare un valore più alto per evitare che eventuali oscillazioni casuali dessero luogo ad umidità inferiori, che avrebbero portato ad un'essiccazione del deposito con conseguente blocco di tutti i processi corrosivi

²E' questa una polvere bianca utilizzata in arrampicata per assorbire il sudore dalle mani, consentendo un miglior afferraggio delle prese

Tabella 6.1: Concentrazione di ioni Cl^- e pH delle tre soluzioni principali utilizzate

Soluzione	Composizione	Cl^- [mol/l]	pH
Prima soluzione	ASTM D1141 - solo cloruri	0.559	5.4
Seconda soluzione	Prima soluzione con doppio MgCl_2	0.668	5.4
Terza soluzione	Prima soluzione con doppio CaCl_2	0.580	5.1

6.5 Presenza/assenza di dilavamento

Dai dati forniti riguardo ai vari campioni fratturati (in particolar modo per il set 1) si è potuto notare come le rotture siano avvenute in corrispondenza di protezioni installate in zone riparate dagli agenti atmosferici, dove la crosta salina depositata ha potuto attaccare il materiale in maniera continuativa, senza cioè essere diluita o dilavata. Si è deciso per questo di mettere a confronto gli effetti di un dilavamento simulante una rimozione del deposito salino da parte della pioggia con quelli di un deposito presente continuamente per tutto il periodo di test.

Considerando il ciclo continuo di pioggia e deposito, si è deciso perciò di effettuare su un set di campioni dedicato un dilavamento settimanale del deposito salino, tramite getto di acqua distillata. Dopo una fase di riposo in camera climatica di 24 ore (con il fine di favorire un'eventuale ripassivazione) si è proceduto ad una nuova contaminazione della stessa area di prova di ogni campione, con metodi e tecniche uguali a quelli utilizzati in precedenza.

6.6 Effetto di un pre-danneggiamento corrosivo

Per verificare l'effetto di eventuali fenomeni corrosivi concorrenti come inneschi della tensocorrosione si è creato un set di campioni danneggiati a monte dell'inizio delle prove, attraverso una pre-esposizione organizzata nelle medesime condizioni di quelle definite sopra, tranne che per i valori di RH e temperatura, che sono stati scelti rispettivamente minori e maggiori di quelli di test. Queste condizioni dovrebbero portare allo sviluppo di pit, che possono poi favorire l'innesco dell' SCC attraverso l'effetto di concentrazione degli sforzi originato dai margini frastagliati che li caratterizzano. La durata del pre-attacco è stata di 5 settimane.

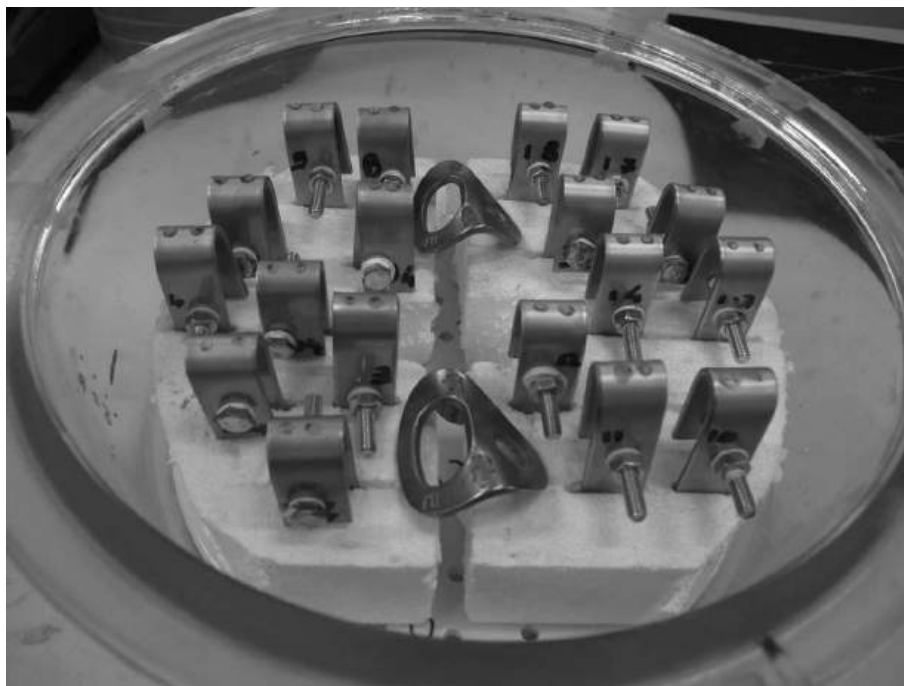
Ai campioni da pre-attaccare sono state aggiunte due placchette in acciaio inossidabile 316L contaminate sulla zona convessa, una con la seconda ed una con la terza soluzione, per valutare la resistenza a corrosione di queste ultime. Queste non hanno subito dilavamento durante tutto l'arco della prova.

6.7 Dettagli aggiuntivi

La combinazione di tutti i parametri fin qui discussi ha portato alla produzione di 72 campioni. Un'immagine di uno dei due set pre-danneggiati è presentata in figura 6.1 nella pagina seguente. Per valutare il setup in confronto con quelli utilizzati nelle altre pubblicazioni già citate, si sono posti per un periodo di tre settimane nelle medesime condizioni climatiche descritte in precedenza alcuni campioni contaminati

Tabella 6.2: Concentrazione di ioni Cl^- e pH delle soluzioni sature considerate

Soluzione	Cl^- [mol/l]	pH
MgCl_2 satura	11.41	3.1
CaCl_2 satura	13.34	3.5

**Figura 6.1:** Setup sperimentale utilizzato nella fase 2

con soluzioni sature di MgCl_2 e CaCl_2 . Le loro caratteristiche sono riportate in tabella 6.2.

		304L			316L		
		soluzione 1 (-)	soluzione 2 (+MgCl ₂)	soluzione 3 (+CaCl ₂)	soluzione 1 (-)	soluzione 2 (+MgCl ₂)	soluzione 3 (+CaCl ₂)
Preattacco si	Dilavato si	n1 , n2 , n3	n4 , n5 , n6	n7 , n8 , n9	n10 , n11 , n12	n13 , n14 , n15	n16 , n17 , n18
	Dilavato no	n19 , n20 , n21	n22 , n23 , n24	n25 , n26 , n27	n28 , n29 , n30	n31 , n32 , n33	n34 , n35 , n36
Preattacco no	Dilavato si	n37 , n38 , n39	n40 , n41 , n42	n43 , n44 , n45	n46 , n47 , n48	n49 , n50 , n51	n52 , n53 , n54
	Dilavato no	n55 , n56 , n57	n58 , n59 , n60	n61 , n62 , n63	n64 , n65 , n66	n67 , n68 , n69	n70 , n71 , n72

Figura 6.2: Campioni della fase 2

Parte III

Presentazione dei risultati sperimentali

Capitolo 7

Fase 1

In questo capitolo verranno discussi i risultati sperimentali ottenuti dai test presentati nella sezione 5 a pagina 31. Per maggiore leggibilità, si è deciso di descrivere un campione per volta, discutendo i risultati ottenuti nelle varie prove a cui è stato sottoposto. Per evitare di appesantire eccessivamente il testo, vengono riportati solamente i grafici e le immagini più rappresentativi.

7.1 Campione #1

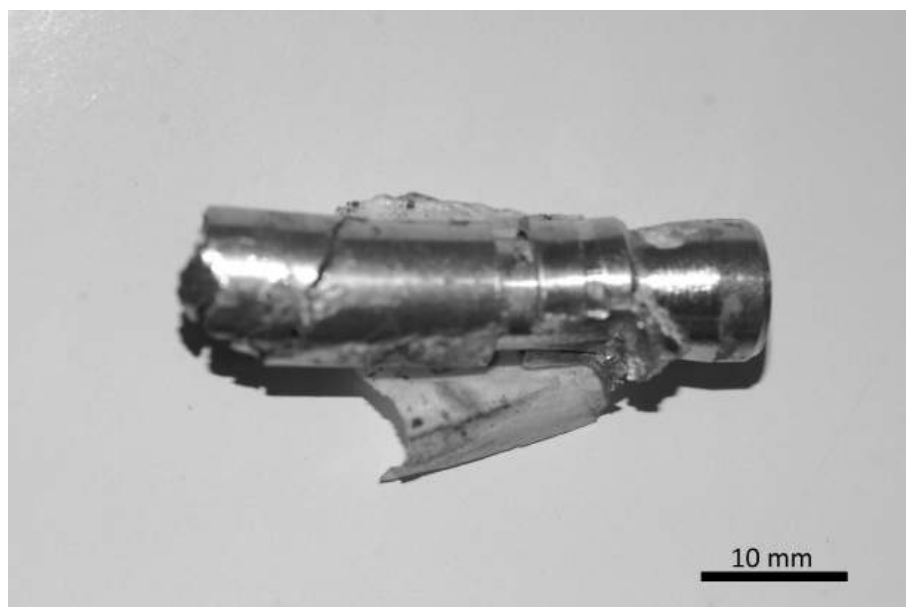
Il tassello rinvenuto a Biddiriscottai ha mostrato sin dalle analisi visive segni di un'estesa rete di cricche su tutta la superficie attorno a quella di frattura (si vedano le immagini 7.1 nella pagina successiva e 7.2 a pagina 53). La particolare zona di rottura del pezzo (liscia, al contrario dell'adiacente filetto) è da sola testimonianza di un cedimento insolito. Si noti come questa zona si trova a grande profondità all'interno del foro nella roccia, dove la presenza di spray marino può dare origine a fenomeni di corrosione su superfici non dilavabili dalle piogge.

Un'analisi al SEM della superficie di frattura ha mostrato la presenza di spessi prodotti di corrosione a ricoprire interamente il metallo (come dimostrato dal loro colore scuro nelle immagini BSE in figura 7.3 a pagina 54). L'analisi EDXS di quest'ultima (immagine 7.4 a pagina 55) ha riferito la presenza di elevate concentrazioni di Cl (nell'ordine dello 4.60% in peso). A questo si aggiungono tenori di Mg e Ca medi rispettivamente del 4.35% e 1.29% in peso. La loro presenza risulta piuttosto interessante considerando la sostanziale assenza di Na, che esclude un'eventuale contaminazione per contatto diretto con spray marino.

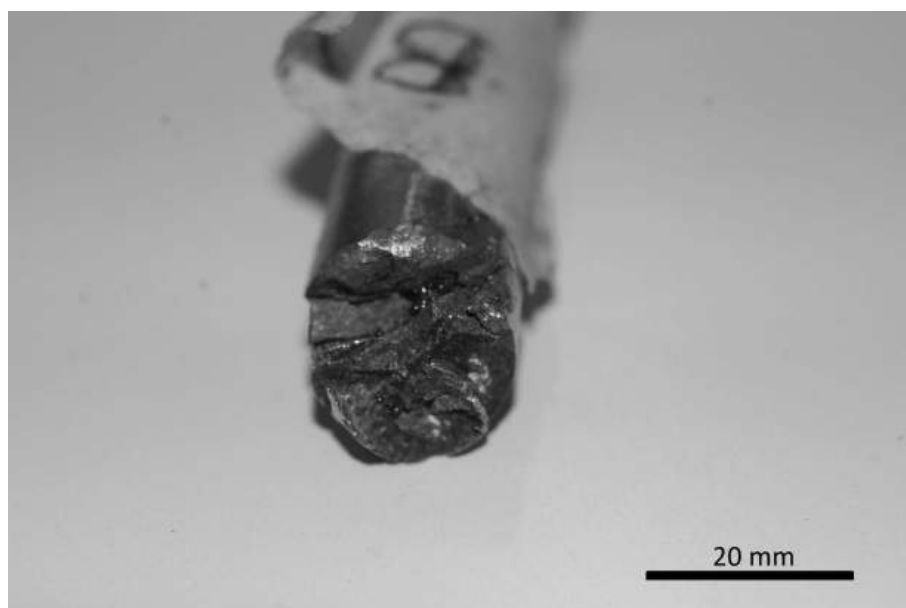
Analisi chimiche della superficie pulita confermano valori dei principali elementi (cromo, nichel, manganese) nei range definiti da normativa (UNI EN 10088-1:2005) per l'AISI 304L/EN 1.4307¹.

L'estesa rete di cricche di cui sopra ha trovato riscontro nelle analisi metallografiche: la superficie si è dimostrata essere percorsa da numerose cricche transgranulari ed altamente ramificate (figura 7.6 a pagina 57), in accordo con le caratteristiche di quelle rilevate da Sjong e Eiselstein [14].

¹Da qui in poi si considererà, nella verifica del materiale dei vari campioni, solamente il contenuto dei tre elementi qui riportati, essendo questi i principali responsabili della resistenza a corrosione di questo tipo di acciai

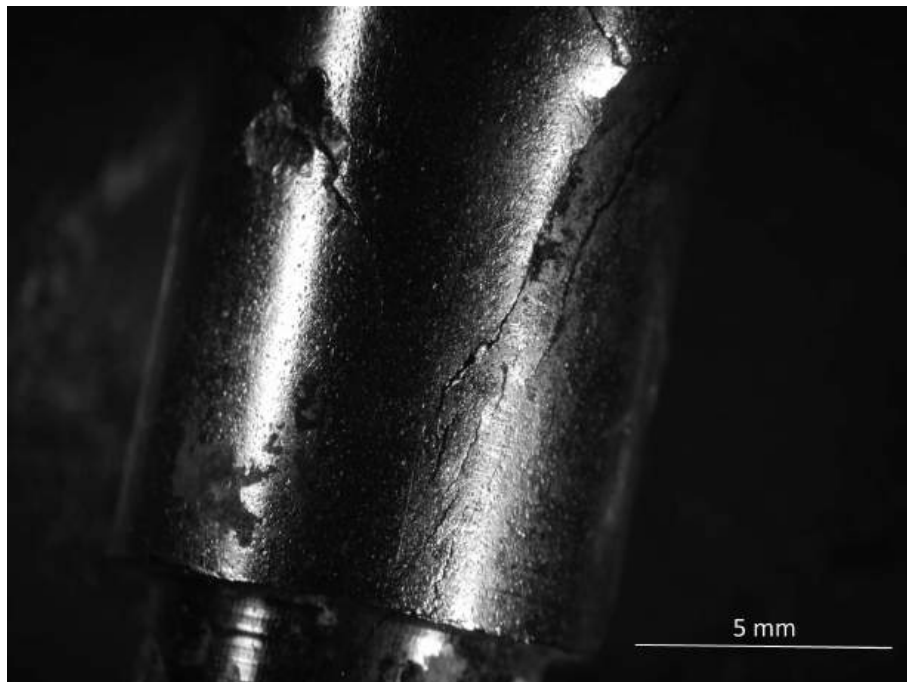


(a) Vista laterale



(b) Vista frontale

Figura 7.1: Viste del campione #1



(a)



(b)

Figura 7.2: Dettagli del campione #1

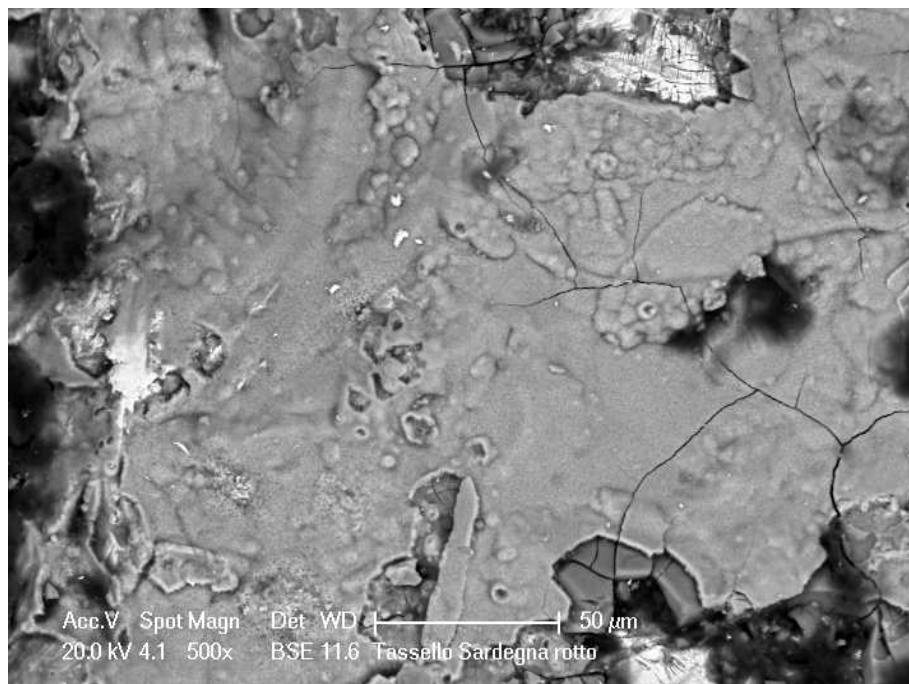


Figura 7.3: #1: Immagine SEM della superficie di frattura

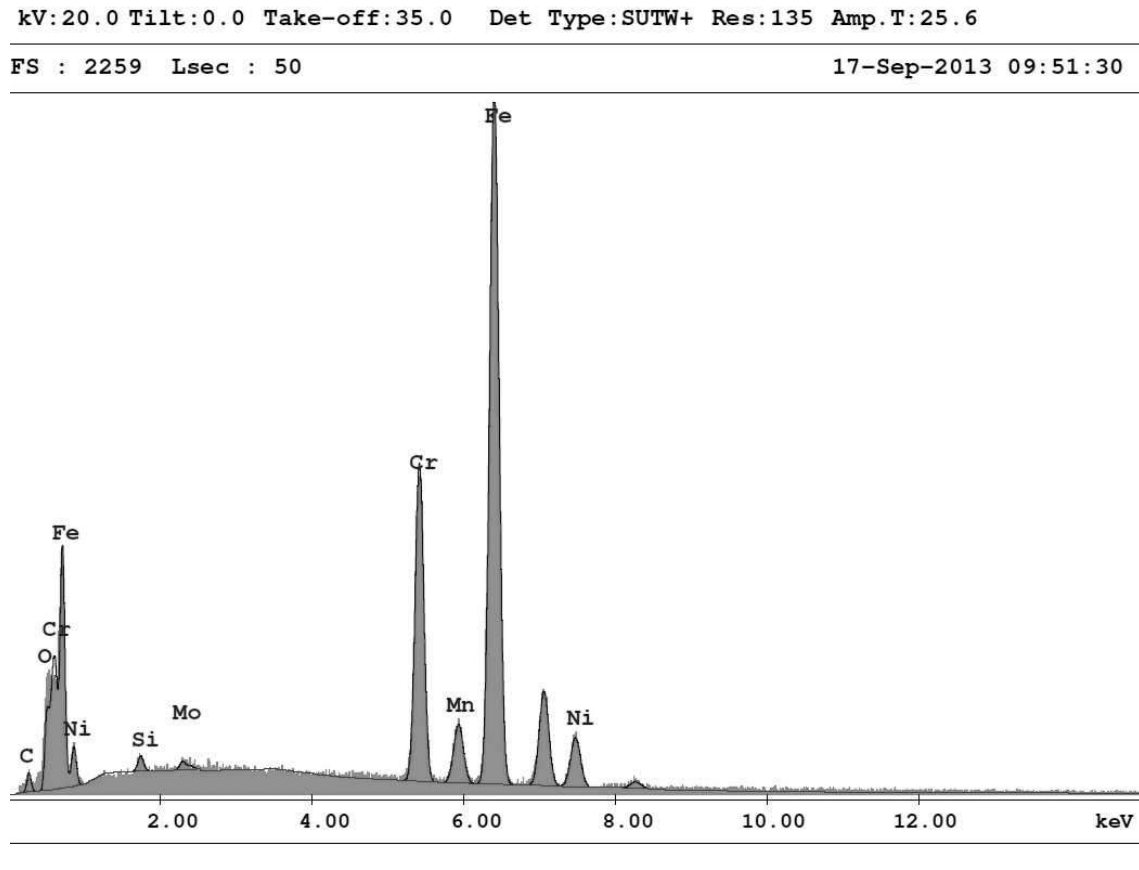
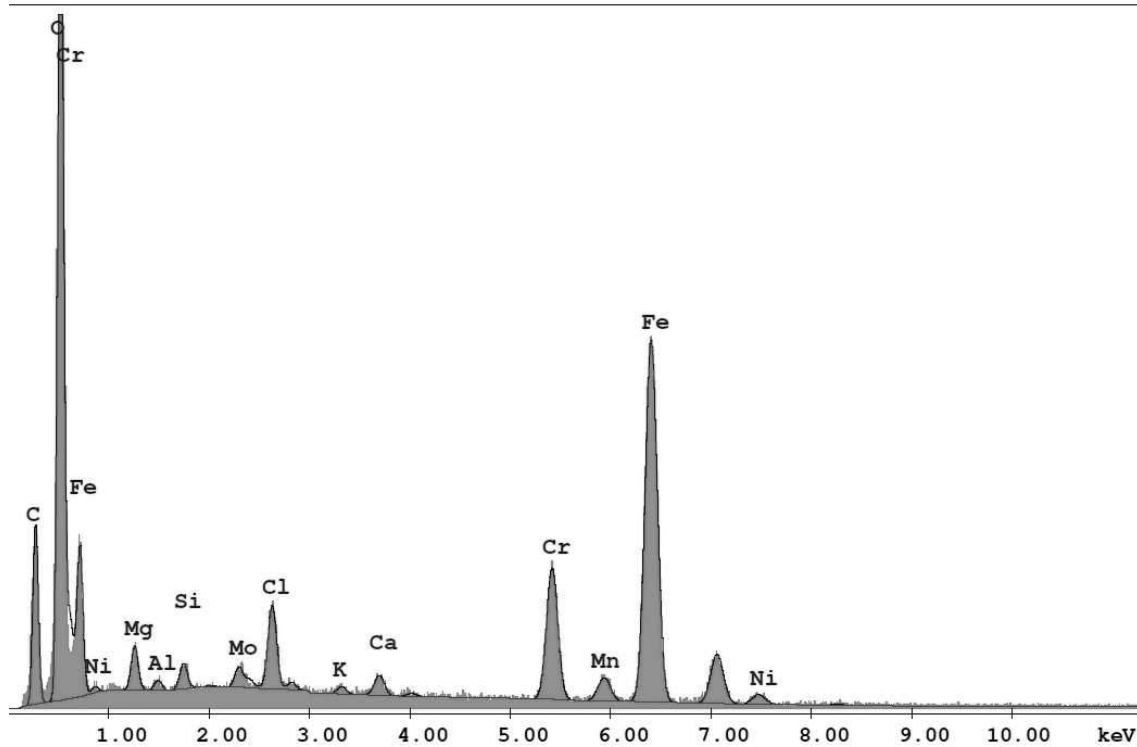


Figura 7.4: #1: Analisi EDXS della superficie di frattura

kV:20.0 Tilt:0.0 Take-off:35.0 Det Type:SUTW+ Res:135 Amp.T:25.6

FS : 2260 Lsec : 50

17-Sep-2013 09:55:21



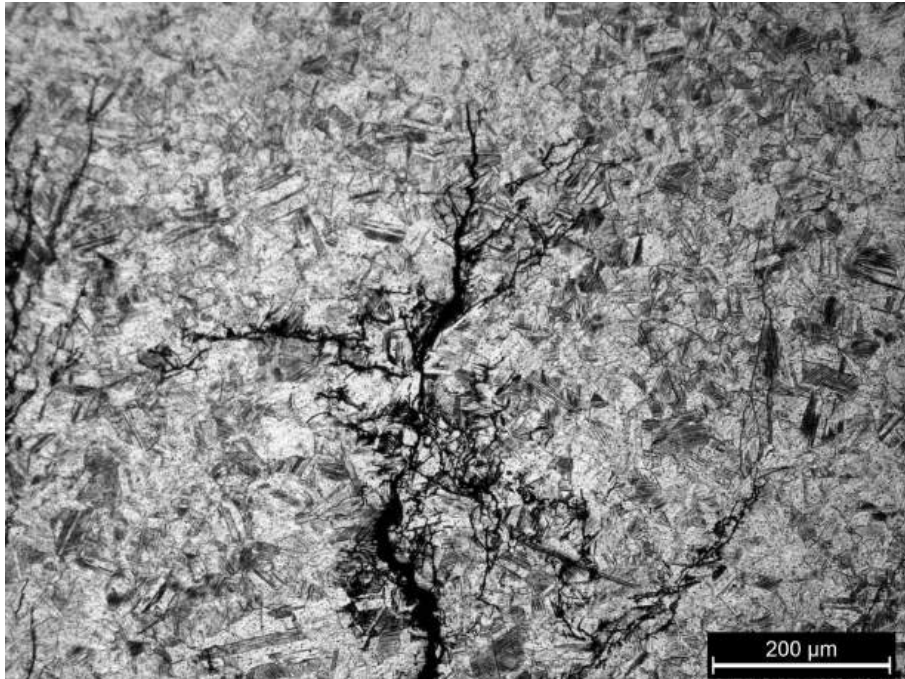
EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

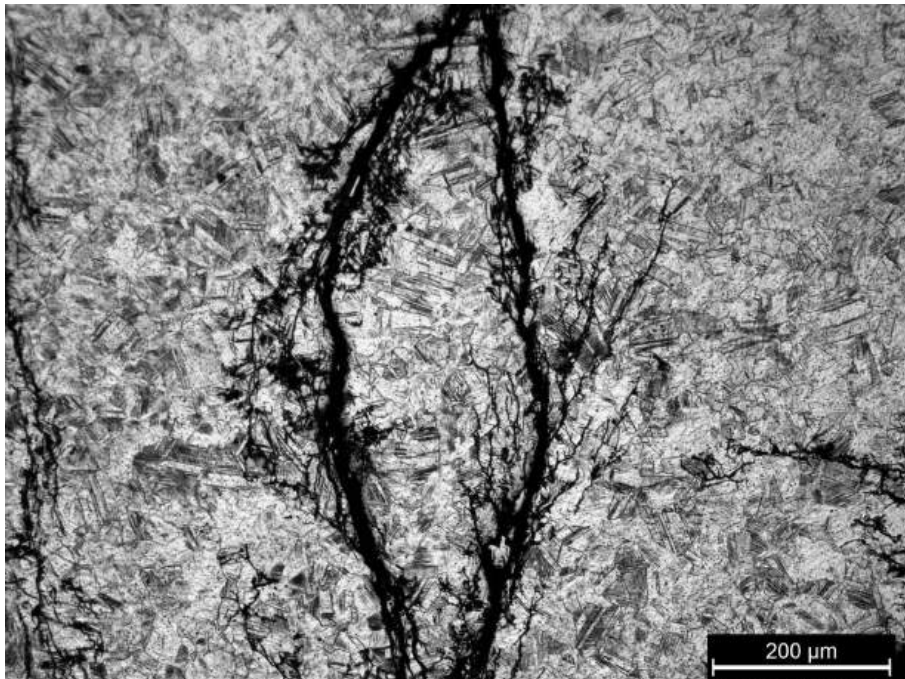
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
MgK	4.35	8.99	0.0119	1.1063	0.2466	1.0008
AlK	0.84	1.57	0.0031	1.0733	0.3366	1.0017
SiK	1.54	2.75	0.0077	1.1041	0.4527	1.0027
MoL	2.79	1.46	0.0201	0.8897	0.8094	1.0035
ClK	4.60	6.52	0.0369	1.0579	0.7519	1.0083
K K	0.45	0.57	0.0041	1.0577	0.8516	1.0226
CaK	1.29	1.62	0.0129	1.0811	0.8941	1.0345
CrK	14.44	13.95	0.1585	0.9864	0.9775	1.1382
MnK	1.14	1.04	0.0109	0.9693	0.9866	1.0027
FeK	65.70	59.08	0.6309	0.9883	0.9681	1.0036
NiK	2.86	2.45	0.0259	1.0053	0.9010	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 7.5: #1: Analisi EDXS della superficie pulita



(a)



(b)

Figura 7.6: Metallografie del campione #1

7.2 Campione #2

Il resinato rotti a Masua ha presentato sin dall'esame visivo uno stato migliore degli altri pezzi in esame. Osservazioni al microscopio ottico della superficie hanno confermato la presenza di cricche apprezzabili solamente nelle immediate vicinanze della superficie di frattura o direttamente fuoriuscenti da essa. Interessante risulta essere la posizione della superficie di frattura, che si trova nelle vicinanze del cordone di saldatura. Nonostante l'intuizione possa portare a pensare a fenomeni di sensibilizzazione che abbiano indebolito il pezzo nella *Zona Termicamente Alterata*, la ridotta percentuale di carbonio rilevata da analisi al quantometro indica come il materiale rispetti le ridotte quantità di carbonio necessarie per la denominazione di AISI 304L, materiale che non può andare -proprio per questa caratteristica- incontro a questo tipo di indebolimento². Un'altra spiegazione possibile è invece basata sulla considerazione che la zona di rottura si trova in corrispondenza della prima parte dell'ancoraggio al di fuori della roccia. Il concentrarsi di tensioni meccaniche in questa zona, unita all'accumulo di sali in questa parte per motivi geometrici (lo spray marino che scorre sulla roccia tenderà a depositarsi in corrispondenza di questa parte della protezione, incontrandola come ostacolo sul proprio cammino) può originare infatti condizioni particolarmente aggressive.

Le immagini SEM hanno mostrato, come nel caso del campione #1, la presenza di un omogeneo e compatto strato di prodotti di corrosione (riconoscibili anche qui dal colore grigio in modalità BSE. Si veda la figura 7.8 a fronte), mentre le analisi EDXS della superficie di frattura testimoniano la presenza di alte concentrazioni di Cl e Ca. Particolarmente interessante risulta essere l'accumulo di Ca ai bordi della cricca, che passa qui da valori del 2-3% a quasi il 30% in peso (immagini 7.9 a pagina 60 e 7.10 a pagina 61). Anche in questo caso le analisi della superficie pulita hanno confermato che il pezzo è composto da acciaio AISI 304, come supposto inizialmente. Dal punto di vista dei campioni metallografici si riscontrano cricche con la medesima morfologia del caso precedente, particolarmente concentrate sul fondo della superficie di frattura *a coppa* (immagine 7.11 a pagina 62). La morfologia transgranulare della cricca è anche confermata dalle immagini della superficie di frattura ripulita: si veda l'immagine SEM 7.12 a pagina 63.

²Il contenuto estremamente ridotto di C evita la formazione dei carburi di cromo responsabili della sensibilizzazione

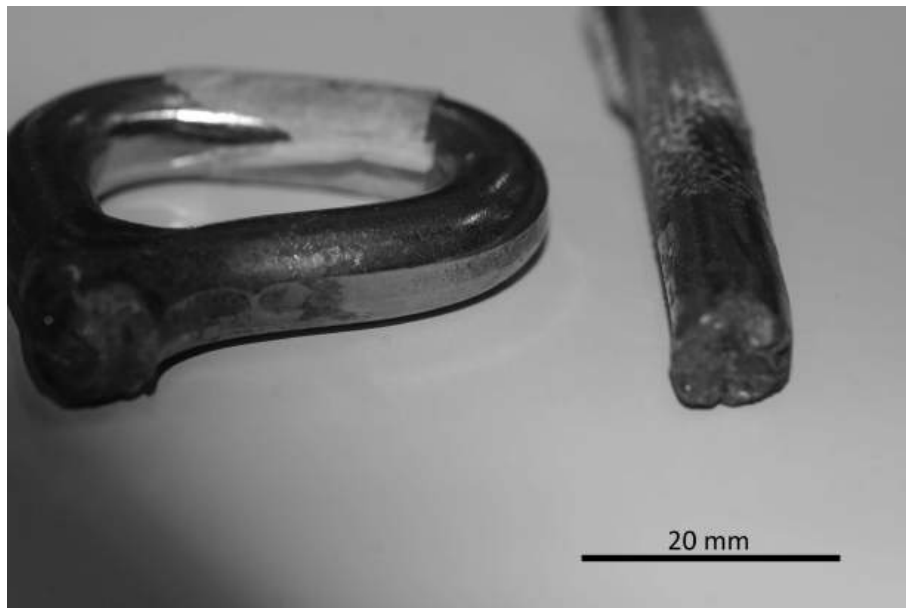


Figura 7.7: #2: Vista delle due superfici di frattura. Si noti il colore marrone-rosso tipico dei prodotti di corrosione a base ferro, adesi e di difficile rimozione

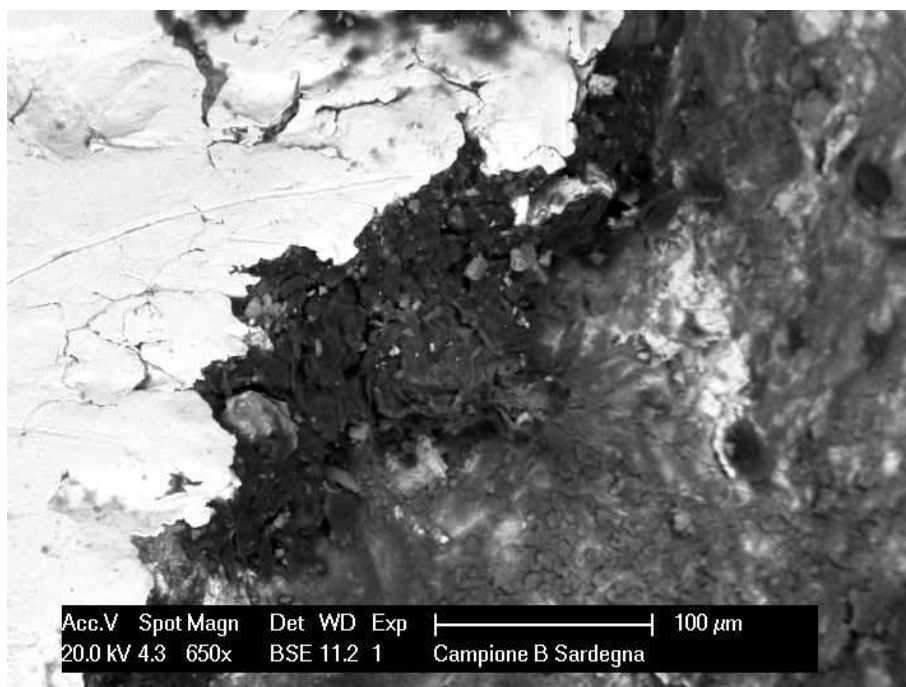


Figura 7.8: #2: Immagine al SEM della superficie laterale del pezzo in prossimità di quella di frattura. Si noti il colore più scuro della superficie interna

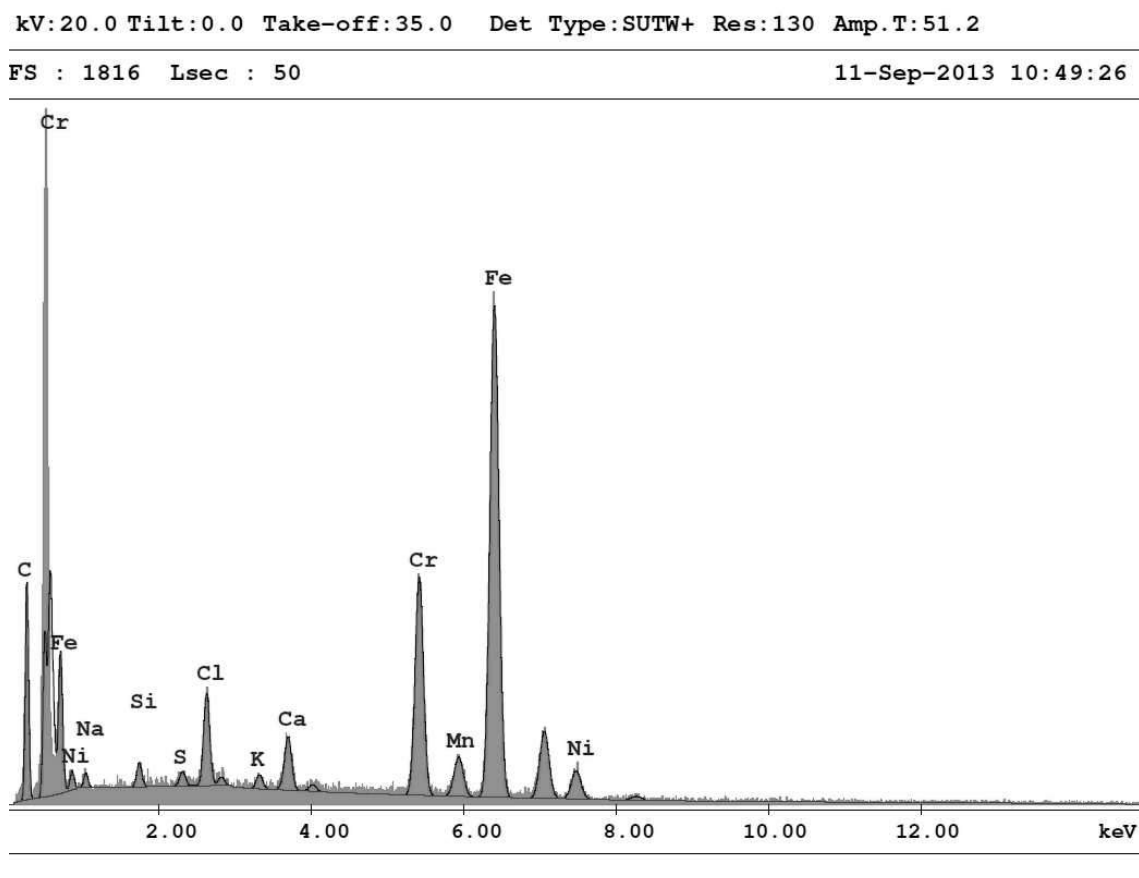


Figura 7.9: #2: Analisi EDXS della superficie di frattura. La zona analizzata copre l'intera superficie.

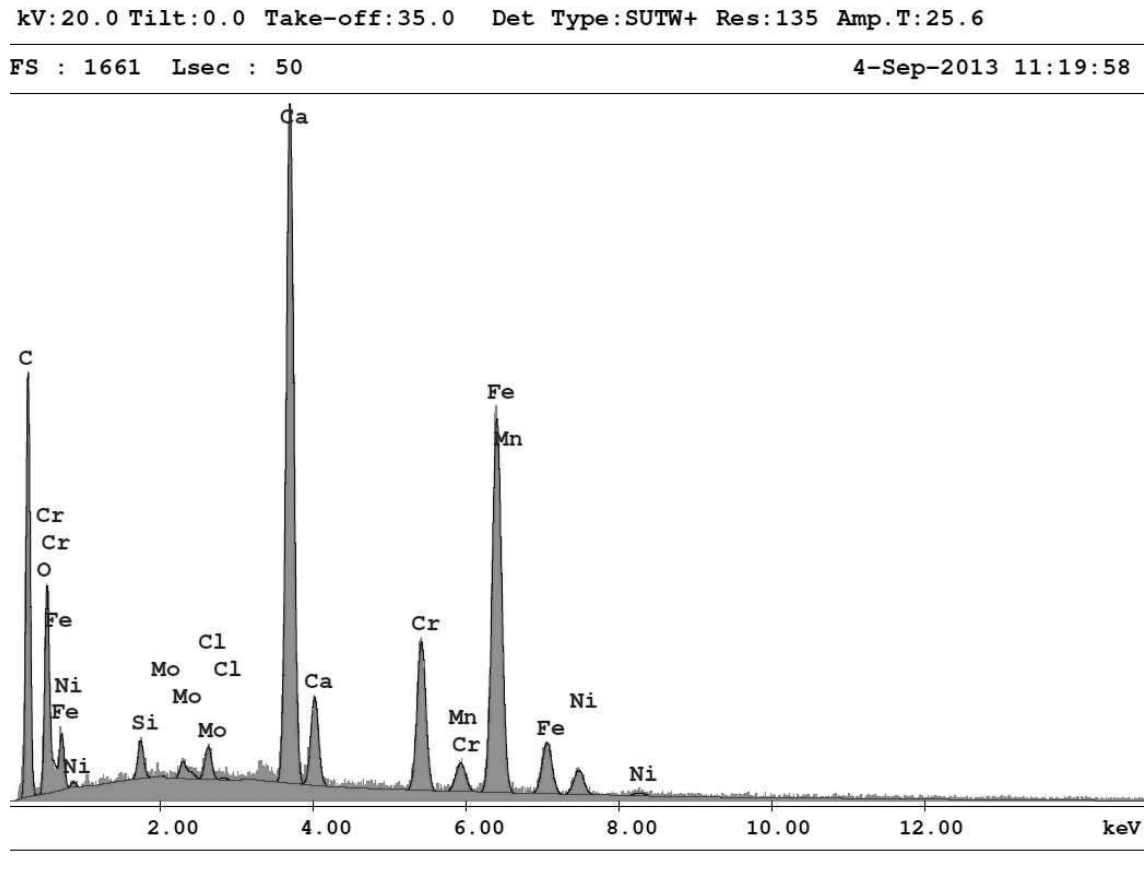
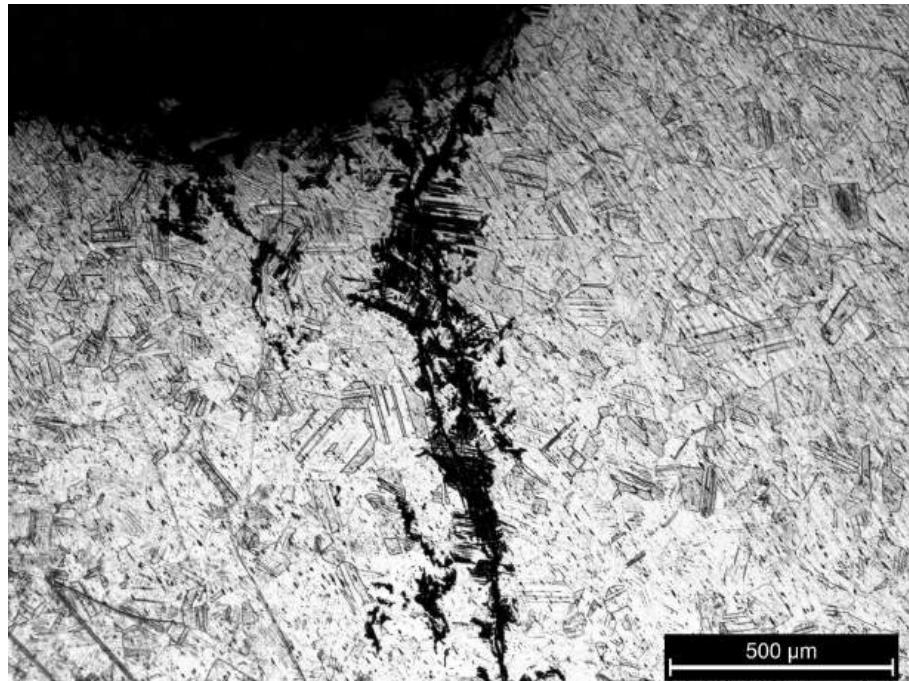
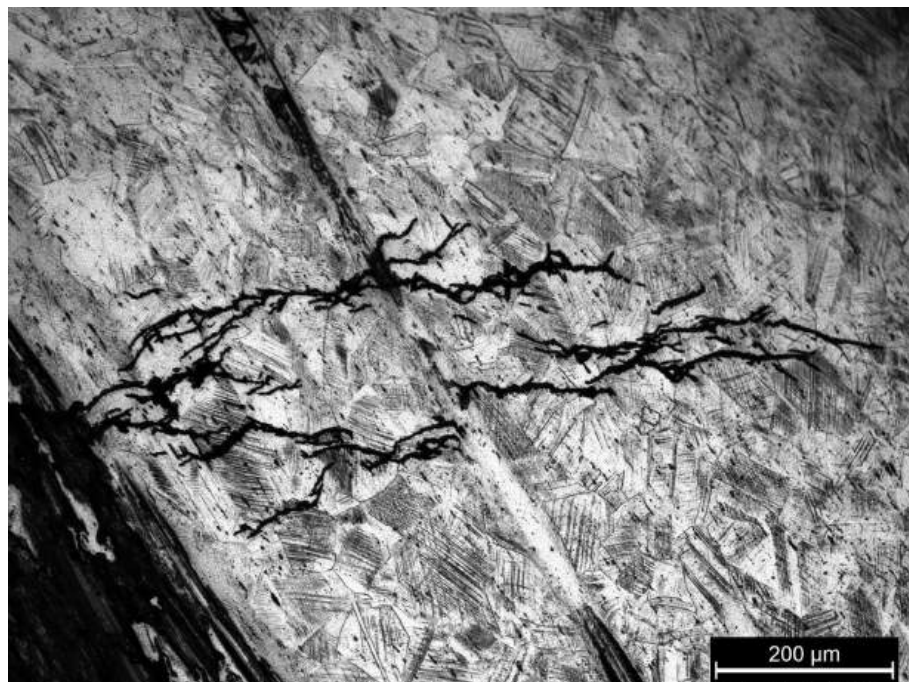


Figura 7.10: #2: Analisi EDXS della superficie di frattura ai margini di una cricca



(a) Cricca sul fondo della superficie di frattura



(b) Ulteriori cricche

Figura 7.11: Metallografie del campione #2

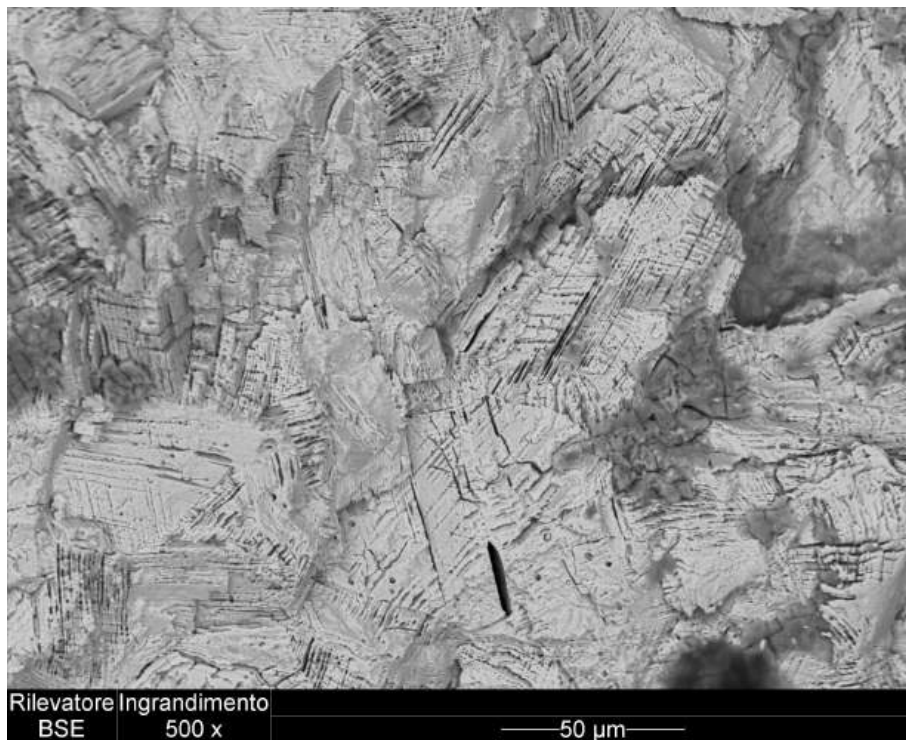
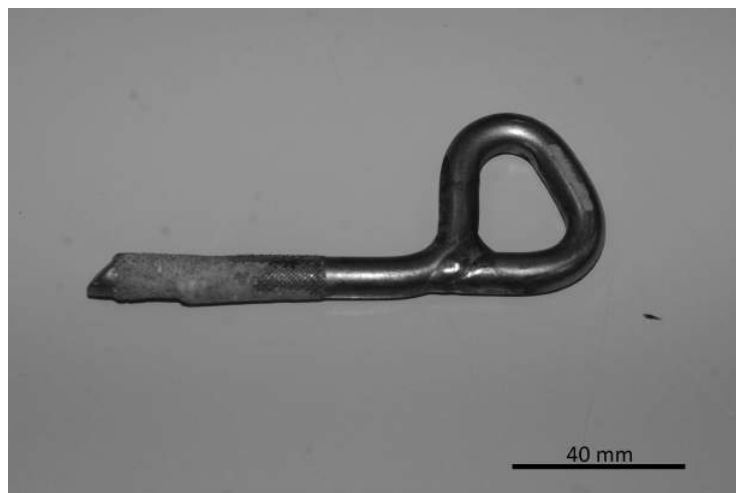


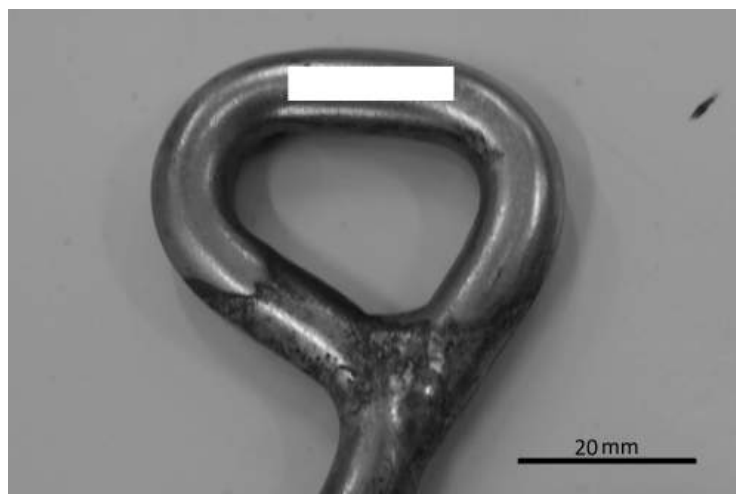
Figura 7.12: #2: Immagine SEM della superficie di frattura pulita. Si noti come la frattura abbia sezionato i grani cristallini

7.3 Campione #3

Il resinato chiamato *Campione #3* non è andato incontro a rottura, quanto ad un generico attacco corrosivo superficiale riscontrabile ad occhio nudo nella forma di macchie rossastre (immagine 7.13). Osservazioni a 50 ingrandimenti del manufatto hanno confermato l'assenza di cricche sull'intera superficie ed un limitato spessore di materiale interessato dall'attacco. Ci si è perciò limitati ad analisi chimiche del materiale al quantometro, che hanno testimoniato composizioni chimiche in linea con quelle richieste per la tipologia 304L.

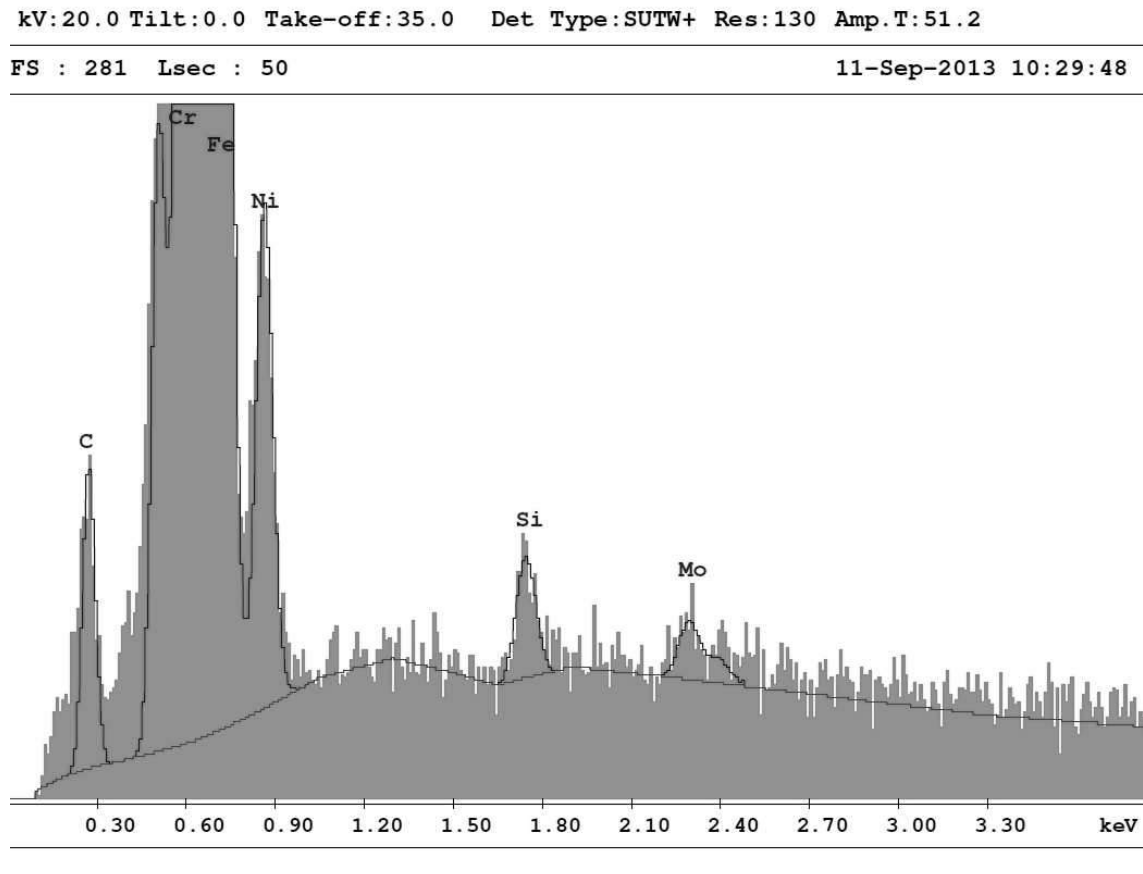


(a) Il resinato



(b) Dettaglio della testa del resinato

Figura 7.13: #3: Il resinato recuperato a Carloforte (Isola di San Pietro - Sardegna - Italia)



EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	1.02	2.00	0.0050	1.1141	0.4350	1.0015
MoL	0.97	0.56	0.0070	0.8993	0.7931	1.0019
CrK	18.86	19.94	0.2141	0.9963	0.9879	1.1535
MnK	1.54	1.55	0.0152	0.9791	0.9947	1.0086
FeK	68.59	67.52	0.6695	0.9985	0.9669	1.0111
NiK	9.01	8.44	0.0821	1.0158	0.8964	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 7.14: #3: Analisi EDXS della superficie pulita

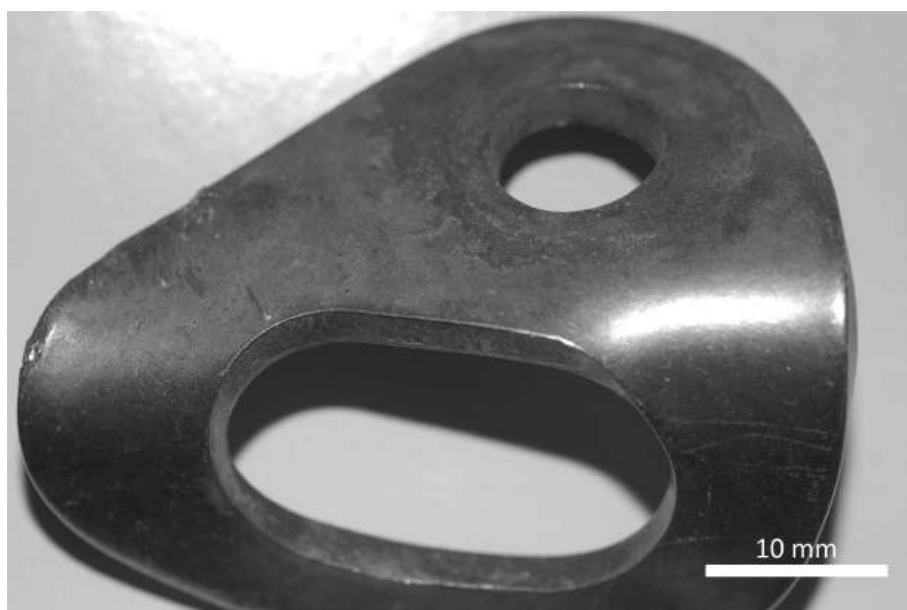
7.4 Campione #4

Anche in questo caso la protezione non presenta -tanto ad analisi visive quanto a più approfondite osservazioni al microscopio- segni di rotture o cricche sulla superficie. Gli unici danneggiamenti sono anche qui zone di colore arancio-rossastro sempre superficiali (si veda l'immagine 7.15 a fronte). Sono state perciò effettuate le stesse analisi del campione precedente, che hanno portato alle medesime conclusioni rispetto al materiale utilizzato.

Analisi chimiche del campione roccioso hanno invece testimoniato una composizione a base di silicio ed alluminio, che porta a collocare la roccia nella famiglia degli allumino-silicati (immagine 7.16 a pagina 68). Calcio e Mg sono anche qui presenti, seppur in percentuali minori rispetto a quelle presenti nelle rocce calcaree. Se questo aspetto da una parte giustifica il rapporto in peso Na-Ca ben diverso da 25.5:1 sulla superficie del campione così come quello Na-Mg anch'esso distante dai valori tipici del depositi di sale marino (si veda l'immagine 7.17 a pagina 69), dall'altro non spiega la sostanziale assenza di danni sul manufatto. Le ipotesi al riguardo possono essere molteplici e necessitano in ogni caso di ulteriori investigazioni. Si può supporre tuttavia la presenza sul campione di un microclima straordinariamente secco (con valori di RH inferiori al 25-30%), che eliminando quasi completamente l'elettrolita blocca il processo corrosivo, nonostante le altre condizioni siano ad esso altamente favorevoli.



(a) Panoramica dei due elementi componenti il campione #4



(b) Dettaglio della placchetta

Figura 7.15: Campione #4

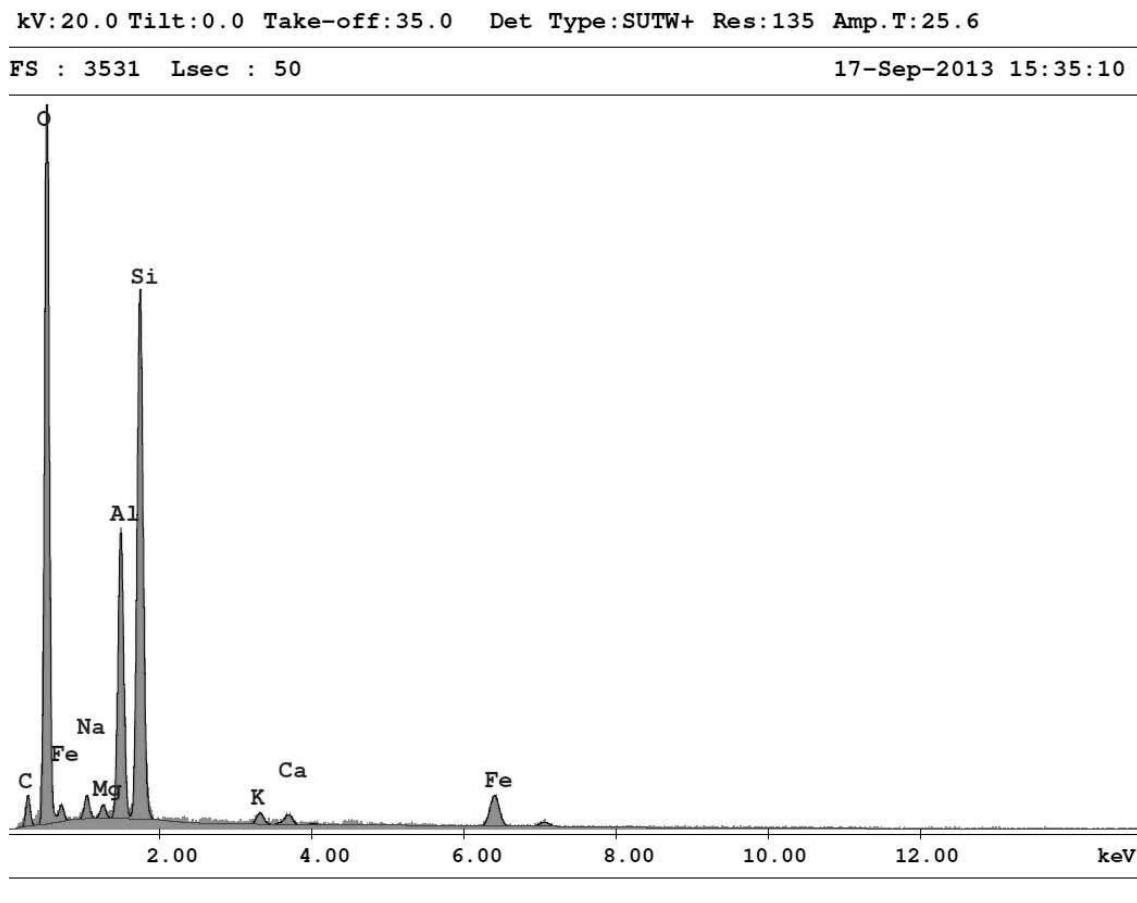
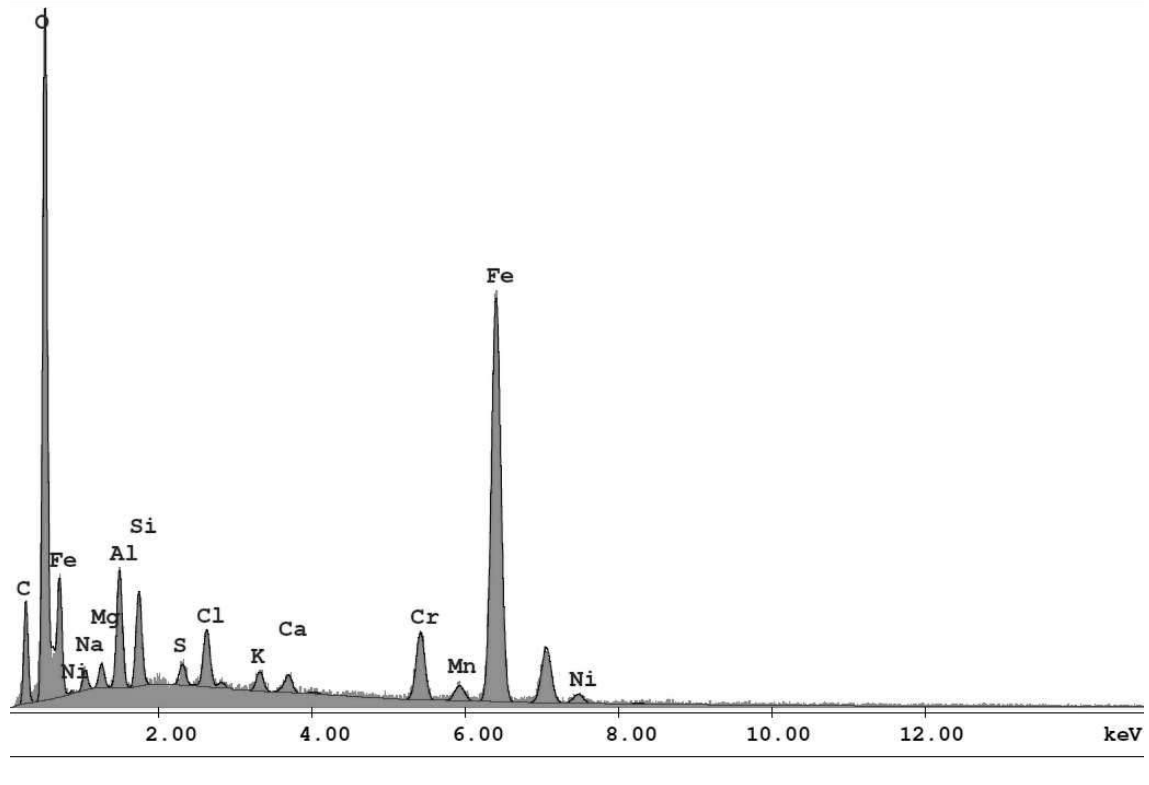


Figura 7.16: #4: Analisi EDXS della roccia

kV:20.0 Tilt:0.0 Take-off:35.0 Det Type:SUTW+ Res:135 Amp.T:25.6

FS : 2650 Lsec : 50

17-Sep-2013 15:13:45



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
NaK	2.53	4.95	0.0049	1.0654	0.1801	1.0011
MgK	2.05	3.80	0.0058	1.0918	0.2594	1.0019
AlK	8.11	13.54	0.0311	1.0593	0.3610	1.0021
SiK	5.33	8.55	0.0259	1.0898	0.4446	1.0020
S K	1.09	1.54	0.0078	1.0917	0.6478	1.0058
ClK	2.96	3.77	0.0229	1.0418	0.7353	1.0077
K K	1.10	1.26	0.0100	1.0427	0.8543	1.0204
CaK	1.03	1.16	0.0101	1.0660	0.8938	1.0315
CrK	6.62	5.74	0.0731	0.9722	0.9783	1.1599
MnK	1.06	0.87	0.0101	0.9551	0.9874	1.0025
FeK	65.67	52.96	0.6301	0.9736	0.9822	1.0034
NiK	2.43	1.86	0.0219	0.9899	0.9090	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 7.17: #4: Analisi della superficie della placchetta

7.5 Campione #5

Il quinto campione segue le considerazioni fatte per i due precedenti (immagini 7.18). In particolare, l'assenza di danneggiamenti importanti (sulla superficie si notano solamente lievi aloni) è qui confermata dalle osservazioni già fatte in precedenza. Particolarmente interessante risulta essere l'assenza di tutti gli elementi (primo fra tutti il Cl) considerati fino a questo punto e responsabili dei fenomeni di danneggiamento (immagine 7.19 a fronte). Questo aspetto è giustificabile in primo luogo con il possibile montaggio in zone esposte ad importanti e costanti precipitazioni; a questo si aggiunge l'installazione dei reperti su roccia granitica, che non dà luogo ai fenomeni di dilavamento di Ca e Mg discussi in precedenza. In ogni caso l'assoluta assenza di Cl ben si accorda con le sostanziali perfette condizioni di tutti i reperti, nonostante questi presentino composizioni chimiche corrispondenti all'acciaio AISI 301, che presenta rispetto al 304 ed al 316 una minore resistenza a tutti i tipi di corrosione.



(a)



(b)

Figura 7.18: Panoramica dell campione #5

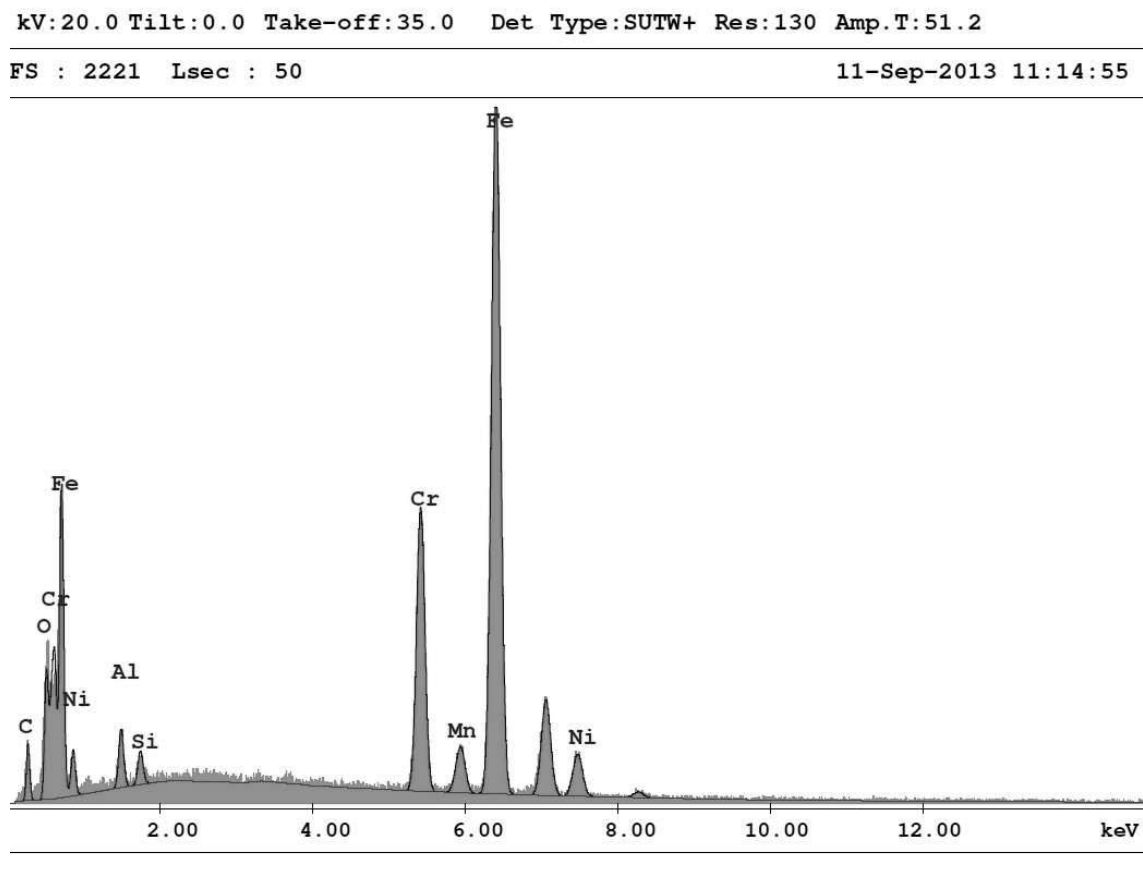
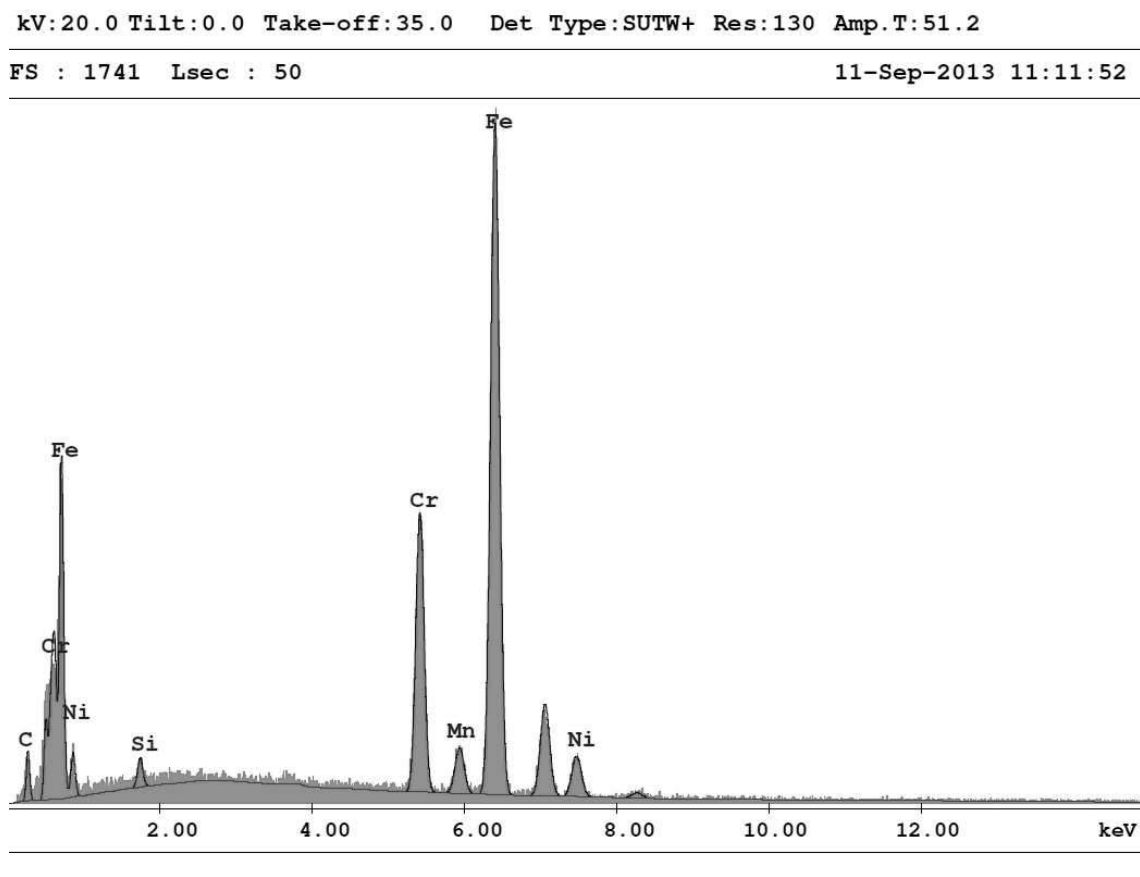


Figura 7.19: #5: Analisi della superficie della placchetta



EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
SiK	1.09	2.13	0.0053	1.1134	0.4341	1.0014
CrK	17.79	18.73	0.2046	0.9956	0.9894	1.1671
MnK	1.06	1.06	0.0104	0.9784	0.9960	1.0068
FeK	72.86	71.38	0.7110	0.9977	0.9696	1.0088
NiK	7.19	6.70	0.0652	1.0150	0.8934	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 7.20: #5: Analisi del materiale

7.6 Campione #6

Al contrario dei precedenti, questo campione presenta importanti e diffusi attacchi su tutta la superficie. Benché una lunga cricca sia ben visibile sull'estradosso (dove le tensioni di trazione sono maggiori - immagine 7.21), analisi al microscopio ottico mostrano in realtà un'ampia rete di cricche percorrere tutto il campione. Questa diviene manifesta tentando di sezionare il pezzo, causando un completo sbriciolamento del materiale (immagine 7.22 nella pagina seguente).

Dal punto di vista delle analisi chimiche il materiale si dimostra essere, come nel caso del campione #5, acciaio AISI 301. Le stesse eseguite sulla superficie di frattura fresca (ottenuta dall'apertura del campione lungo la ricca ben visibile nell'immagine 7.21) mostrano invece, come già discusso per i campioni precedenti, elevate concentrazioni di Mg, Ca, Na e -soprattutto- Cl, con rapporti in peso sempre differenti da quelli tipici del sale marino (immagine 7.23 a pagina 75). Gli stessi valori si sono riscontrati anche nelle altre fessurazioni che percorrono il campione in pressoché tutte le direzioni.

Campione metallografici hanno evidenziato l'estendersi di cricche in maniera massiva in tutta la sezione del campione, generalmente transgranulari ed altamente ramificate e per questo in accordo con le caratteristiche tipiche della TGSCC. Si vedano le immagini 7.24 a pagina 76.

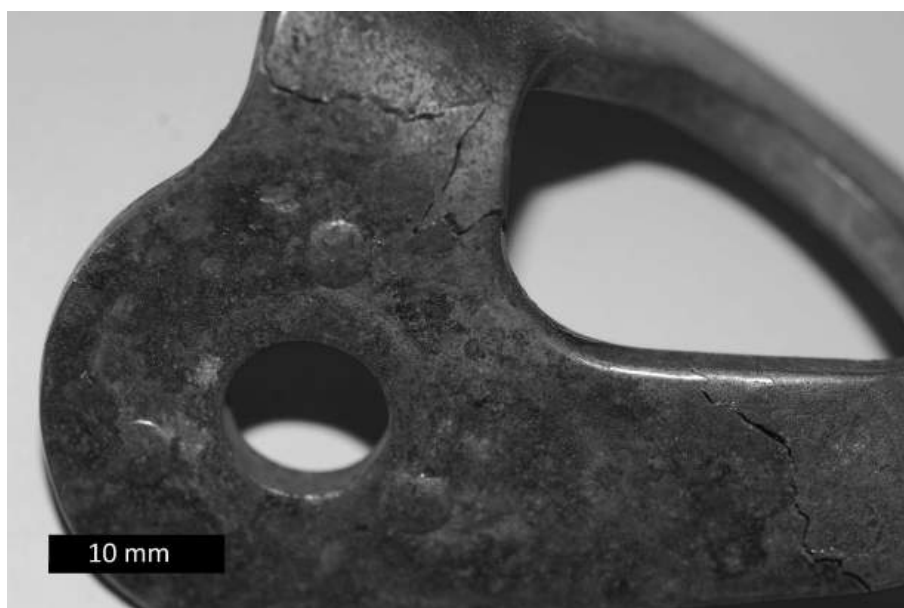
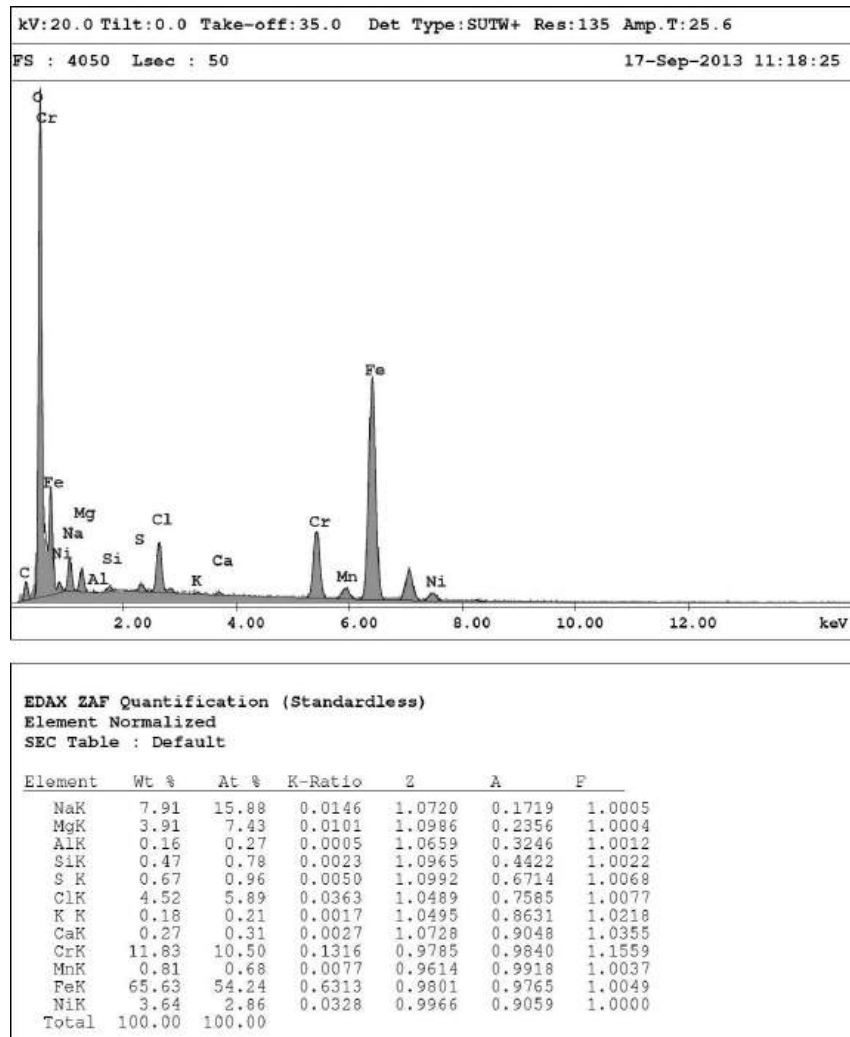


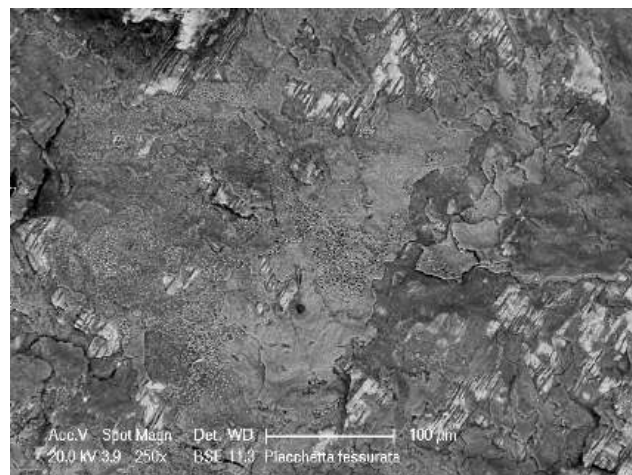
Figura 7.21: Dettaglio del campione #6. E' ben visibile la lunga cricca che ne percorre l'estradosso



Figura 7.22: #6: Una delle parti ottenute dopo la rottura lungo la cricca mostrata in figura 7.21 nella pagina precedente. Si notino le cricche percorrenti il campione, con conseguente struttura altamente indebolita del pezzo

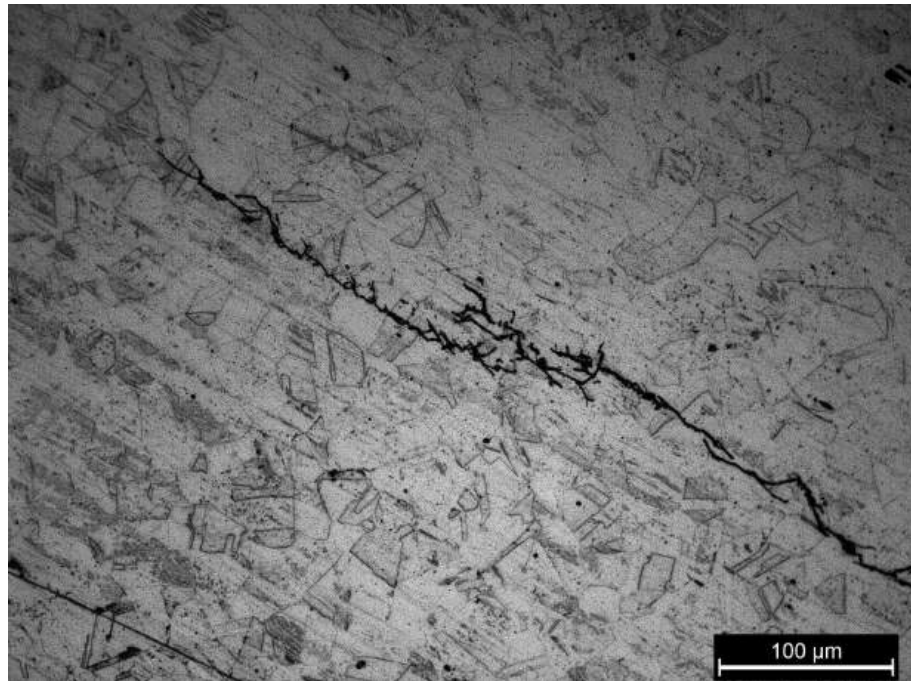


- (a) Analisi EDXS della superficie di frattura ottenuta dall'apertura della cricca mostra nell'immagine 7.21 a pagina 73

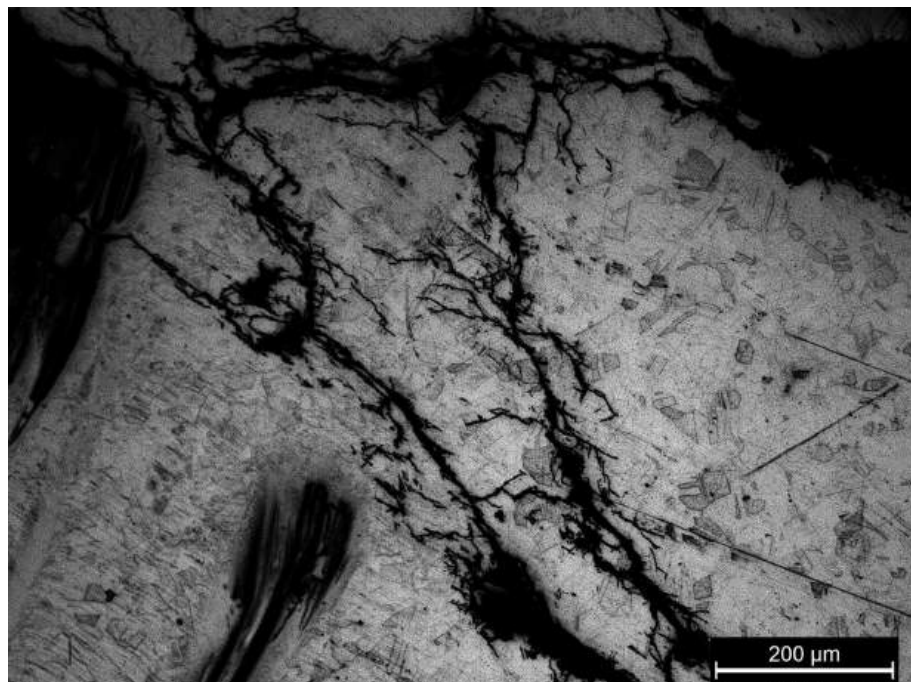


- (b) Area di analisi da cui è stata ricavato lo spettro EDXS precedente. Si noti lo strato di prodotti di corrosione che ricopre il metallo.

Figura 7.23: Analisi della superficie fratturata del campione #6



(a)



(b)

Figura 7.24: Metallografie del campione #6

7.7 Campione #7

Il dado in esame presenta caratteristiche simili al campione precedente: un esteso attacco corrosivo generalizzato è ben osservabile, a cui si affiancano evidenti segni di cricche visibili ad occhio nudo. In particolare, una larga fessurazione ne solca una delle facce (immagine 7.26a nella pagina seguente). Anche in questo caso, così come per il campione #6, osservazioni al microscopio ottico mostrano un'estesa rete di cricche secondarie su tutta la superficie del pezzo (figura 7.25).

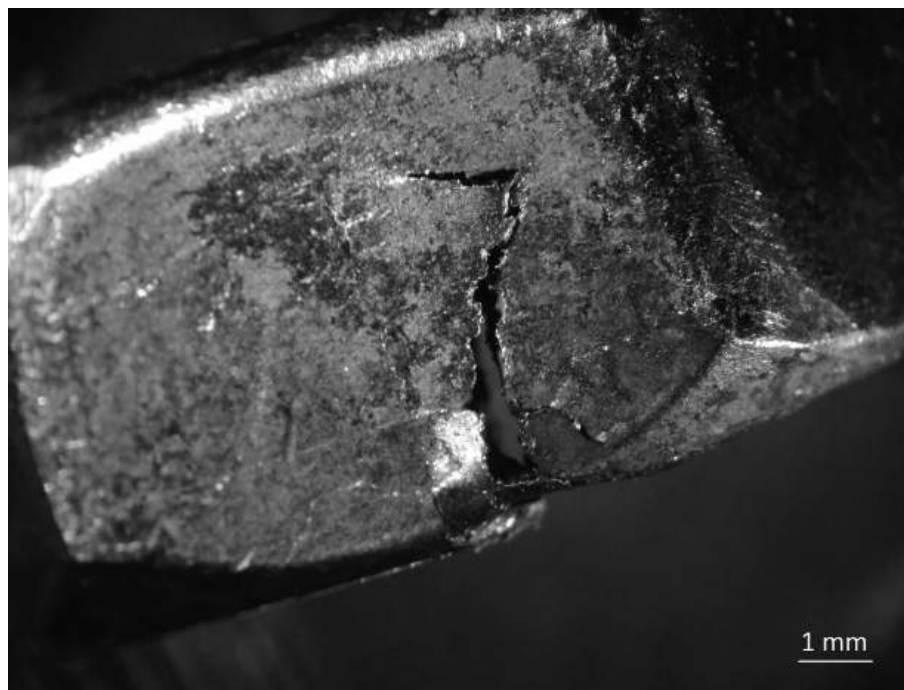
Lo schema di lavoro in questo caso ha ricalcato quello seguito per il campione precedente, con l'apertura del campione lungo la fessura principale per esporre la superficie di frattura fresca. L'analisi del materiale ha rivelato una composizione corrispondente alle richieste dell'acciaio AISI 304, mentre analisi EDXS della superficie della cricca principale hanno mostrato sì la presenza di alti tenori di Cl, ma una sostanziale assenza di Ca (al massimo rilevato prossimo all' 1% in peso), in favore invece del Na (immagine 7.27 a pagina 79). Il Mg è stato rilevato a zone alterne ed in particolare in corrispondenza dei margini delle cricche.

La cricca in questo caso sembra aver avuto origine presso lo stampaggio del nome commerciale su una delle facce piane del dado (figura 7.26b nella pagina successiva), probabilmente favorito da fenomeni segregativi nella zona del filetto (al riguardo si veda Johns e Shemwell [3]). Ulteriori valutazioni del preciso meccanismo verificatosi sono però difficili a causa dello stato di degrado avanzato del campione.

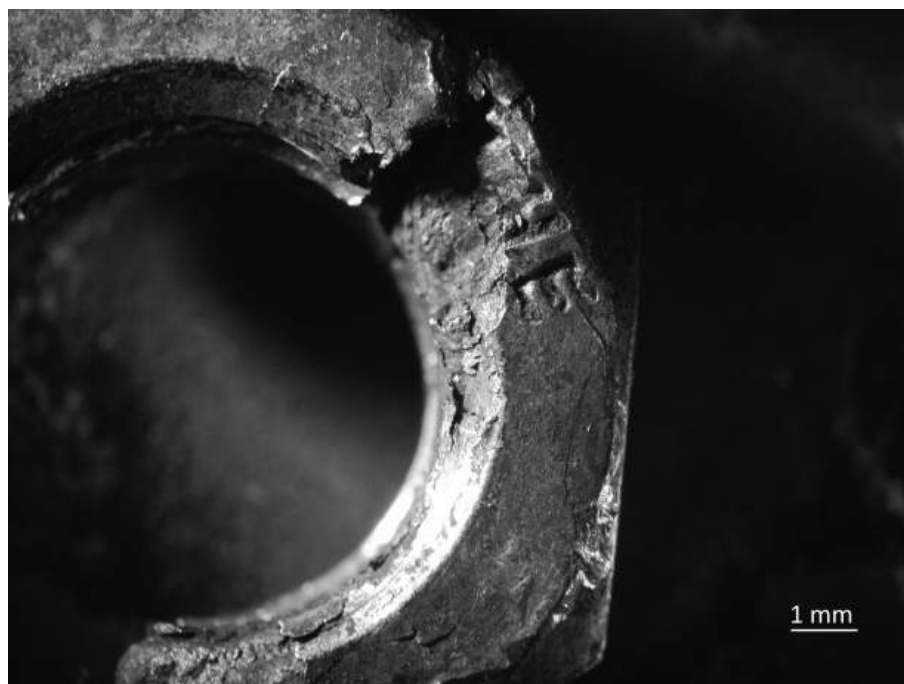
La morfologia delle cricche osservabili nelle metallografie (figura 7.29 a pagina 81) presenta le stesse caratteristiche rilevabili negli altri campioni: transgranularità e molteplici ramificazioni.



Figura 7.25: Campione #7. Si noti l'importante attacco corrosivo (distanza fra lati paralleli: 12 mm)



(a) Vista laterale



(b) Vista dall'alto

Figura 7.26: Panoramica del campione #7

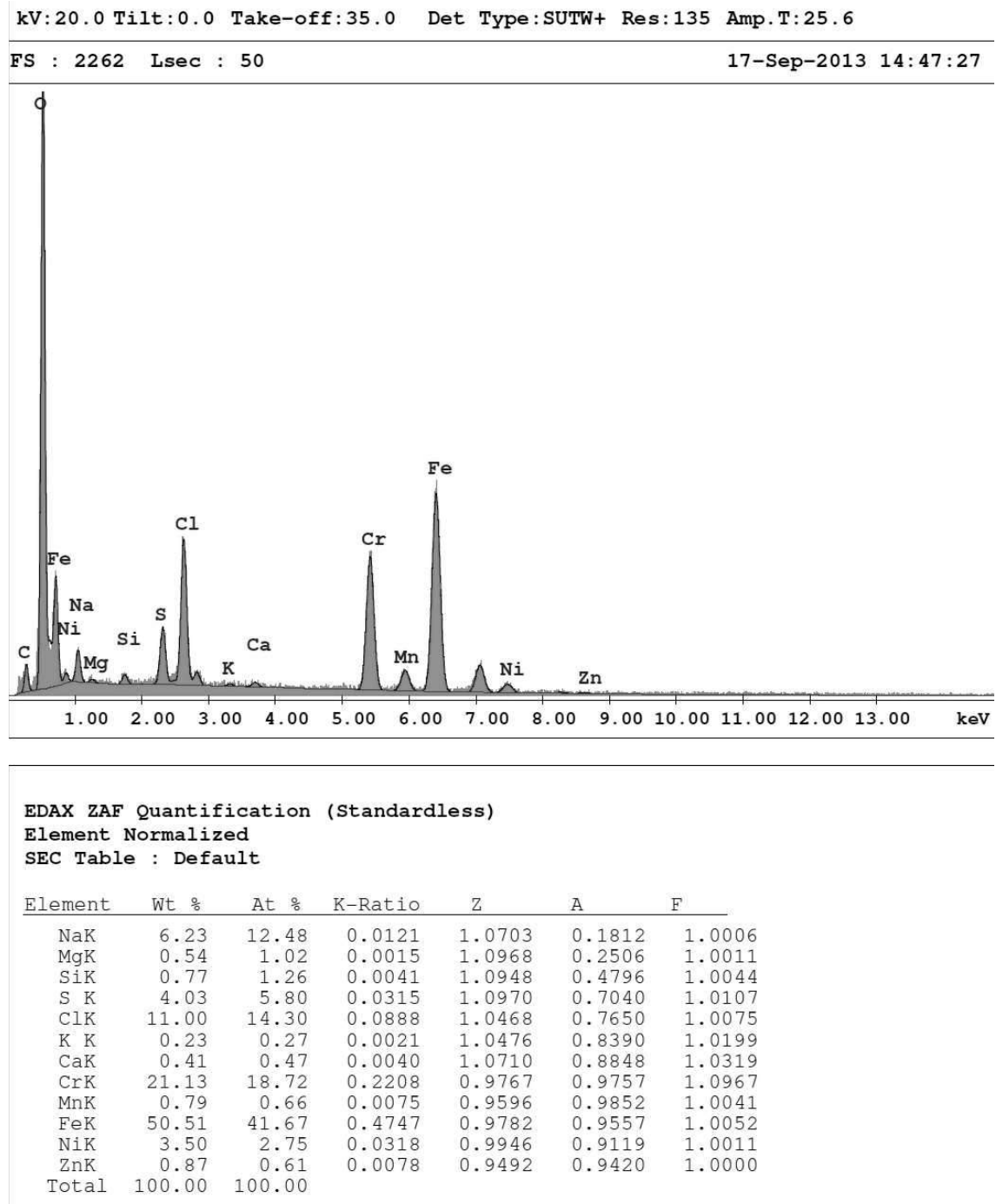
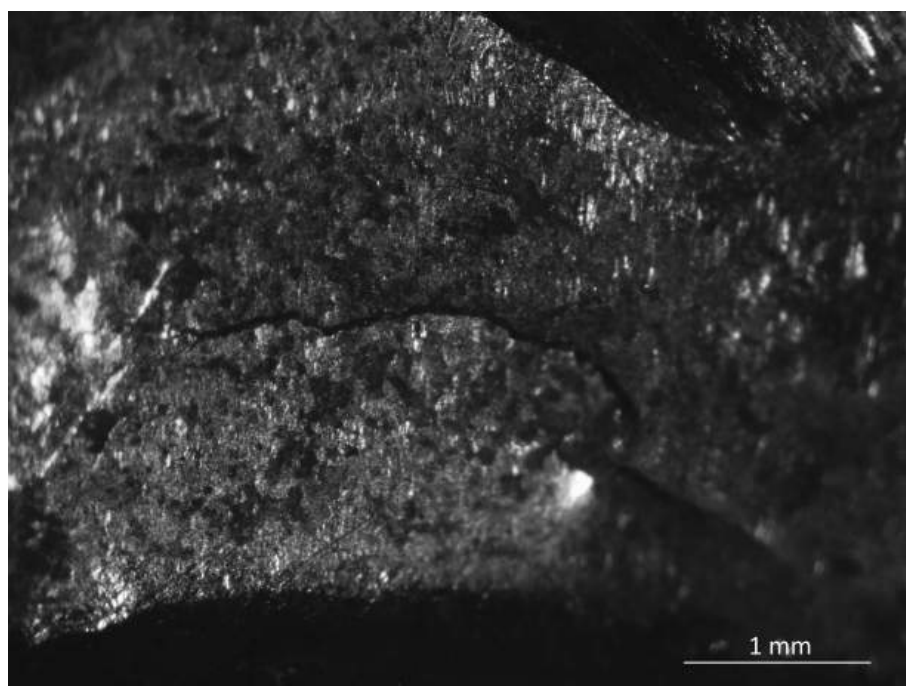


Figura 7.27: #7: Analisi della superficie di frattura

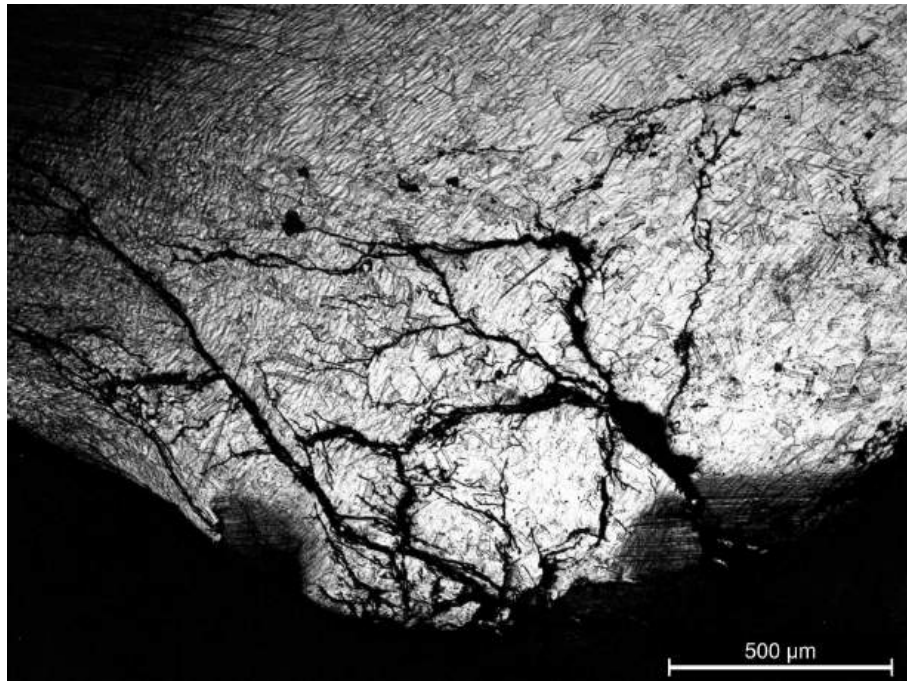


(a)

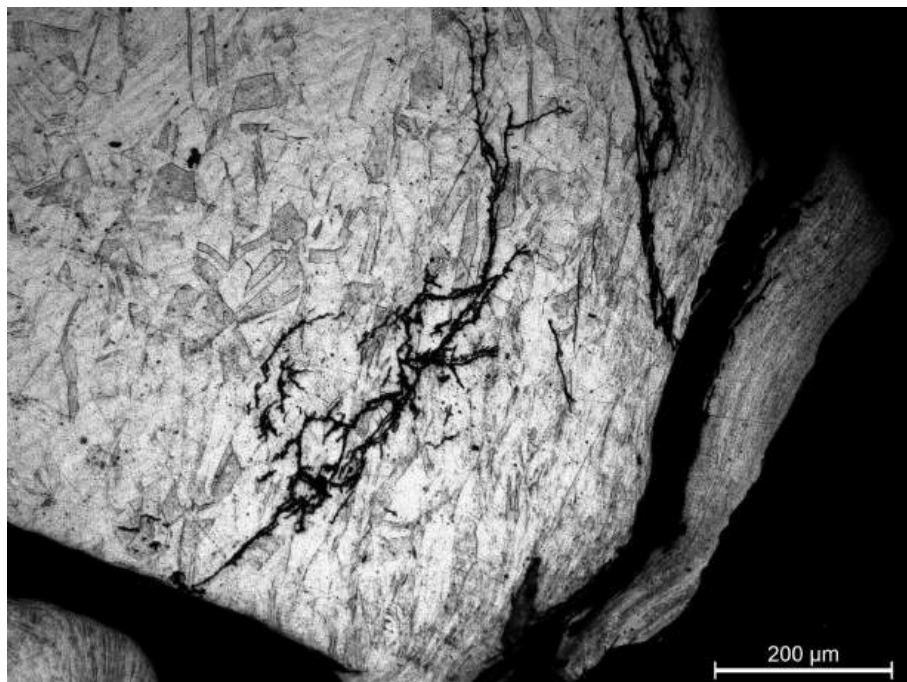


(b)

Figura 7.28: Alcune cricche riscontrate sulla superficie del campione #7



(a)



(b)

Figura 7.29: Metallografie del campione #7

7.8 Campione #8

Anche questo campione si presenta nelle medesime condizioni dei due precedenti: la frattura -avvenuta sul filetto del tassello in corrispondenza della superficie del dado a contatto con la placchetta- si presenta come il danneggiamento principale; sono tuttavia presenti cricche secondarie sulle facce laterali del dado ed un'importante corrosione generalizzata.

Le considerazioni effettuate per il campione precedente possono essere qui ripetute, essendo confermate dai medesimi risultati sperimentali: il materiale corrisponde agli standard dell'acciaio AISI 304 (con addirittura un'abbondanza di Mo -prossima all'1%- che è benefico per la resistenza a corrosione ed in particolare per quella a pitting e SCC), mentre l'analisi EDXS della superficie di frattura ha mostrato valori molto alti di Ca, Na, Cl e Mg (si veda l'immagine 7.33 a pagina 85).

Una menzione a parte merita l'analisi metallografica (ottenuta in questo caso dalla sezione del filetto). Oltre al riscontro di cricche simili a quelle trovate negli altri campioni, si sono riscontrate fitte bande nere di uguale orientazione su tutta la superficie di analisi. Osservazioni a maggiori ingrandimenti hanno portato a rilevare come esse siano composte da precipitati di forma nodulare allungata (si vedano le immagini 7.32 a pagina 84). Sono queste particelle di ferrite primaria originatesi durante il raffreddamento dalla fase austenitica effettuato durante il ciclo di produzione. La successiva laminazione a cui sono sottoposte le barre per la produzione di tasselli ne ha stirato la forma in direzione assiale, causando l'effetto ben visibile nelle immagini di questo paragrafo. Questa tesi è confermata dal diagramma di Schneider, che indica come la presenza di ferrite sia possibile per valori di Cr e Ni equivalenti pari a quelli ricavabili dalle analisi 7.33 a pagina 85. Benché il diagramma sia valido solo in caso di normalizzazione, testimonia come raffreddamenti con velocità ridotte possano portare alla formazione di ferrite per il materiale in esame (immagine 7.31).

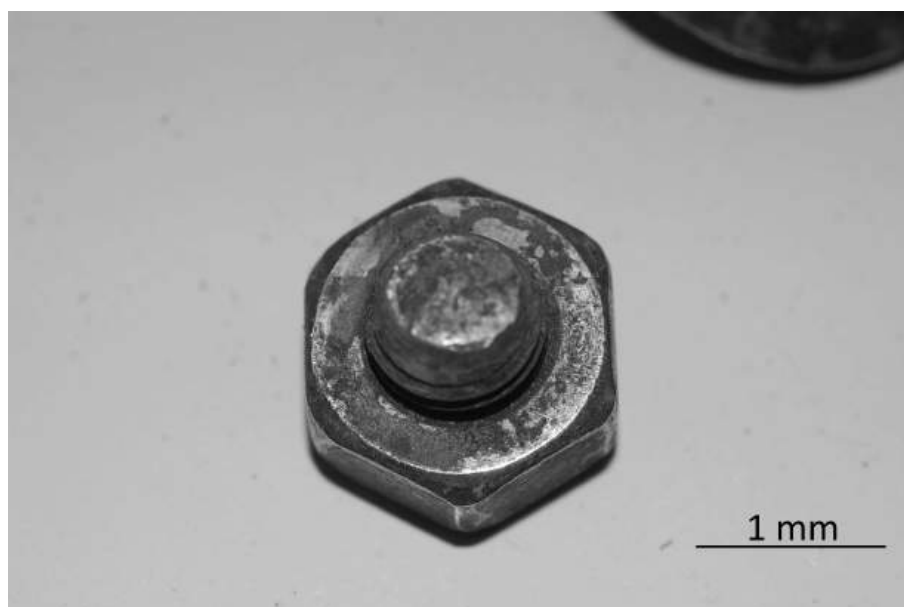


Figura 7.30: Vista dall'alto del campione #8

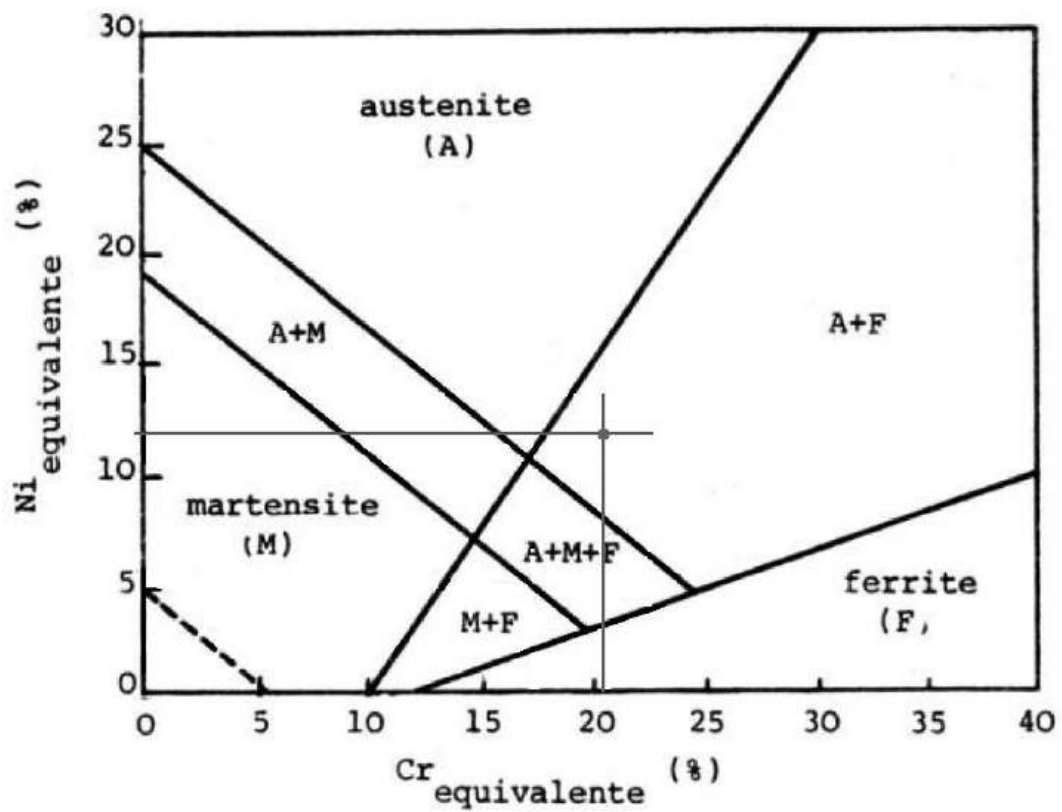
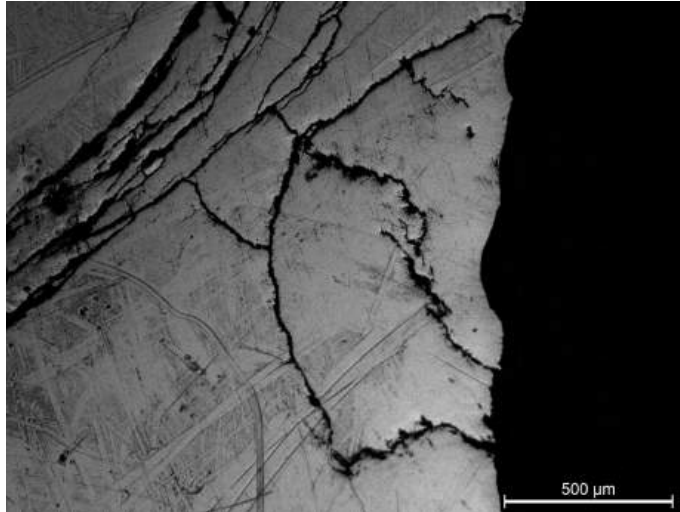
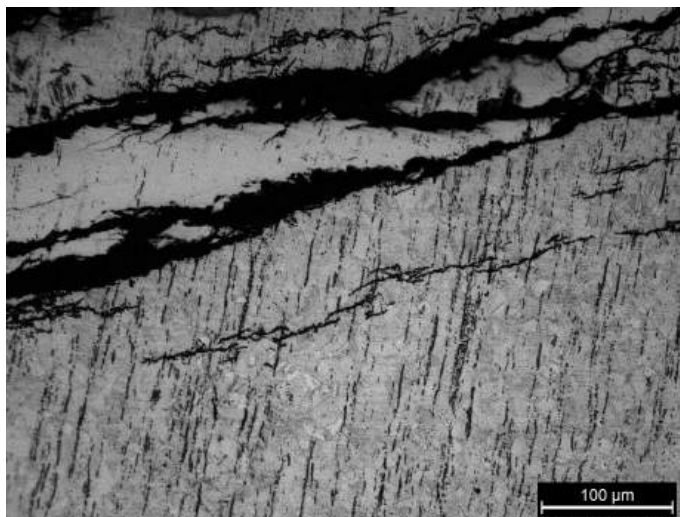


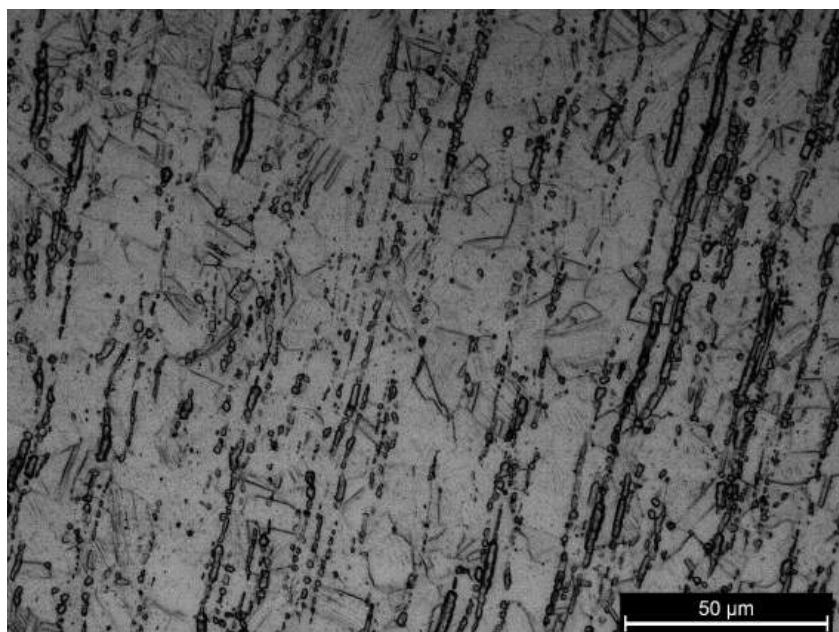
Figura 7.31: Diagramma di Schneider per acciai inossidabili austenitici normalizzati (da Cigada e Re [2]). Le linee rosse danno la collocazione approssimativa all'interno del diagramma del campione #8



(a) Campione metallografico prima dell'attacco elettrochimico



(b) Campione metallografico dopo attacco elettrochimico. Sono ben visibili le bande di ferrite primaria



(c) Ingrandimento della ferrite primaria. Si nota la forma nodulare, allungata dalla laminazione

Figura 7.32: Metallografie del campione #8

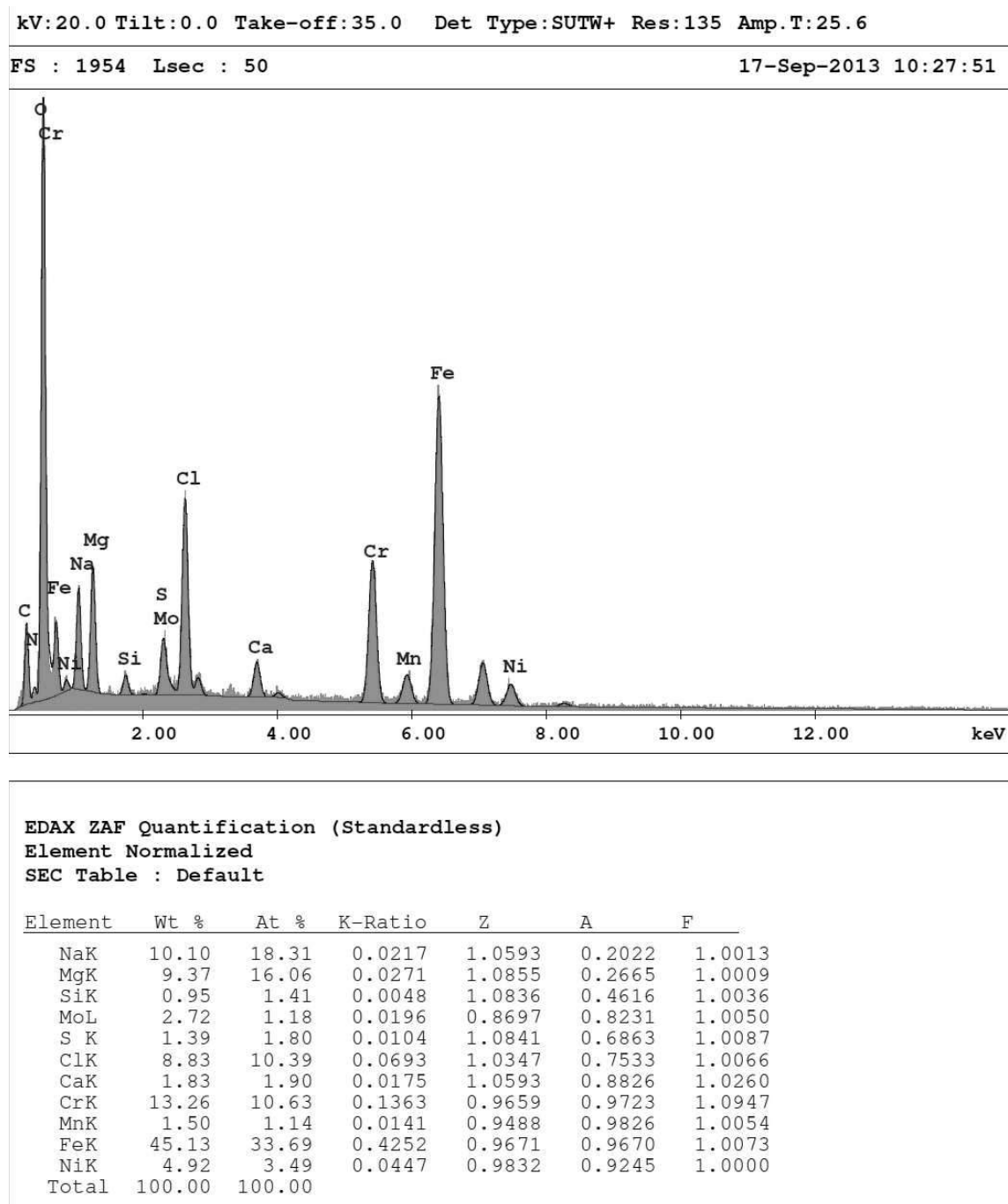


Figura 7.33: Analisi della superficie del campione #8

7.9 Campione #9

Il nono campione ha ceduto nella zona della saldatura, come ben visibile dall'immagine 7.34. Ciò nonostante un'ispezione dell'intera zona nei pressi della giunzione ha rivelato svariate cricche solcare tutta la superficie (si vedano le immagini 7.35 nella pagina successiva). L'analisi chimica al quantometro del materiale ha rivelato composizioni corrispondenti all'acciaio AISI 304L, nonostante la produzione resti ignota. Si è notato in particolare un tenore di fosforo di 0.052, superiore al massimo valore di 0.045 prescritto dalla normativa ASTM A276, valida per questo tipo di prodotti. Le analisi EDXS della superficie di frattura hanno invece mostrato la già riscontrata alta concentrazione di Cl, combinata in questo caso però ad alti livelli del solo Na. Il Ca è qui totalmente assente, mentre il Mg è presente in maniera ridotta (valori in peso inferiori all' 1% - immagine 7.36 a pagina 88).

Le metallografie presentano una sezione largamente percorsa da cricche, come negli altri casi transgranulari ed altamente ramificate. Il numero e l'estensione delle stesse giustifica un importante indebolimento del materiale nella zona, che può aver condotto direttamente alla rottura. Dettaglio importante, anche in questo caso il basso tenore di carbonio esclude che il campione sia andato incontro a sensibilizzazione. L'elevata percentuale di fosforo è ipotesi più realistica andando a supporre la causa della frattura.

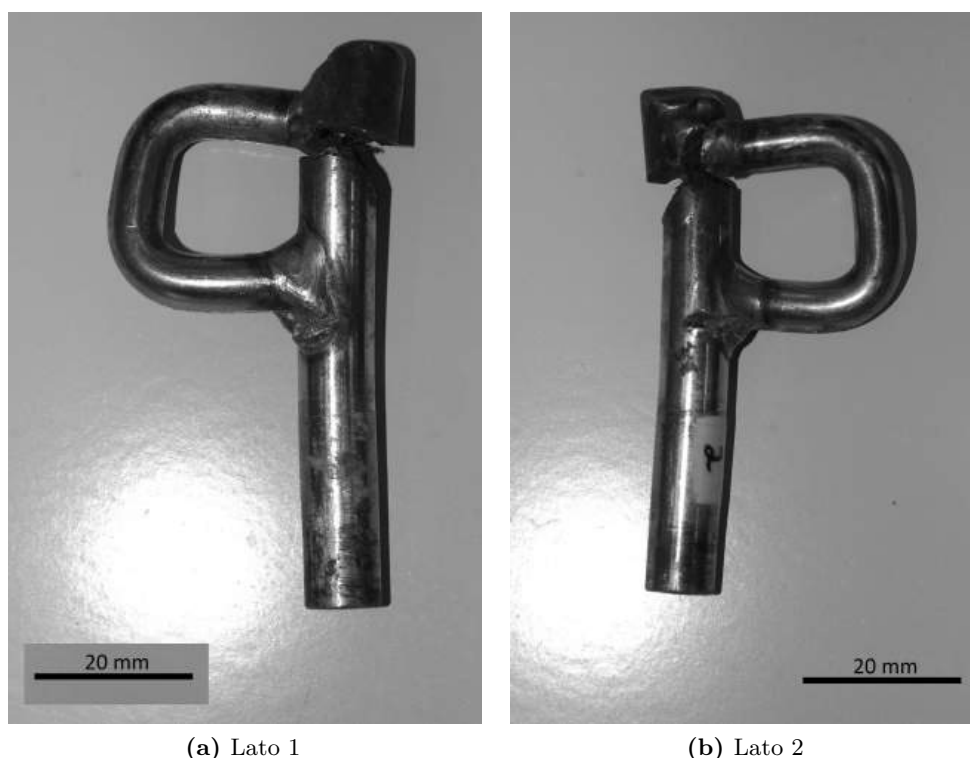
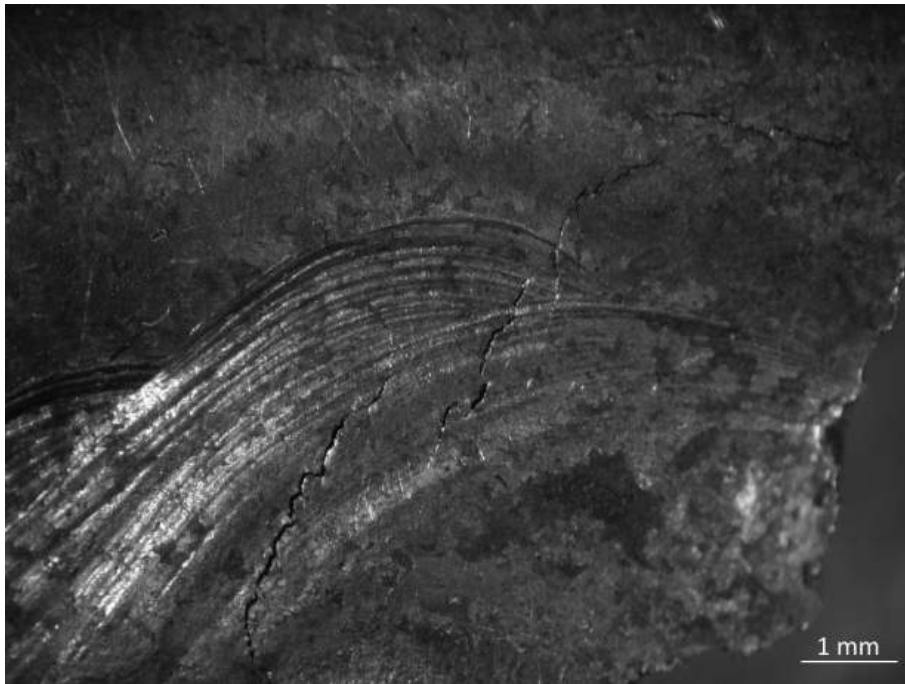
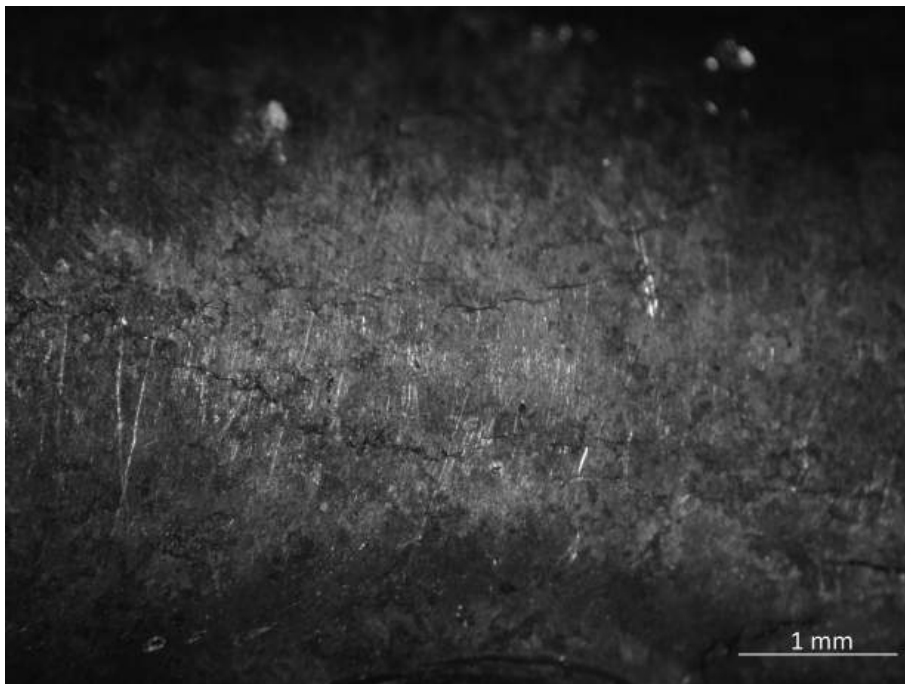


Figura 7.34: Campione #9



(a) Cricche secondarie visibili vicino alla superficie di frattura. Si notano i segni tipici del processo di saldatura



(b) Ulteriori cricche visibili sulla parte saldata del fittone

Figura 7.35: Cricche secondarie visibili sulla saldatura del fittone (campione #9)

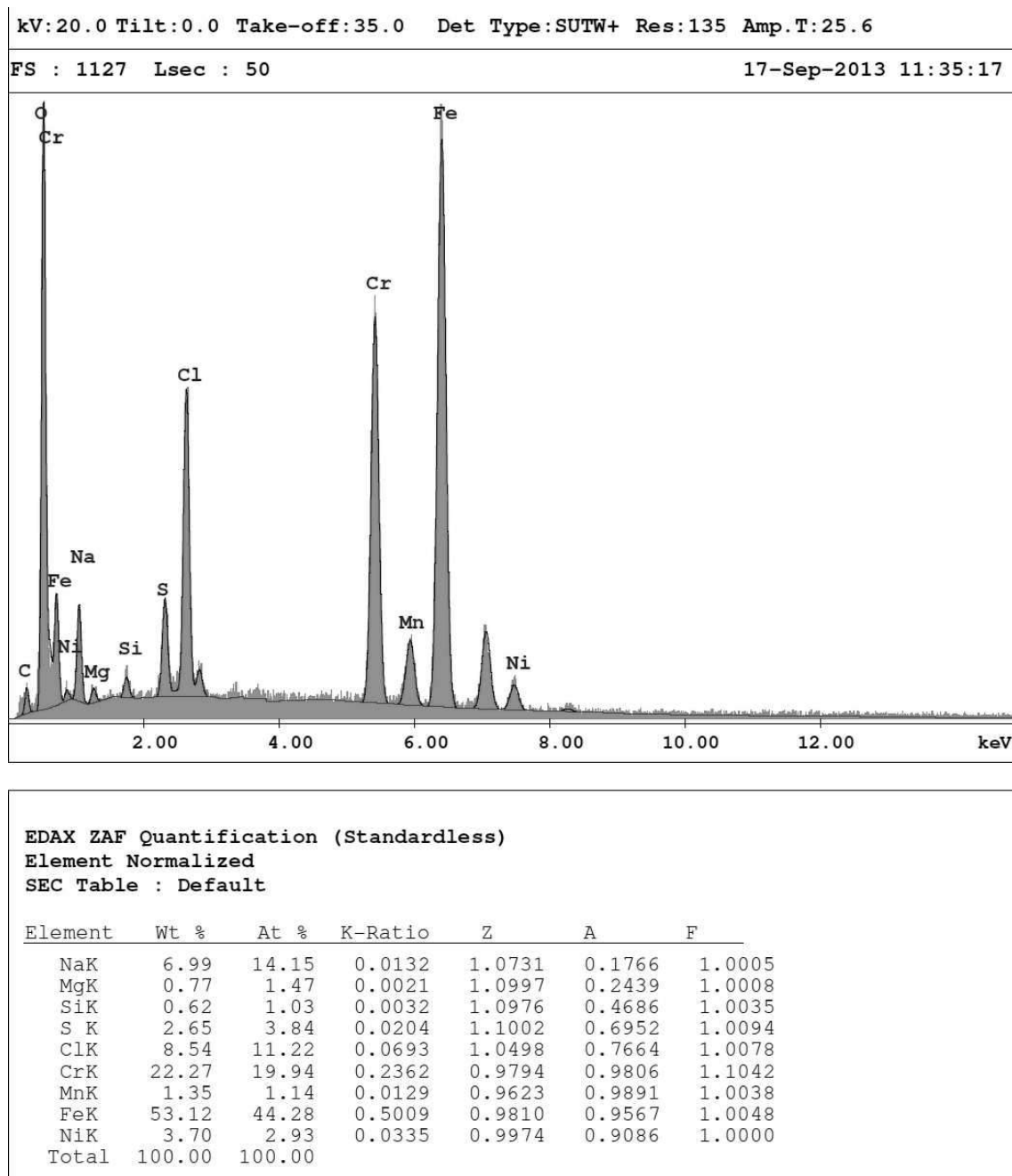
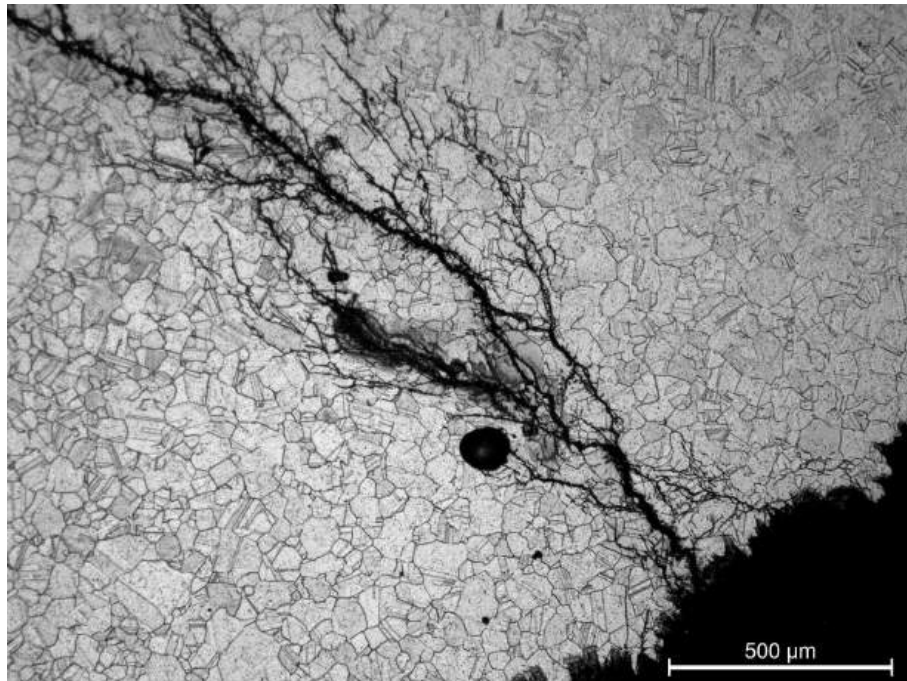
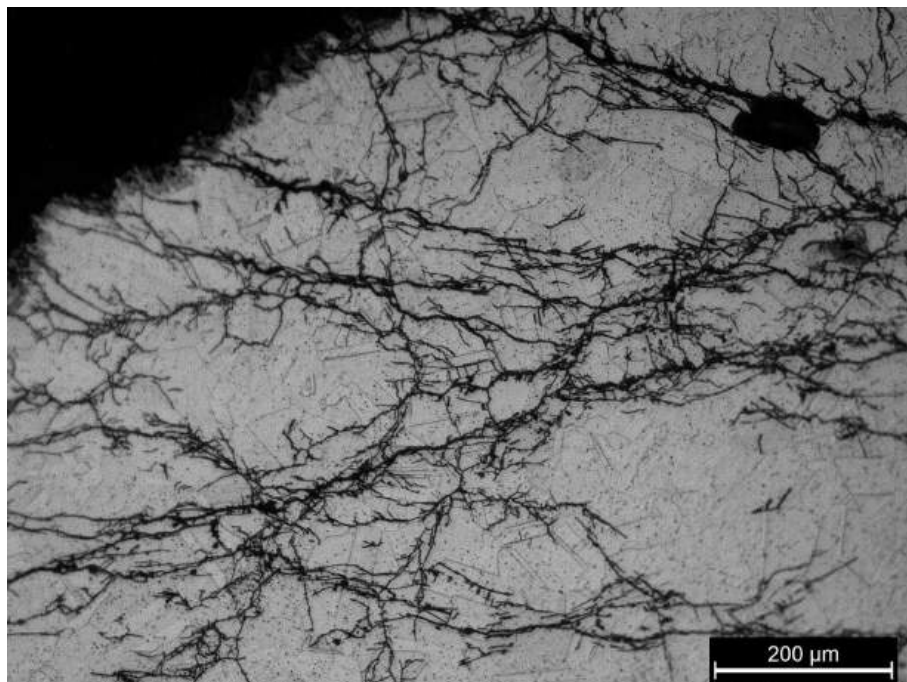


Figura 7.36: #9: Analisi della superficie di frattura



(a)



(b)

Figura 7.37: Metallografie del campione #9. Si noti l'assenza di precipitati a bordo grano

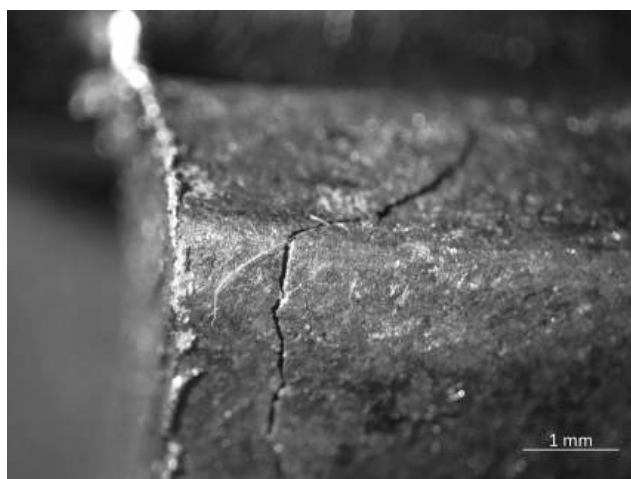
7.10 Campione #10

La placchetta proveniente dalla Repubblica Dominicana presenta come il caso precedente importanti cricche non collegate alla superficie di frattura. Il materiale in questo caso si è rivelato essere acciaio AISI 301, fatto che giustifica almeno in parte l'importante stato di degrado dell'ancoraggio, a causa della scarsa resistenza a corrosione in ambienti aggressivi tipica di questo materiale.

L'analisi EDXS della superficie di frattura ha portato alla luce elevate concentrazioni di Cl e Mg, unite a valori di Na inferiori; il Ca risulta invece essere assente (immagine 7.39 nella pagina successiva). Interessante risulta il fatto che all'avvicinarsi alla superficie esterna, le concentrazioni di Ca, Mg e Na aumentino notevolmente (immagine 7.40 a pagina 92). Anche in questo caso le metallografie mostrano cricche altamente ramificate e transgranulari.



(a) Vista dall'alto del Campione #10.
Per gentile concessione di *Petzl International* ©



(b) Cricca secondaria che percorre uno dei bordi

Figura 7.38: Campione #10

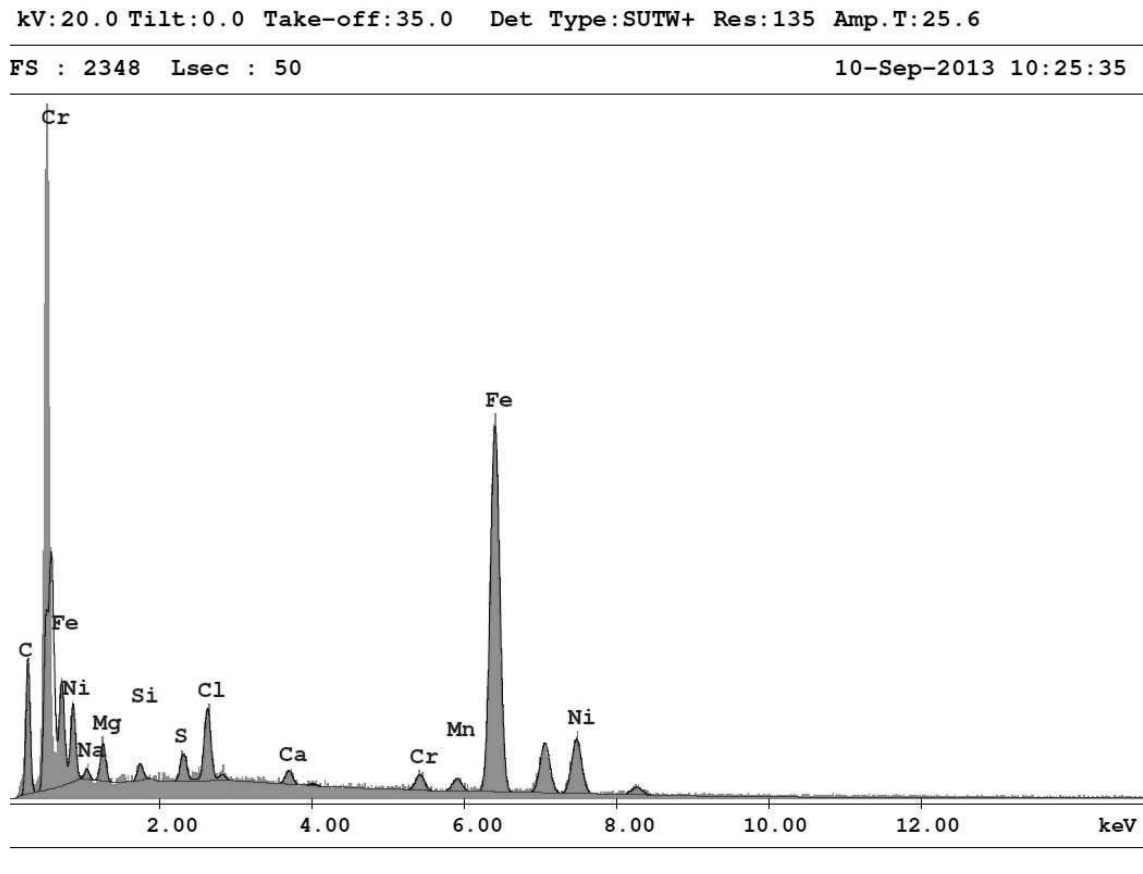


Figura 7.39: #10: Analisi della superficie di frattura in profondità

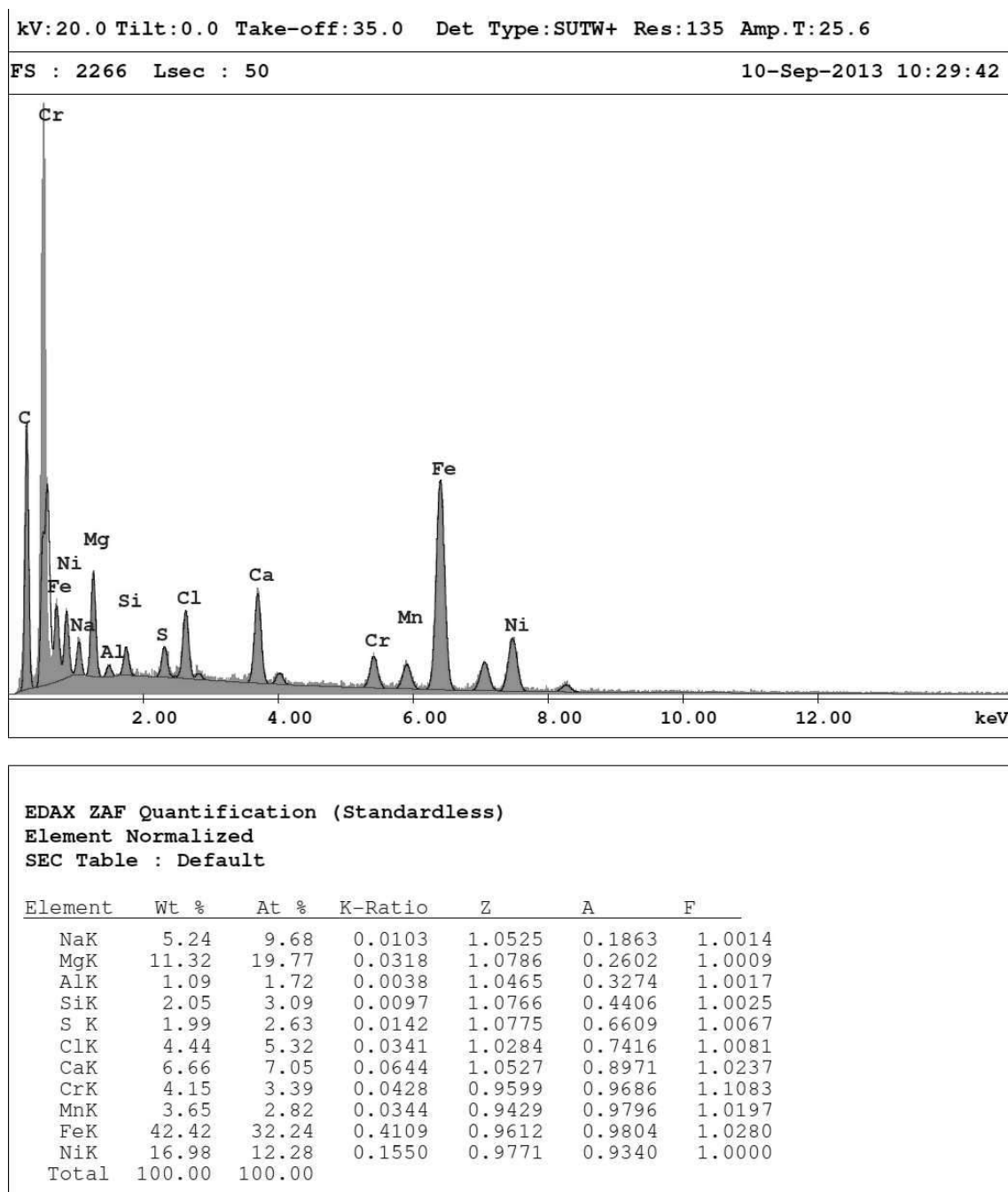
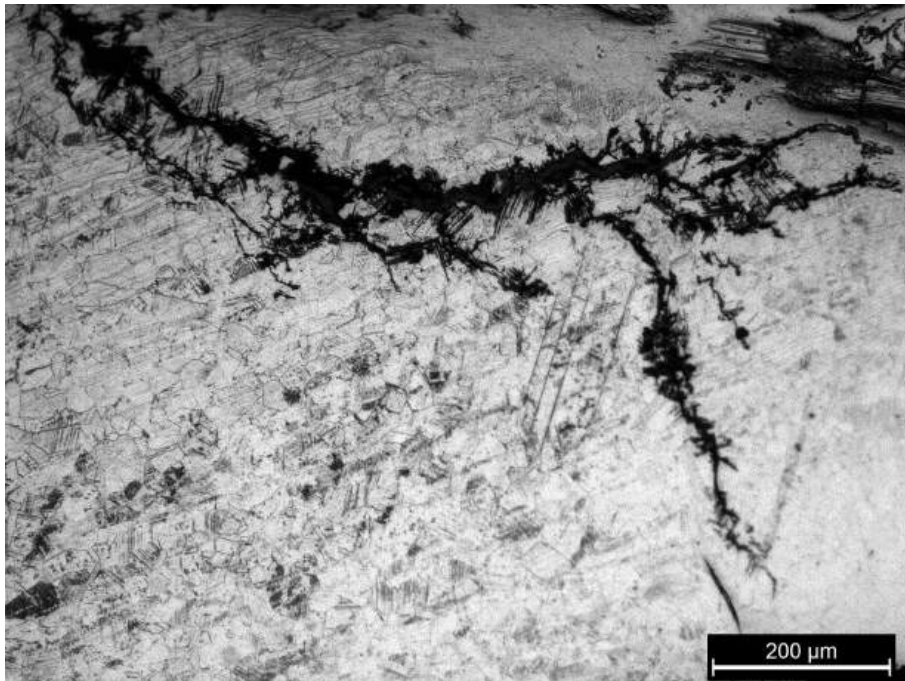
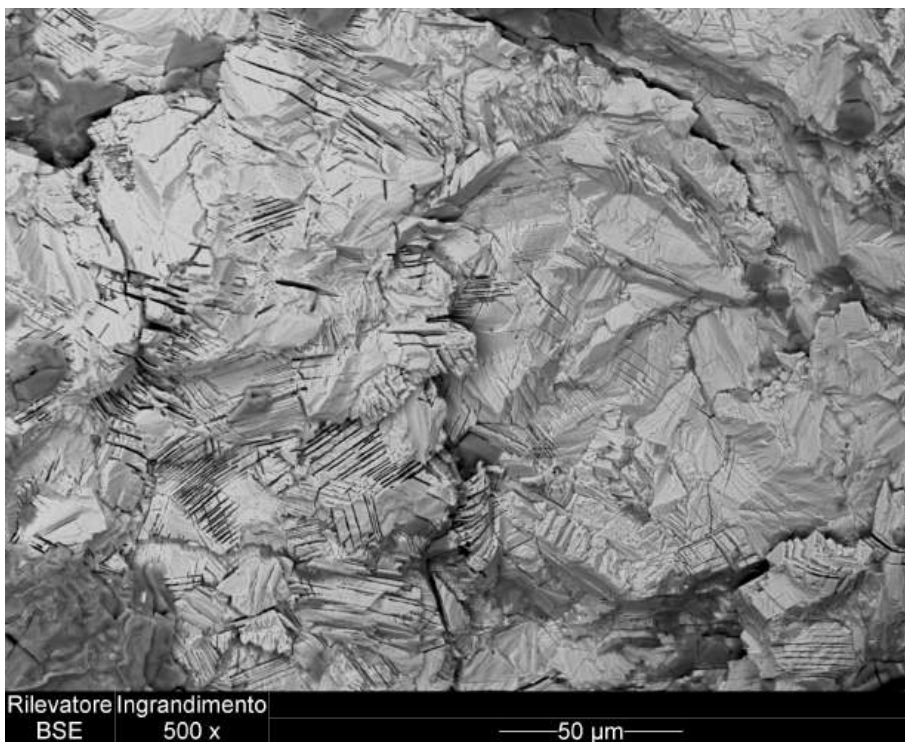


Figura 7.40: #10: Analisi della superficie di frattura in vicinanza della superficie esterna



(a) Metallografia del campione #10



(b) Immagine SEM della superficie fratturata dopo pulizia. Si nota la grana cristallina

Figura 7.41: Morfologia del danneggiamento del campione #10

7.11 Campione #11

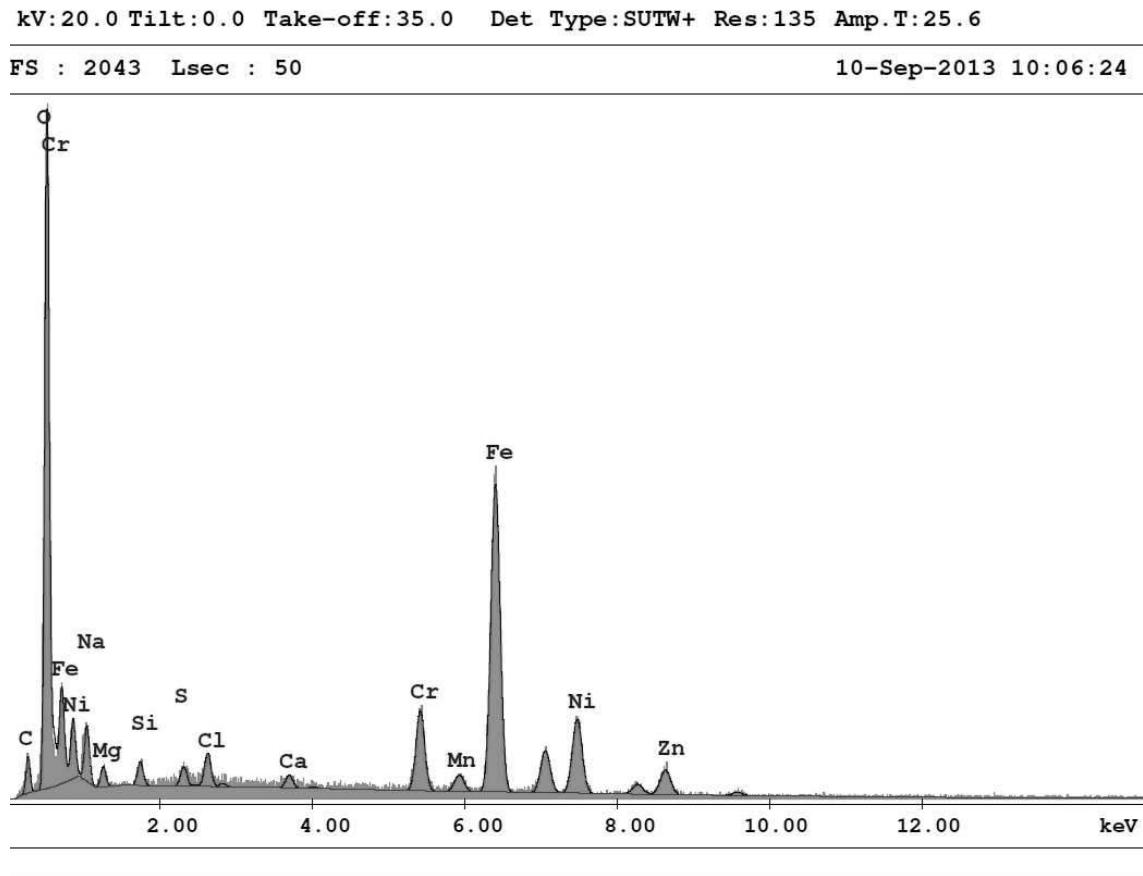
Ad un'analisi visiva il campione (verificato essere in acciaio AISI 301) si presenta fortemente attaccato in maniera generalizzata. Dettaglio interessante, la superficie di frattura - che si colloca sul tassello nella zona del filetto - presenta ricche quantità dei prodotti di corrosione. A questo si combina un'analisi EDXS della stessa che rileva Cl, Mg e Ca (oltre all'onnipresente Na), anche se a tenori inferiori rispetto ai casi precedenti.

Le sezioni metallografiche rilevano invece inneschi di massa di cricche nella zona del filetto coperta dal dado. Questa particolare combinazione può trovare spiegazione per lo meno parziale nel lavoro di Johns e Shemwell [3], dove è presentato come accoppiamenti vite-dado possano andare incontro a SCC anche per semplice immersione in soluzione acquosa di NaCl al 3% in peso come conseguenza di attacchi di corrosione interstiziale³. Questa tesi è confermata dalle metallografie, che mostrano come le cricche (anche in questo caso ramificate e transgranulari) siano innescate nella zona dell'accoppiamento (immagine 7.44 a pagina 96). Si può supporre quindi che un accumulo di spray marino non secco nelle fenditure del filetto possa aver dato origine al fenomeno, nonostante le condizioni possano essere considerate chimicamente meno aggressive dei casi precedenti.



Figura 7.42: Campione #11. Per le analisi si è utilizzata la parte rotta in esercizio, costituita dalla coppia dado-tassello

³Per approfondimenti sulla corrosione interstiziale si veda [10]



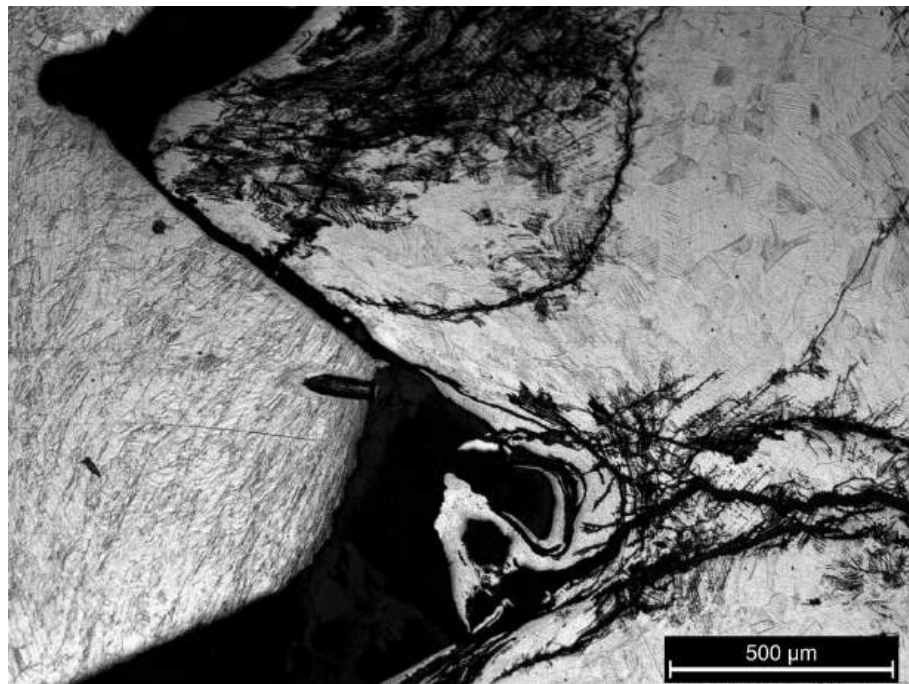
EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

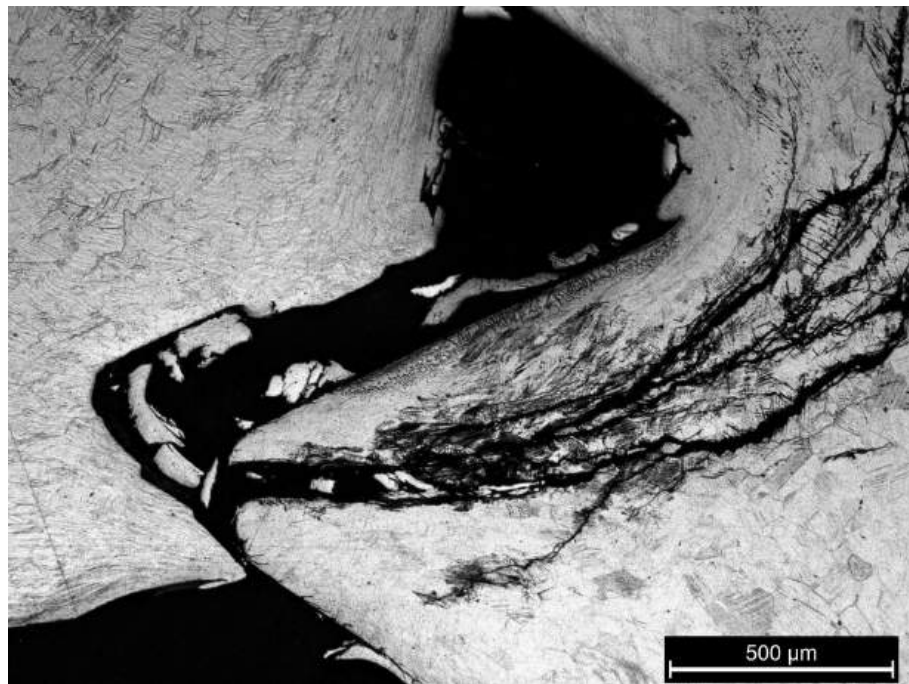
SEC Table : Default

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
NaK	7.82	16.43	0.0135	1.0734	0.1610	1.0003
MgK	2.13	4.24	0.0050	1.1000	0.2125	1.0003
SiK	1.43	2.46	0.0065	1.0978	0.4124	1.0014
S K	0.99	1.49	0.0070	1.1024	0.6367	1.0040
ClK	1.72	2.34	0.0132	1.0517	0.7265	1.0061
CaK	0.74	0.90	0.0074	1.0749	0.8984	1.0286
CrK	7.96	7.39	0.0868	0.9807	0.9807	1.1339
MnK	0.98	0.86	0.0096	0.9636	0.9892	1.0273
FeK	48.06	41.55	0.4807	0.9825	0.9813	1.0374
NiK	18.40	15.13	0.1732	0.9994	0.9303	1.0127
ZnK	9.77	7.21	0.0876	0.9542	0.9397	1.0000
Total	100.00	100.00				

Figura 7.43: Analisi della superficie di frattura del campione #11



(a)



(b)

Figura 7.44: Metallografie del campione #11 - focus sulla zona dell'accoppiamento vite-madrevite. E' ben visibile la propagazione massiccia di cricche

7.12 Campione #12

Il dodicesimo campione presenta, in maniera simile al campione #10, una rottura per scagliamento; in questo caso però il fenomeno si sviluppa sulla superficie di servizio (immagine 7.45). Le analisi di rito confermano il materiale come AISI 301, mentre sulla superficie di frattura viene riscontrata la presenza dei soliti elementi, al di fuori del Ca che qui è assente (immagine 7.46 nella pagina successiva). E' interessante notare come le concentrazioni di Na, Mg e Cl aumentino anche in questo caso avvicinandosi alla superficie di frattura (immagine 7.47 a pagina 99).

Le metallografie mostrano la già vista presenza di cricche ramificate e transgranulari, di morfologia simile a quelle visibili nelle foto dei campioni precedenti. A questo si aggiungono le immagini SEM della superficie di frattura pulita che mostrano chiaramente come la rottura abbia sezionato i grani cristallini, confermando ulteriormente la transgranularità della stessa (immagine 7.48 a pagina 100).



Figura 7.45: Campione #12

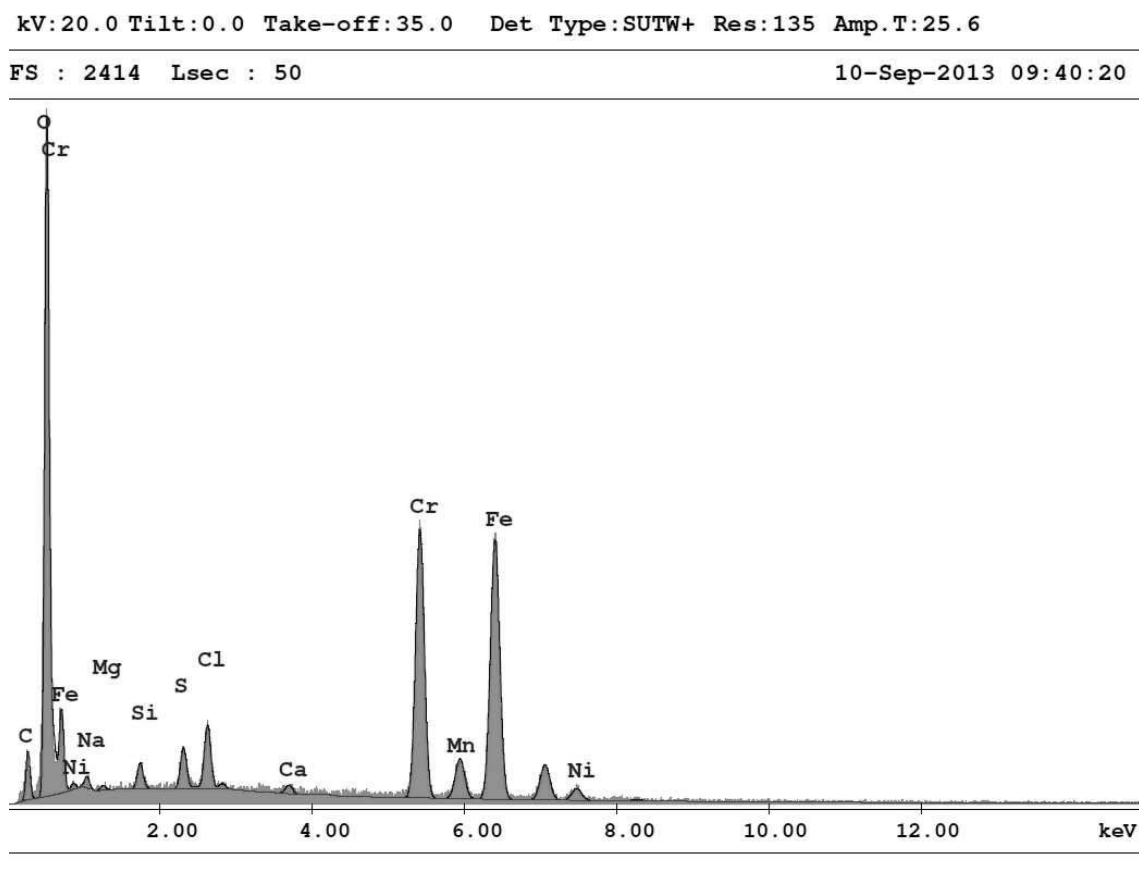


Figura 7.46: Analisi della superficie di frattura del campione #12 in profondità

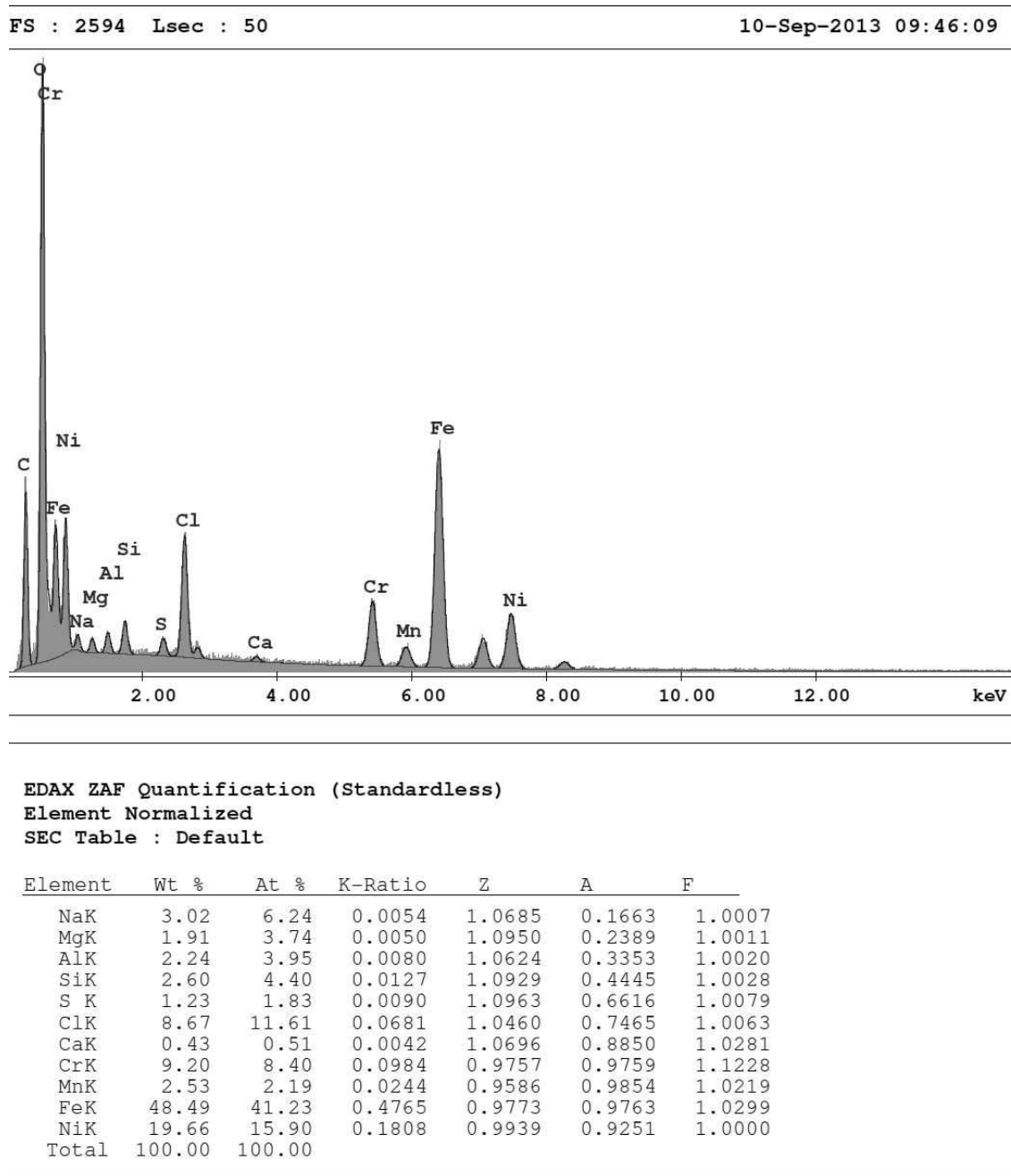
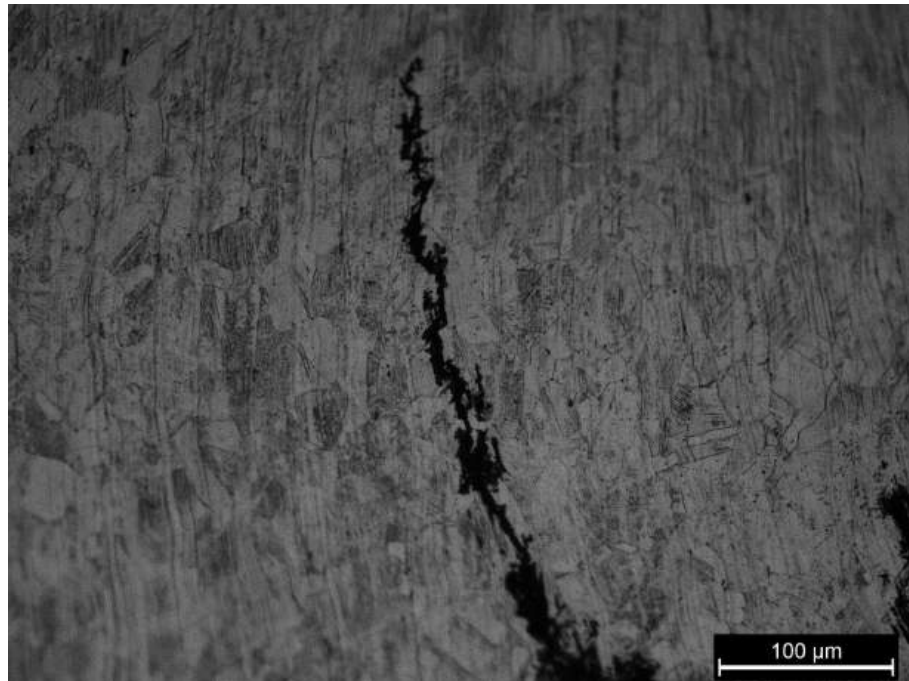
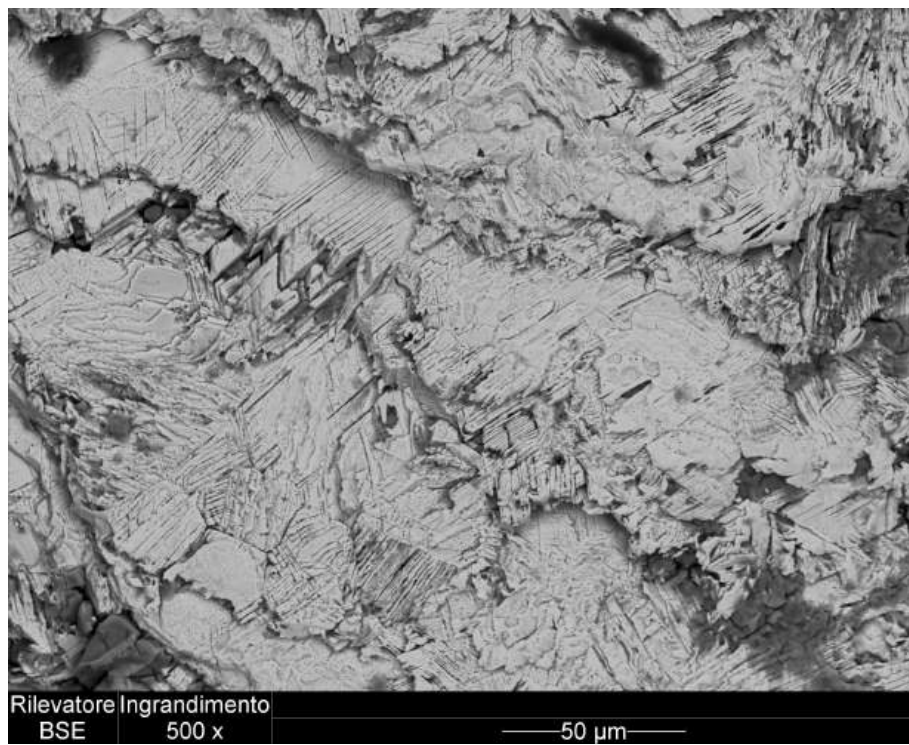


Figura 7.47: Analisi della superficie di frattura del campione #12 vicino alla superficie



(a) Metallografia del campione #12



(b) Immagine SEM della superficie fratturata dopo pulizia. Si nota la grana cristallina

Figura 7.48: Morfologia della frattura del campione #12

Capitolo 8

Fase 2

8.1 Osservazioni sui campioni

Alla fine del periodo di test tutti i campioni sono stati estratti dalla camera di prova, lavati con acqua distillata ed osservati una prima volta al microscopio ottico. Per una miglior valutazione della superficie si è quindi proceduto ad un lavaggio con ultrasuoni in soluzione acquosa di acido citrico al 10% in peso, in maniera da eliminare i prodotti di corrosione presenti. Si è quindi operata una seconda osservazione sistematica della superficie contaminata. Nei casi di evidenti cricche superficiali o per i campioni con pitting particolarmente pronunciato, si è poi operata una sezione dei campioni in direzione trasversale per verificare l'eventuale presenza di cricche innescate sul fondo del pit, secondo figura 8.1 a pagina 103.

8.2 Risultati ottenuti

Sin dalle osservazioni ad occhio nudo si è notato come i set 1 e 2 (campioni pre-attaccati) si presentino decisamente più danneggiati degli altri, con pit più larghi e profondi e quantità di prodotti di corrosione maggiori. In particolare i campioni n6 (immagine 8.4a a pagina 106) e n19 (immagine 8.5 a pagina 107)¹ mostrano anche evidenti cricche superficiali. La relativa sezione mostra chiaramente come queste presentino morfologia simile a quella vista nelle metallografie della fase 1 (immagine 8.4b a pagina 106). I set 3 e 4 presentano invece in genere attacchi poco pronunciati e con limitata quantità di prodotti di corrosione. Interessante risulta essere come questi ultimi passino dal giallo-arancio dei casi meno danneggiati, al rosso-nero spesso visibile attorno ai pit più profondi: si veda al riguardo l'immagine 8.2 a pagina 104.

La sezione di alcuni pezzi descritta nel paragrafo precedente mette invece in luce alcune differenze rispetto alle soluzioni contaminanti ed ai materiali: la seconda soluzione (MgCl_2 maggiorato) produce generalmente pit dal fondo più frastagliato, o pit più accentuati, della prima (non maggiorata). Si veda al riguardo l'immagine 8.6 a pagina 108. La terza (CaCl_2 maggiorata) si colloca fra le due precedenti - dettaglio strano in quanto quest'ultima dovrebbe assicurare condizioni più aggressive, come

¹Per evitare confusione con i campioni della fase 1 quelli della seconda fase hanno il numero preceduto dalla lettera *n*

descritto da Prosek *e altri* [12]. La stessa graduatoria si riscontra nel numero di pit: si passa da molteplici fori nel caso delle due arricchite, ad alcuni nel caso della prima. Va detto che le differenze in ogni caso sono sì apprezzabili ma comunque modeste, come giustificabile considerando che il raddoppio in peso delle quantità di sali porta (in entrambi i casi) ad aumenti piuttosto ridotti se visti nell'ottica della loro massima solubilità in acqua (che si colloca su valori circa due ordini di grandezza più grandi). Dal punto di vista dei materiali, il 316 presenta (come prevedibile) resistenza a corrosione decisamente maggiore: i pit hanno forma circolare e diametro spesso minore di quelli sui campioni in 304L, fino ad essere appena accennati nei casi soggetti a condizioni più blande (immagine 8.3 a pagina 105).

Il dilavamento non mostra invece un effetto particolare, influenzando il fenomeno in maniera poco apprezzabile. L'effetto del tempo di esposizione diventa invece abbastanza chiaro confrontando i primi due set con i successivi: benché le precedenti considerazioni sulla morfologia della sezione del pit risultino ancora valide, i casi maggiormente attaccati dei set 3 e 4 presentano sfaccettature meno sviluppate delle controparti dei primi due set (immagine 8.7 a pagina 109). Il tempo influenza notevolmente anche lo sviluppo del pit, che risulta appena accennato in svariati casi di campioni in 316 non pre-attaccato, come già detto in precedenza per il campione n61.

Dal punto di vista dello stato tensionale superficiale, questo si presenta come variabile di difficile valutazione locale: il complesso controllo della procedura di piegatura in due stadi descritto dalla normativa ASTM G30:2009, la storia metallurgica del materiale e l'effetto della rugosità superficiale (a volte piuttosto pronunciata) sono cause di valori raramente identici.

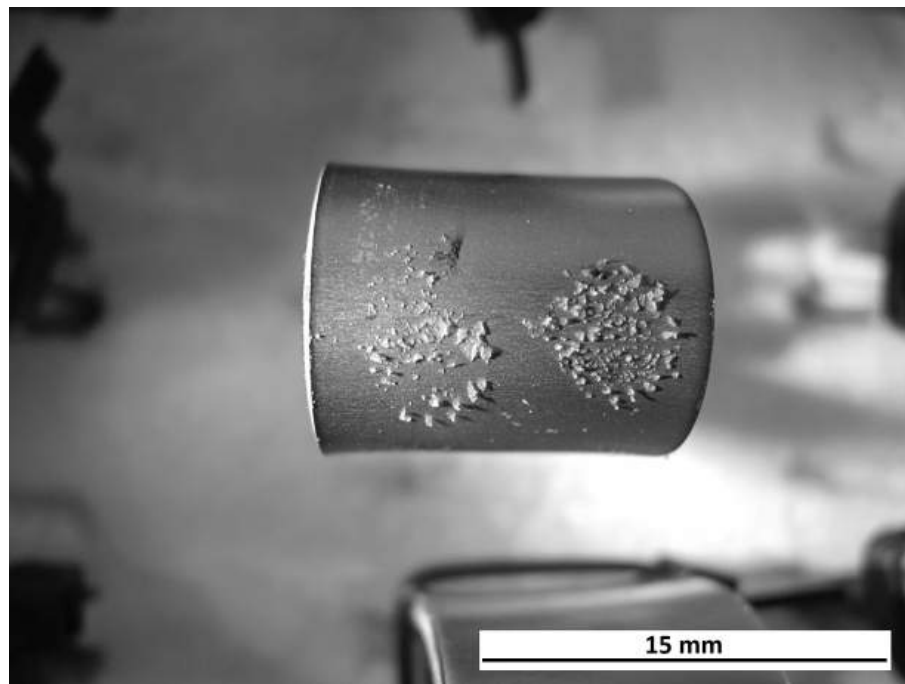
Una trattazione a parte merita la morfologia dei pit: osservando le varie combinazioni di parametri in esame, si nota come condizioni più blande (campione in 316, prima soluzione, dilavamento, nessun pre-attacco) tendano a dare pit di sezione quasi perfettamente circolare e dal fondo generalmente arrotondato. Viceversa, condizioni più aggressive tendono invece a causare sia un frastagliamento della sezione (dai cui apici in più di un caso si notano inneschi di cricche superficiali: si vedano le immagini 8.10 a pagina 112) che una fitta fessurazione del fondo che porta (in casi quali ad esempio il campione n19 - immagine 8.17 a pagina 119 e n4 - immagine 8.11 a pagina 113) alla nucleazione di cricche. Se la motivazione di questo fenomeno risulta facilmente comprensibile (la concentrazione degli sforzi all'apice di queste cricche e il locale accumulo degli ioni Cl^- sono fattori estremamente favorevoli alla tensocorrosione), le implicazioni sono invece interessanti e verranno discusse nella prossima sezione.

Dal punto di vista dei campioni contaminati con soluzioni sature, si sono riscontrati due casi di cricche superficiali, nonostante il breve tempo di esposizione (immagine 8.12 a pagina 114). Entrambi hanno riguardato i provini in 304L. I provini dello stesso materiale contaminati con la soluzione satura di CaCl_2 (immagine 8.13 a pagina 115) hanno altresì mostrato sviluppo di pit in numero notevolmente superiore rispetto a quello notato per le tre soluzioni sperimentate in precedenza. Anche in questo caso, a riprova di quanto supposto, i campioni in 316L hanno mostrato pit limitati in numero e dimensioni. Ciò nonostante, uno dei campioni in 316 contaminato con MgCl_2 ha mostrato la morfologia altamente frastagliata notata, nei casi di soluzioni non sature, solo con il 304L (immagine 8.14 a pagina 115).

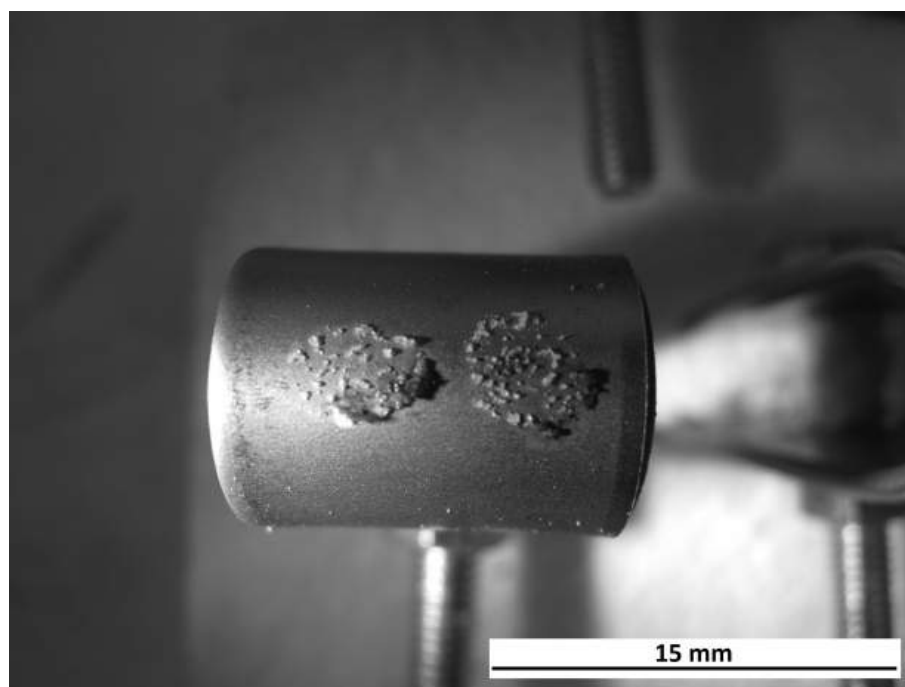
Le placchette in 316L non hanno presentato invece danni apprezzabili nonostante siano state sottoposte a condizioni altamente aggressive, ricalcando ulteriormente quanto supposto in precedenza (immagine 8.15 a pagina 116).



Figura 8.1: Campioni fase 2: la linea rossa indica la direzione di sezionamento



(a)



(b)

Figura 8.2: Confronto fra i prodotti di corrosione presenti sulla superficie esterna dei campioni n44 (set 3) e n32 (set 2). Si noti il colore decisamente più scuro nel secondo caso.

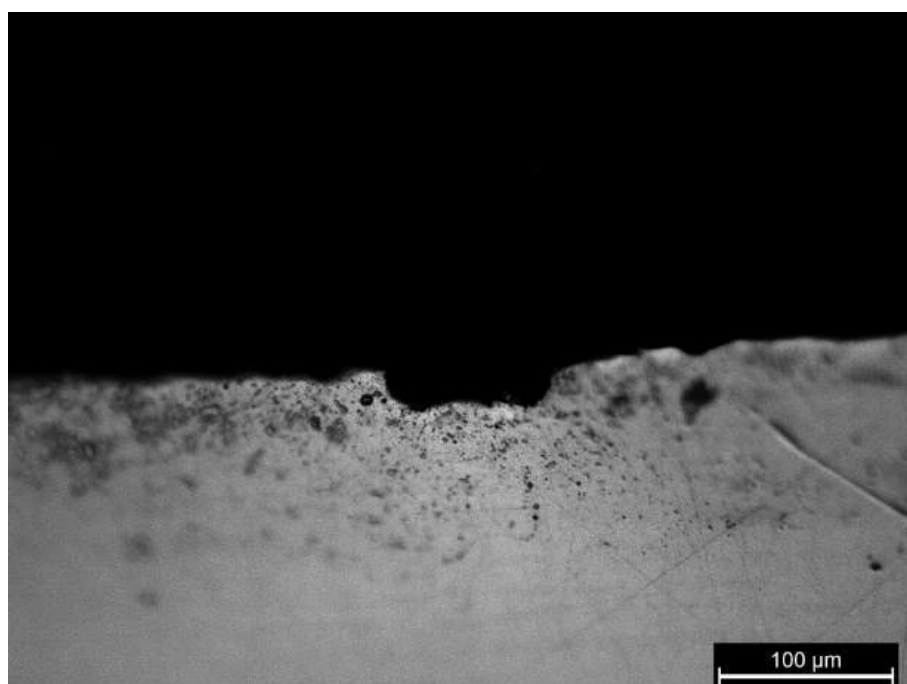
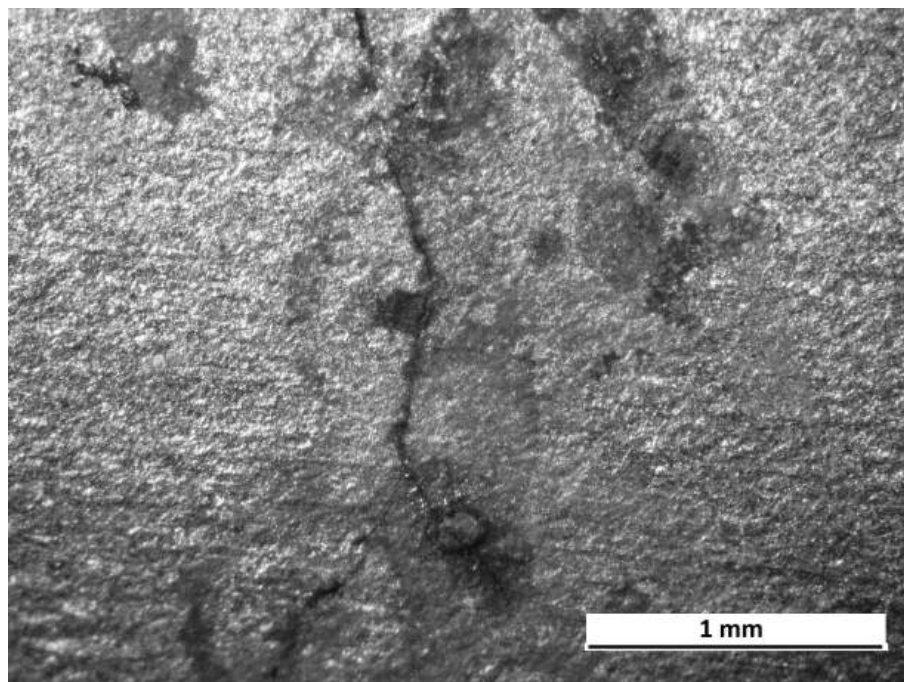
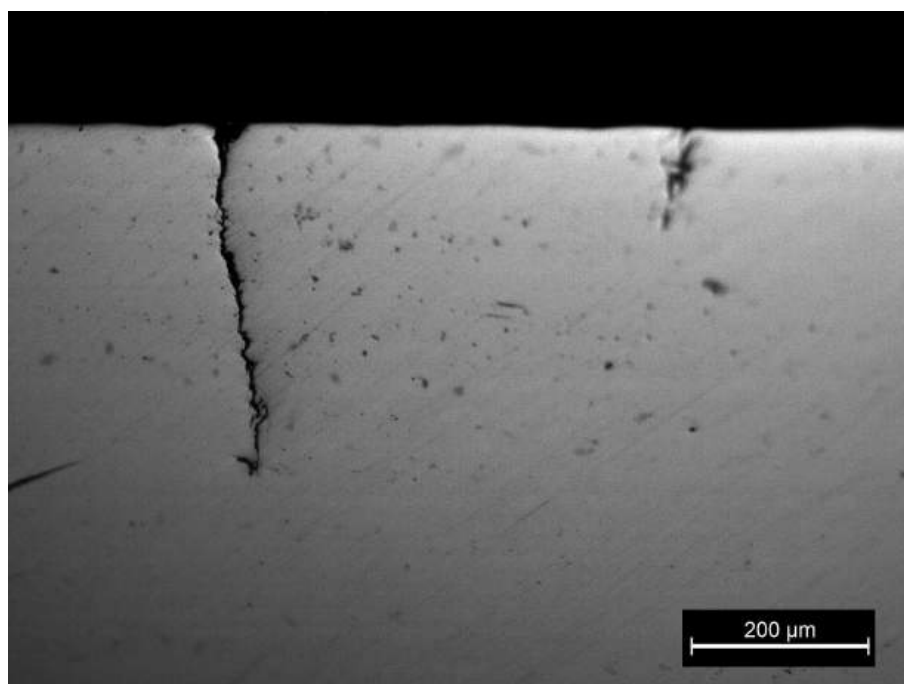


Figura 8.3: Campione n35. E' evidente la superficialità del pit



(a) Immagine della superficie esterna



(b) Sezione perpendicolare alla superficie contaminata

Figura 8.4: Campione n6

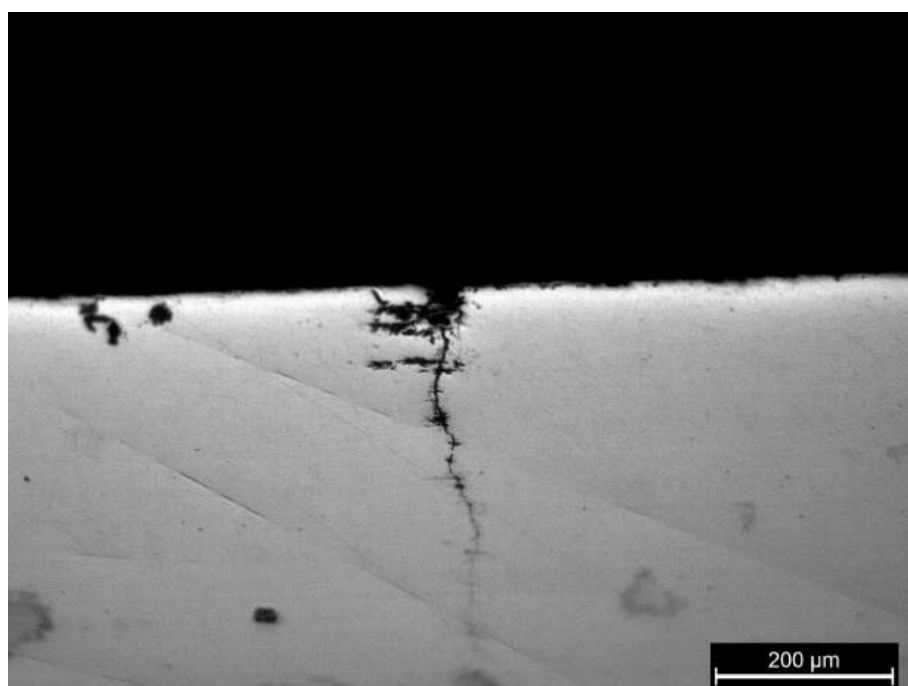
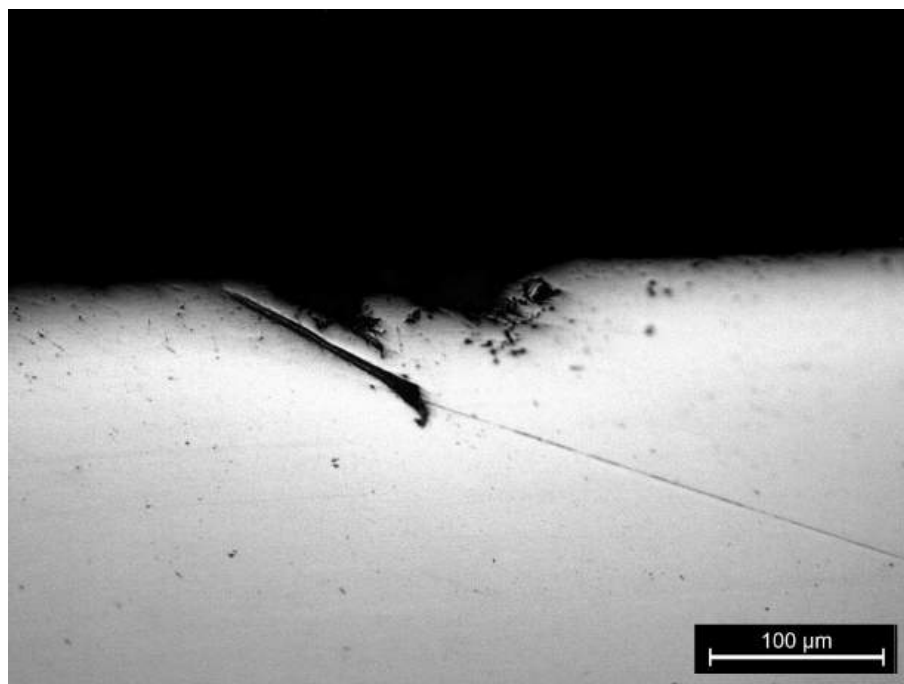
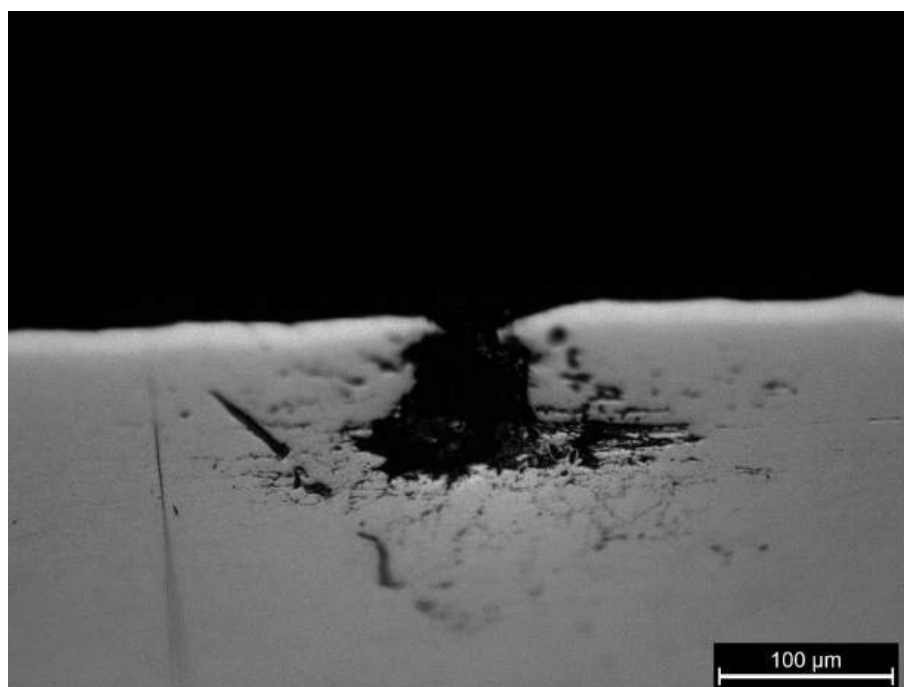


Figura 8.5: Campione n19



(a) Campione n1



(b) Campione n23

Figura 8.6: Differenze fra le morfologie dei pit di campioni contaminati con la prima e con la seconda soluzione, dimostrazione del differente effetto della soluzione con contenuto di Mg aumentato

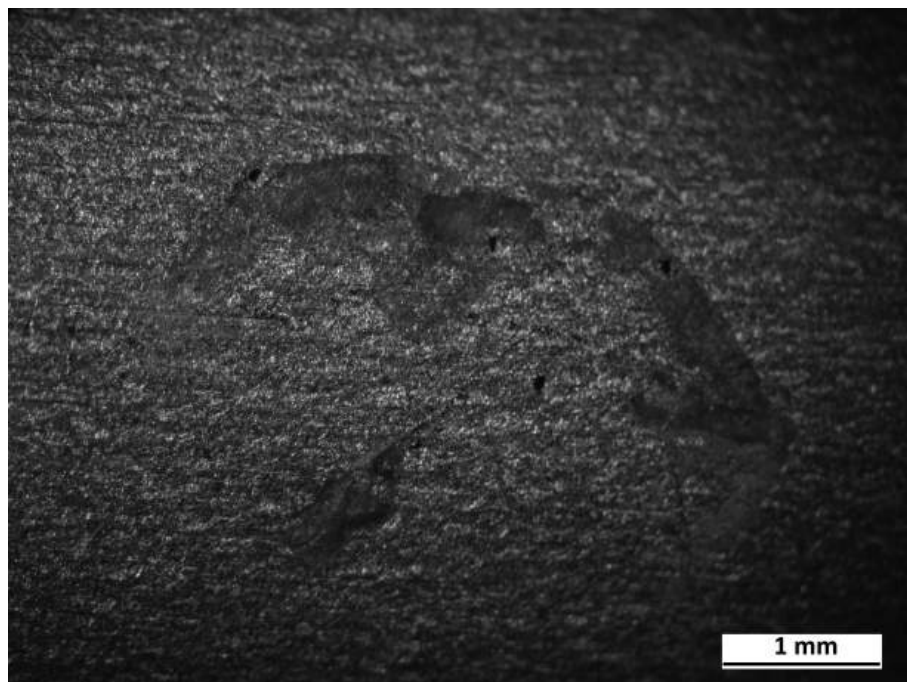
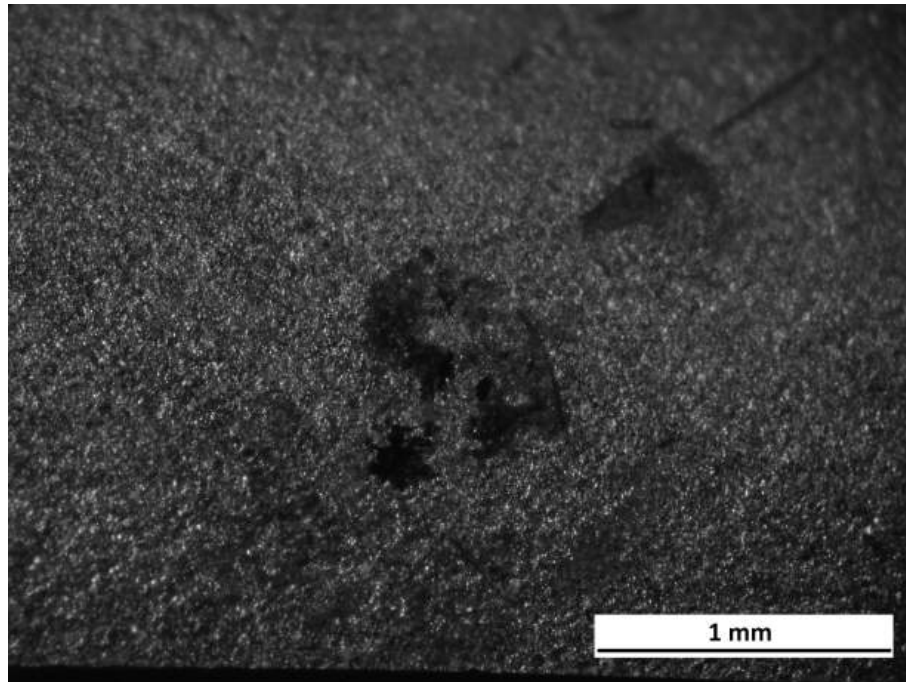
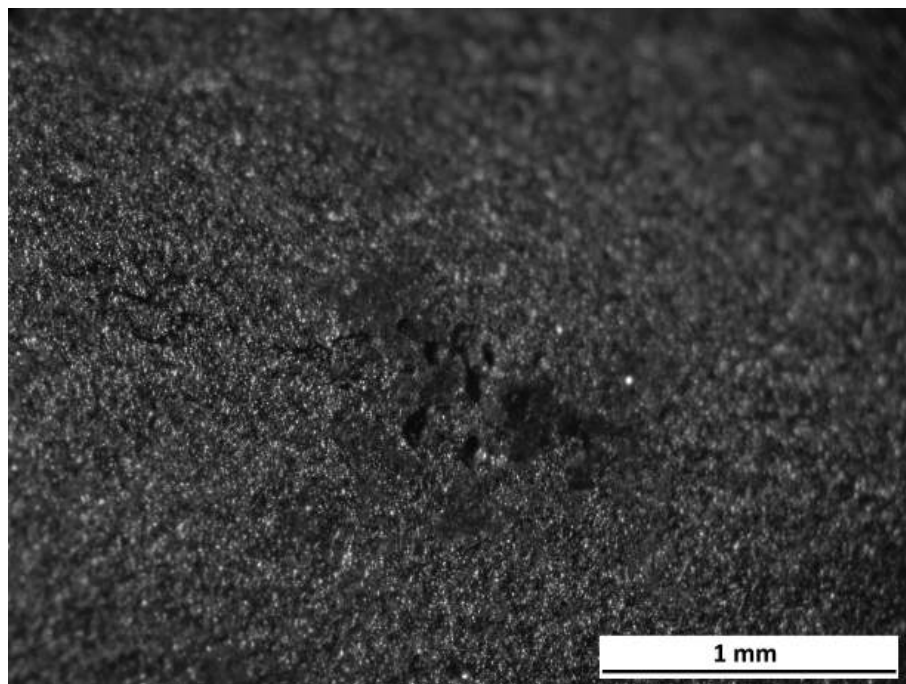


Figura 8.7: Esempio di come, nei campioni meno esposti, anche condizioni aggressive diano sfaccettature limitate (campione n45)



(a) Pit sul campione n35 (pre-attaccato)



(b) Pit sul campione n71 (non pre-attaccato). Si noti la differente morfologia rispetto all'n35

Figura 8.8: Effetto del pre-attacco su inox 316L contaminato con la terza soluzione e mai dilavato

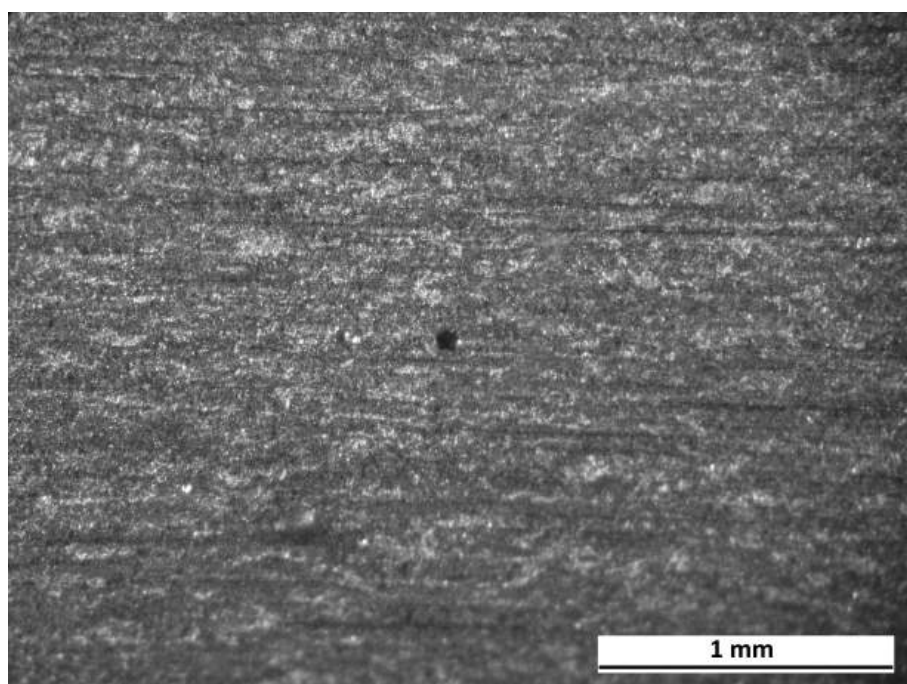
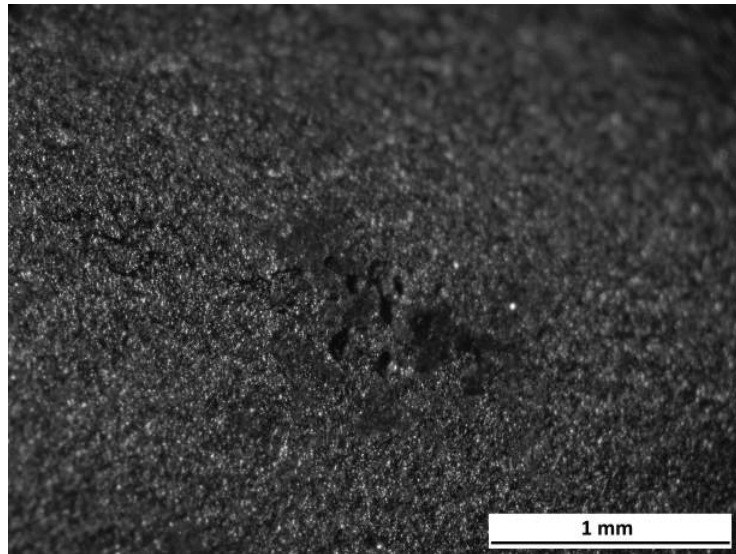
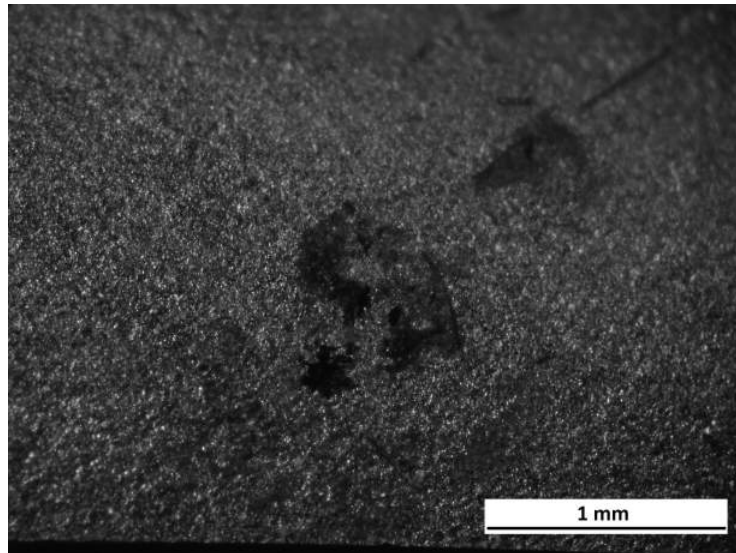


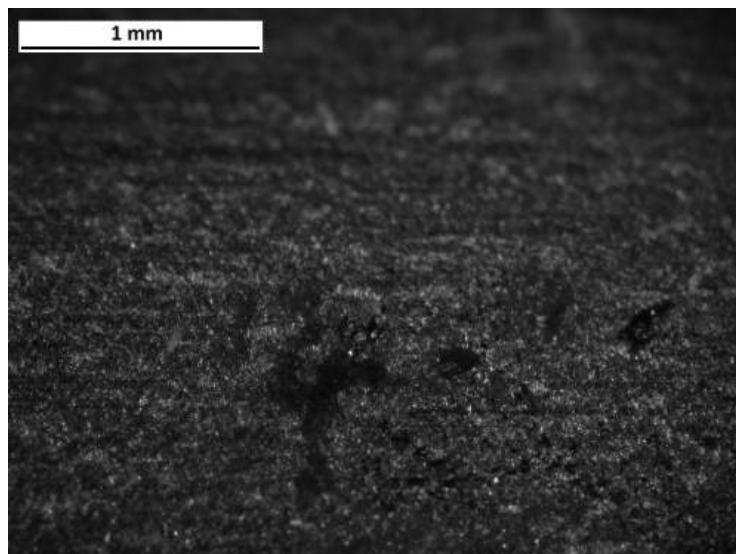
Figura 8.9: Campione n61. Si noti la limitata dimensione dei pit



(a) Pit sul campione n71 (316L non preattaccato terza soluzione)



(b) Pit sul campione n35 (316L preattaccato terza soluzione)



(c) Pit sul campione n5 (304L preattaccato seconda soluzione)

Figura 8.10: Evoluzione della morfologia dei pit all'aumentare del livello di aggressività ambientale

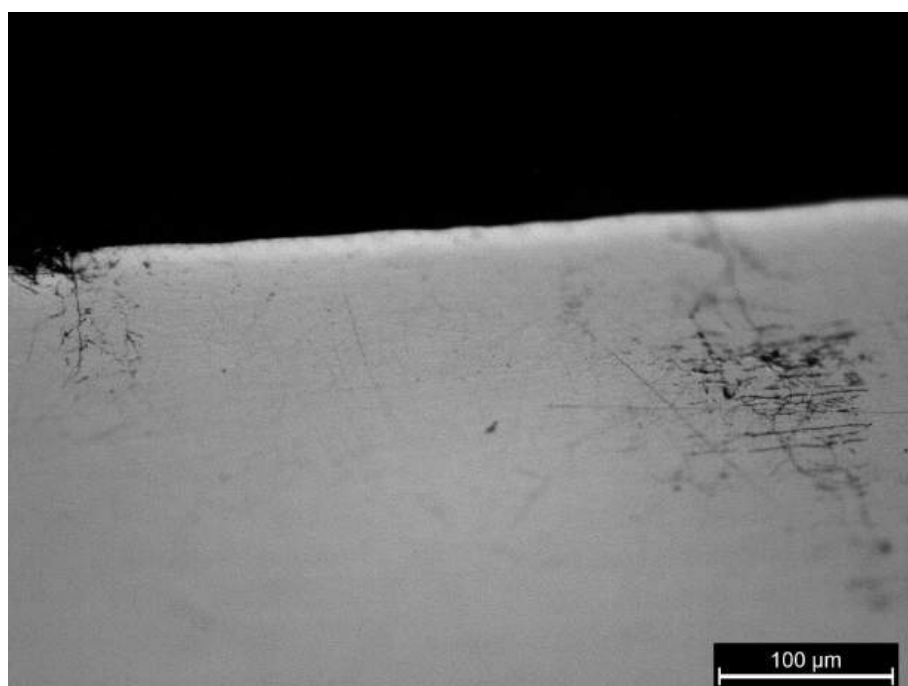
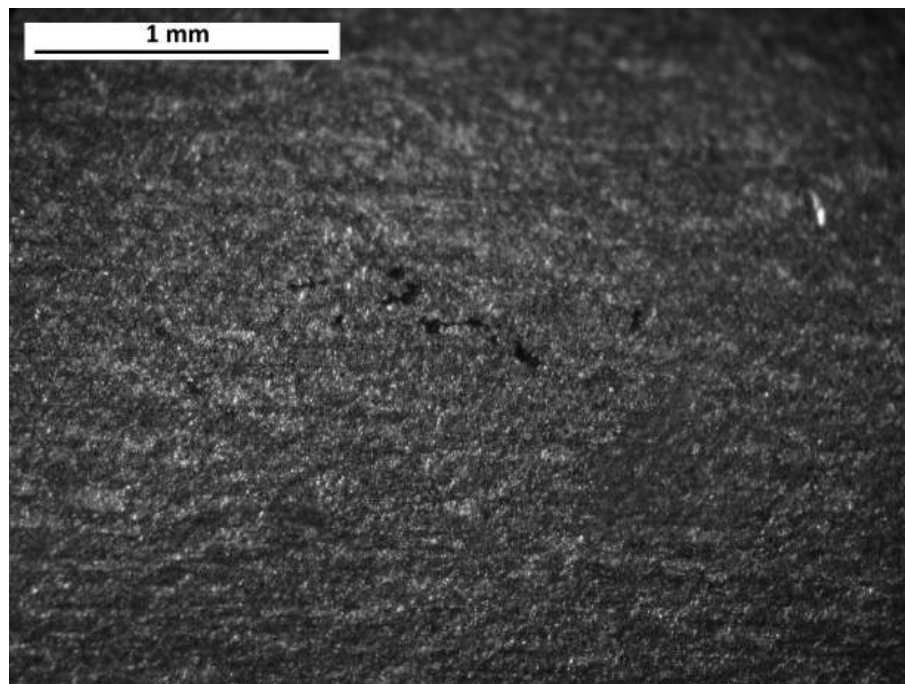
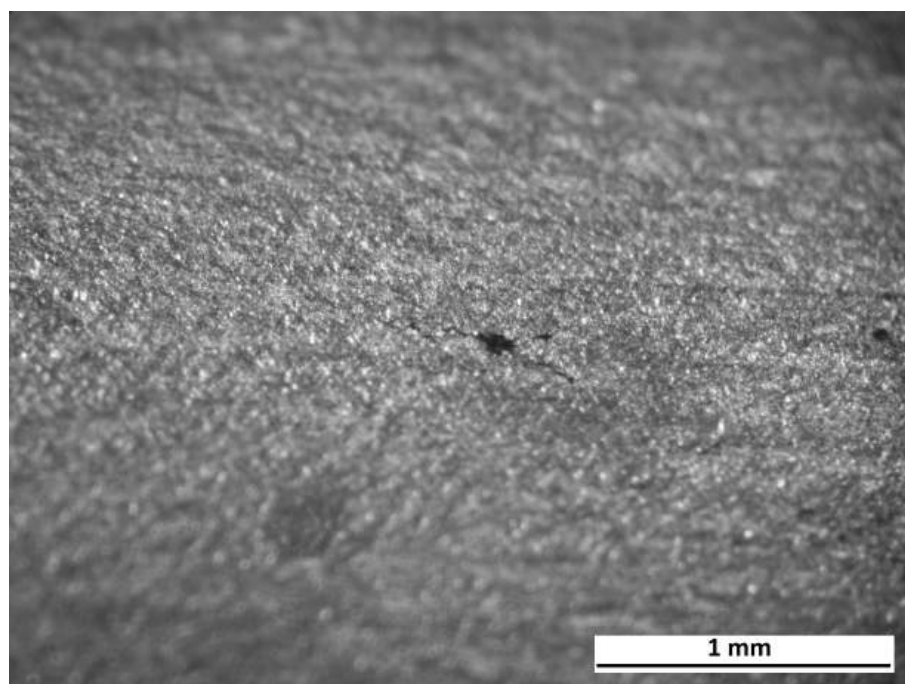


Figura 8.11: Campione n4



(a) Campione in 304L contaminato con soluzioni satura di CaCl_2



(b) Campione in 304L contaminato con soluzioni satura di MgCl_2

Figura 8.12: Superfici di due dei campioni contaminati con soluzioni sature

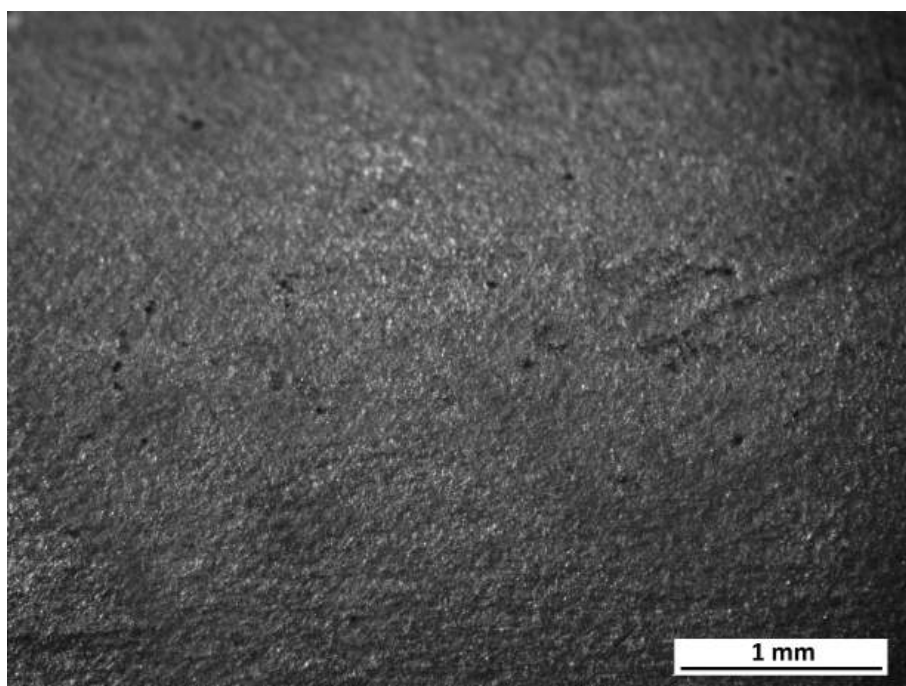


Figura 8.13: Campione in 304L contaminato con soluzione satura di CaCl_2 . Si noti il notevole numero di pit presenti.

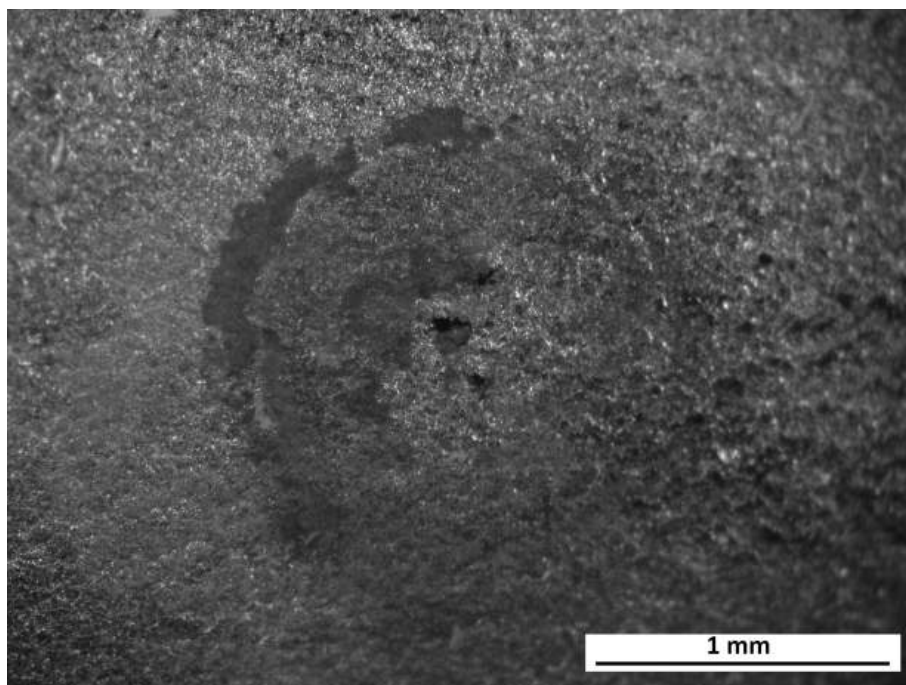


Figura 8.14: Campione in 316L contaminato con soluzione satura di MgCl_2 .

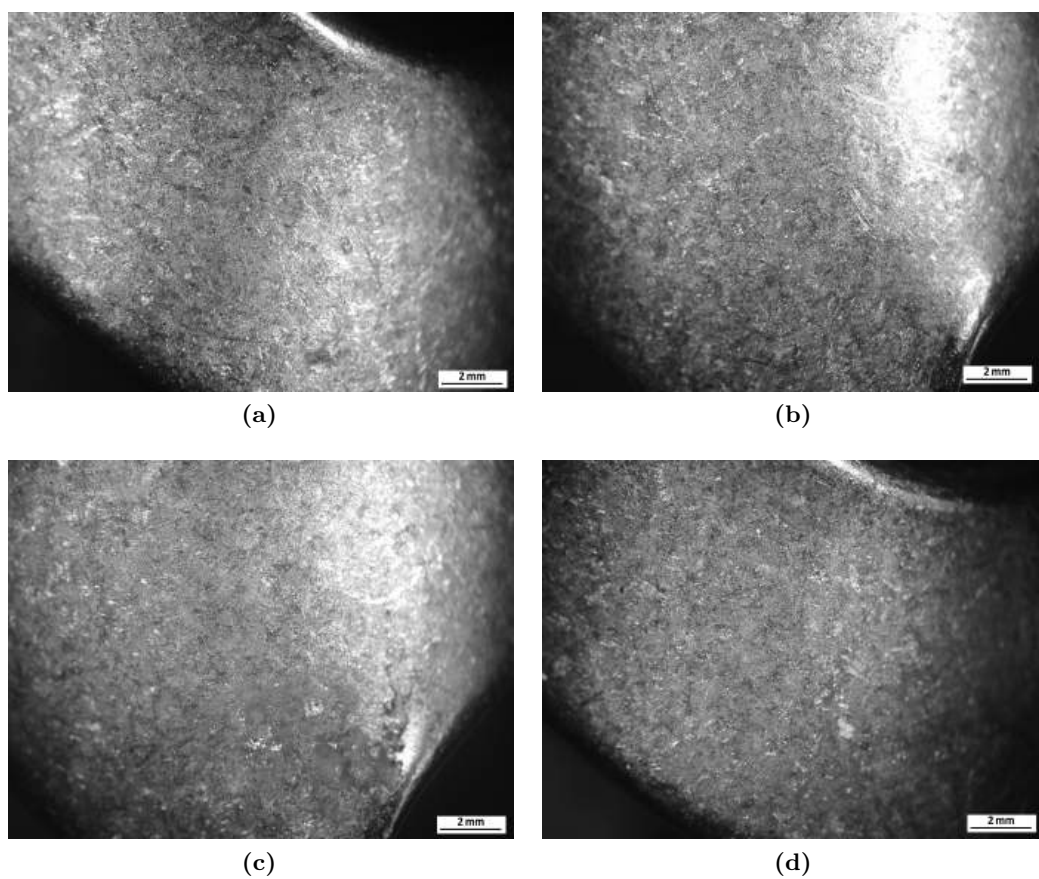


Figura 8.15: Superfici delle due placchette in 316L testate. Nella prima riga (a, b) quella contaminata con la terza soluzione (arricchita in Ca), nella seconda (c, d) quella con la seconda (arricchita in Mg).

		304L			316L		
		soluzione 1 (-)	soluzione 2 (+MgCl ₂)	soluzione 3 (+CaCl ₂)	soluzione 1 (-)	soluzione 2 (+MgCl ₂)	soluzione 3 (+CaCl ₂)
Preattacco si	Dilavato si	n1 , n2 , n3	n4 , n5 , n6	n7 , n8 , n9	n10 , n11 , n12	n13 , n14 , n15	n16 , n17 , n18
	Dilavato no	n19 , n20 , n21	n22 , n23 , n24	n25 , n26 , n27	n28 , n29 , n30	n31 , n32 , n33	n34 , n35 , n36
Preattacco no	Dilavato si	n37 , n38 , n39	n40 , n41 , n42	n43 , n44 , n45	n46 , n47 , n48	n49 , n50 , n51	n52 , n53 , n54
	Dilavato no	n55 , n56 , n57	n58 , n59 , n60	n61 , n62 , n63	n64 , n65 , n66	n67 , n68 , n69	n70 , n71 , n72

SCC
pitting
nessun attacco

Figura 8.16: Tabella riassuntiva dei risultati della fase 2

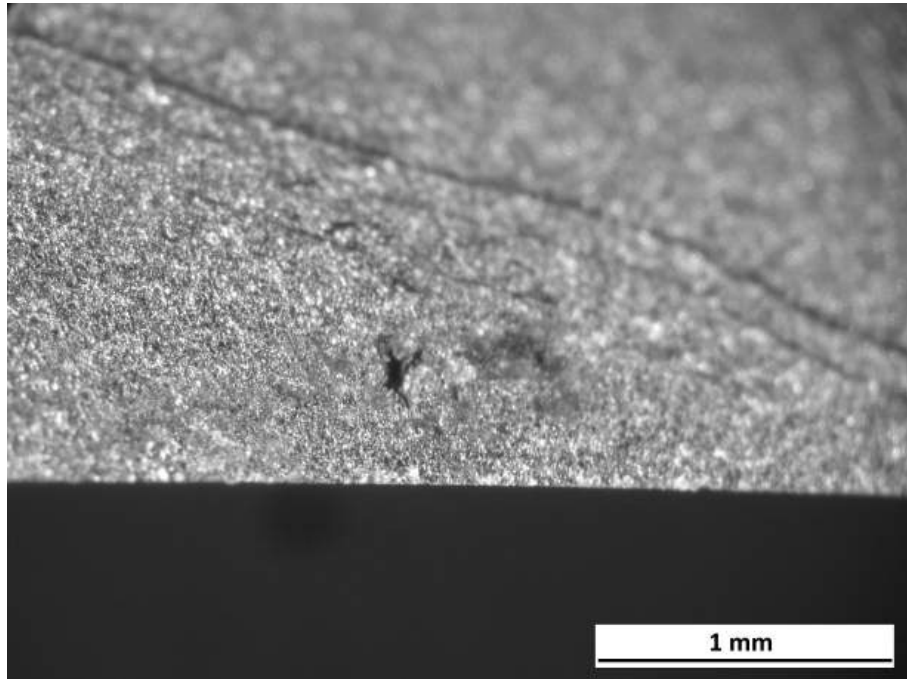
8.3 Possibile modello interpretativo dei dati

Benché la grande mole di variabili in gioco renda la creazione di un modello generale piuttosto complessa, un filo conduttore sembra sorgere dall'analisi discussa nella sezione precedente: i parametri esaminati concorrono a creare una situazione più o meno aggressiva per il campione in funzione dei valori da essi assunti. In questo frangente si vuole però porre l'attenzione su come differenti combinazioni di queste variabili possano portare ad uno stesso risultato - cioè ad uno stesso *livello di aggressività*. Ecco infatti che i casi di cricche superficiali si originano per campioni contaminati con la seconda soluzione ma dilavati - come l'n6 - o per campioni contaminati con la prima (meno aggressiva) ma in maniera ininterrotta - come l'n19 (immagine 8.17 nella pagina successiva)². La tensione locale non perfettamente controllabile diventa, in questo contesto, elemento di dispersione dei dati e giustifica i risultati a volte non perfettamente concordanti.

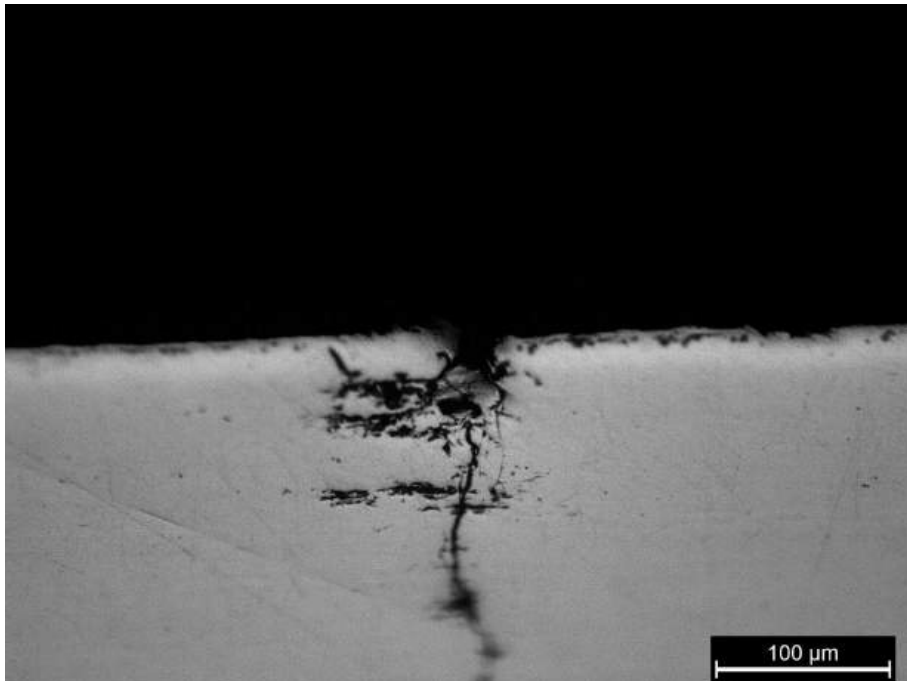
Questa tesi ben si abbina alla morfologia dei pit riscontrata, al suo effetto discusso in precedenza, ed ai risultati dei campioni contaminati con soluzioni sature. Acquista inoltre valore se messa nell'ottica dei risultati della fase 1: se materiali meno resistenti (quali il 301) mostrano importanti attacchi tenso-corrosivi senza segno di pitting³ quando esposti in climi tropicali (come testimoniano il campione #6 ed il #12), materiali più nobili (quali il 304L) o condizioni meno estreme rendono necessari per l'attacco tenso-corrosivo micro-ambienti più aggressivi, che possono essere dovuti ad interstizi originati fra dado e filetto o fra protezione e roccia (come nel caso dei campioni #1, #2, #7, #8, #10, #11), a saldature (#9) od in generale a discontinuità che permettono tanto un accumulo di ioni Cl^- quanto una concentrazione degli sforzi.

²Questa affermazione sembra essere in contrasto con quanto detto nella sezione precedente. Una trattazione più estesa della questione è presentata nelle conclusioni finali (capitolo 11 a pagina 137)

³Va considerato che se le condizioni sono sufficientemente aggressive, l'SCC può svilupparsi senza che si sviluppino pit; per condizioni intermedie si sviluppano invece pit che fungono da fattore di concentrazione degli sforzi e che permettono così l'innescare della tenso-corrosione; per condizioni poco aggressive si sviluppano infine solamente pit.



(a) Pit sul campione n19. Si noti la cricca che lo percorre dall'alto in basso.



(b) Sezione di un pit del campione 19.

Figura 8.17: Campione n19 (304L prima soluzione non dilavato non pre-attaccato)

Capitolo 9

Curve potenziocicliche

9.1 Introduzione

Con il fine di chiarire maggiormente l'attacco corrosivo si è deciso di effettuare alcune prove atte a costruire le curve potenziodinamiche dei materiali testati, ricostruendo le condizioni sperimentali considerate fino a questo punto.

L'intento di questa parte del lavoro è stato quello di verificare il comportamento dei materiali in fase di rottura del film passivo (a causa dei cloruri presenti nelle soluzioni) e di ristabilimento di questo strato protettivo. Per poter verificare questi aspetti si è deciso di mettere in opera curve potenziocicliche mirate, le cui caratteristiche principali verranno presentate nelle sezioni seguenti.

9.2 Condizioni sperimentali

9.2.1 Soluzioni utilizzate

La scelta delle soluzioni da testare è stata dettata dalla volontà di confrontare le curve potenziodinamiche dei materiali testati nelle varie soluzioni di prova. Essendo tuttavia molto ampio lo spettro di configurazioni possibili si è deciso per un confronto fra le due soluzioni agli estremi per aggressività: la prima soluzione - prodotta seguendo la normativa ASTM D1141 ma selezionando solamente i cloruri - ed una soluzione satura di MgCl_2 ¹.

In tabella 9.1 nella pagina seguente sono presentate le principali caratteristiche di entrambe.

9.2.2 Materiali scelti

Come già esposto si è deciso di testare i due materiali utilizzati per la fase 2: gli acciai inossidabili AISI 304L e 316L. Per ridurre le variabili in gioco si è deciso di ricavare tutti i campioni dalle medesime lastre utilizzate per la produzione degli

¹La scelta di questo contaminante invece che la soluzione satura di CaCl_2 è stata dettata dalla maggior vicinanza alle condizioni reali, come visto da Sjong e Eiselstein [14] che hanno rilevato alti tenori di Mg sul campione fratturato (dato sensato considerando la maggiore presenza di Mg rispetto a quella di Ca in ambiente roccioso, a causa del dilavamento della roccia o proveniente dal MgCO_3 utilizzato dagli arrampicatori. Si veda il capitolo 5 a pagina 31 a riguardo)

Tabella 9.1: Concentrazione molare di Cl^- e pH delle due soluzioni utilizzate per le prove potenziocicliche

Soluzione	Cl^- [mol/l]	pH
Prima soluzione	0,56	5.4
Soluzione satura di MgCl_2	11,4	3.1

U-Bend della seconda fase, in questo caso nella forma di lamierini di 40 mm x 40 mm di superficie.

Per uniformare le condizioni di test ed evitare l'influenza di contaminanti superficiali, tutti i campioni sono stati lappati e lavati in acetone con ultrasuoni per due minuti, in maniera da ottenere una superficie di analisi il più possibile omogenea.

9.2.3 Parametri di test

Alcune prove, eseguite prima dell'inizio della sperimentazione vera e propria, sono state messe in opera al fine di valutare i parametri di test da adottare nei vari casi sperimentali. In particolare, la corrente di inversione (i_T) e la velocità di variazione del potenziale elettrico (Step rate) sono state attentamente soppesate, influenzando notevolmente i risultati delle prove: la prima in quanto l'inversione del potenziale deve essere dopo la rottura dello strato passivo ma prima che il materiale diventi completamente attivo (in maniera da poter valutare la ripassivazione nei vari casi, azione che sarebbe resa difficile da una lunga permanenza in uno stato attivo a causa del danneggiamento che questo comporterebbe), la seconda in quanto tanto maggiore è il tempo di permanenza in una condizione aggressiva quanto maggiore sarà il danneggiamento che questa comporterà; velocità troppo elevate di test non darebbero perciò il tempo sufficiente per il verificarsi del danneggiamento e le curve risulterebbero fuorvianti.

Si noti come si sia scelto un potenziale di inversione (E_T) molto basso. Questo è dovuto al fatto che il software utilizzato effettua l'inversione al raggiungimento del potenziale e della corrente di inversione impostati. Si è quindi optato per definire questo valore molto basso, affinché il controllo sul cambio di verso fosse legato solamente alla corrente. La scelta del potenziale iniziale è stata fatta invece nell'ottica di ottenere nella parte iniziale della curva una parte del ramo catodico, in maniera da meglio collocare l'inizio della sezione anodica.

I parametri utilizzati nelle varie prove sono presentati in tabella 9.2.

Tabella 9.2: Parametri utilizzati per l'ottenimento delle curve potenziocicliche

Parametro	Valore	Commento
E_i	-0.03 V	Scostamento iniziale dal potenziale di libera corrosione
E_f	0 V	Potenziale di fine prova
i_T	1 mA	Corrente di inversione
E_T	0.1 V	Potenziale di inversione
Step heigh	2 mV	Potenziale di campionamento
Step rate	1 mV/s	Velocità di variazione del potenziale

9.3 Presentazione dei risultati

9.3.1 Valori numerici

I risultati delle prove vengono presentati graficamente nelle prossime pagine. Si nota, per quanto riguarda il 304L, come esso presenti un potenziale di libera corrosione nella prima soluzione di -0.19 V. La passività rimane stabile fino a circa 0.4 V (in un caso con la formazione di pit meta-stabili), per poi avere la crescita di uno o più pit stabili. La ripassivazione si colloca invece su valori di circa $0.09 - 0.10$ V. In soluzione satura di Mg invece, il potenziale di libera corrosione scende fino a -0.29 V. Il materiale in queste condizioni non presenta segni di passivazione anche solo parziale, aspetto giustificabile con l'altissima concentrazione di cloruri presente nella soluzione (valore presentata in tabella 9.1 a fronte).

Per quanto riguarda il 316L, il potenziale di libera corrosione risulta essere sostanzialmente identico a quello del 304L. Quello di pitting si alza invece fino a valori di $0.50 - 0.55$ V, mentre quello di ripassivazione aumenta fino a 0.20 V circa.

In soluzione satura il materiale presenta una parvenza di stabilità che però scopare già a -0.13 V, dando un comportamento sostanzialmente attivo del materiale. Le correnti sono comunque minori che nel caso del 304L. Qui, come nel caso dell'altro materiale, il forte attacco è testimoniato visivamente dalla presenza di un'importante corrosione generalizzata su tutta l'area di prova (come testimoniato dall'alone bianco osservabile su di essa dopo lavaggio).

Per tutte le prove - sia con 304L che con 316L - con la prima soluzione, la corrente di passività si attesta su un valore di circa $7 \cdot 10^{-6}$ A.

Tabella 9.3: Risultati delle prove potenziocicliche

Materiale	Soluzione	E_0	E_{pitting}	E_{ripas}
304L	Acqua marina	-0.19V	0.40V	$0.09\text{V} - 0.10\text{V}$
316L	Acqua marina	-0.19V	$0.50\text{V} - 0.55\text{V}$	0.20V
304L	Soluzione satura	-0.29V	-	-
316L	Soluzione satura	-0.25V	-	-

9.3.2 Commenti

Nel complesso le prove confermano la teoria nota su questi due materiali: il 316L nella prima soluzione (acqua marina sintetica) presenta maggiore resistenza all'innescio del pitting, proprietà giustificabile con le maggiori percentuali di elementi in lega (in particolare di Mo) che caratterizzano la sua composizione. Si riduce inoltre la formazione di pit metastabili rispetto al 304L nella stessa soluzione (come testimoniato dallo scattering presente prima dell'innescio del pitting nel 304L e assente nel 316L). La ripassivazione segue lo stesso andamento dell'altro acciaio inossidabile, anche se in maniera meno chiara e univoca. Si nota comunque una certa dispersione nei dati, segno di condizioni vicine al limite di tenuta del materiale (come testimoniato dalla metastabilità visibile in una delle due prove, fra 0.17 e 0.10 mV).

Risulta infine interessante il fatto che in soluzione satura entrambi i materiali non passivino, venendo rapidamente attaccati in maniera generalizzata.

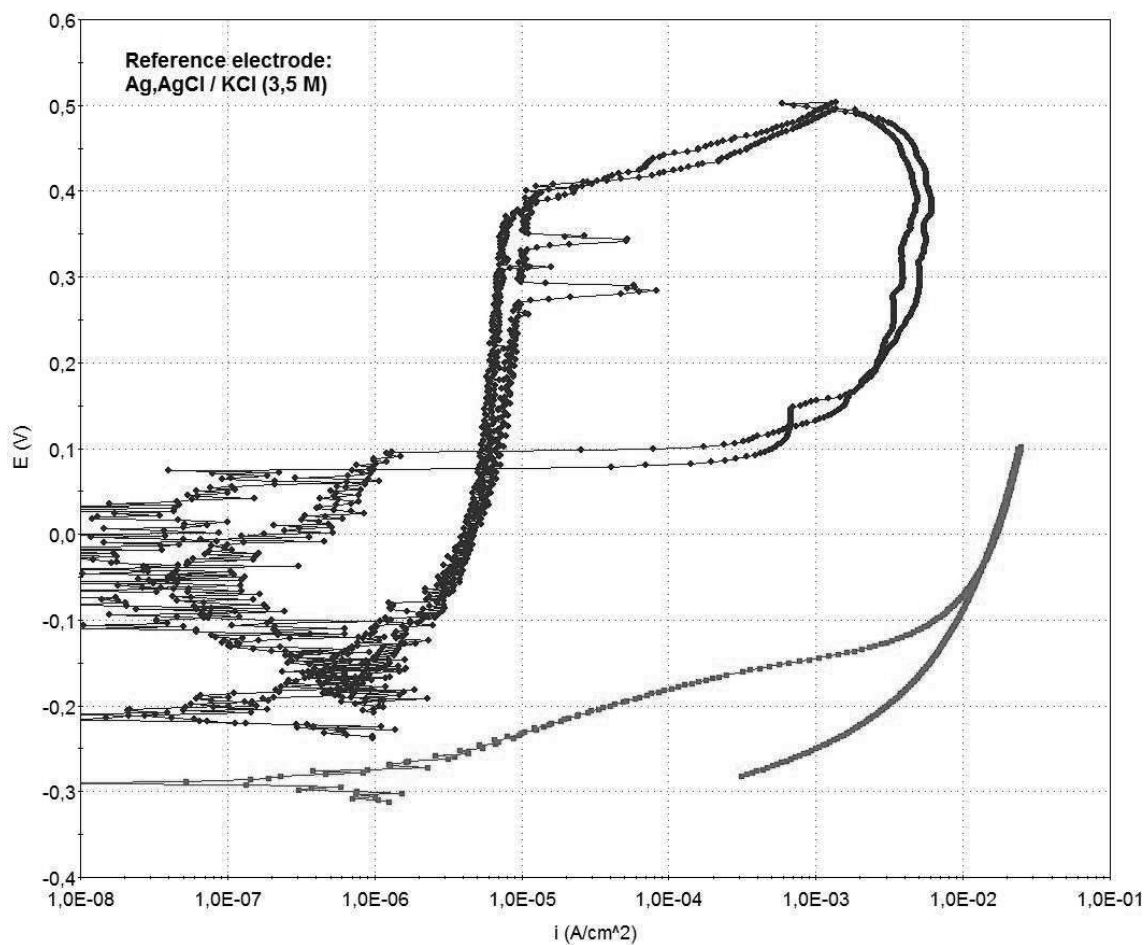


Figura 9.1: Prove potenziocicliche su inox 304L. In blu quelle nella prima soluzione, in rosso quella in soluzione satura

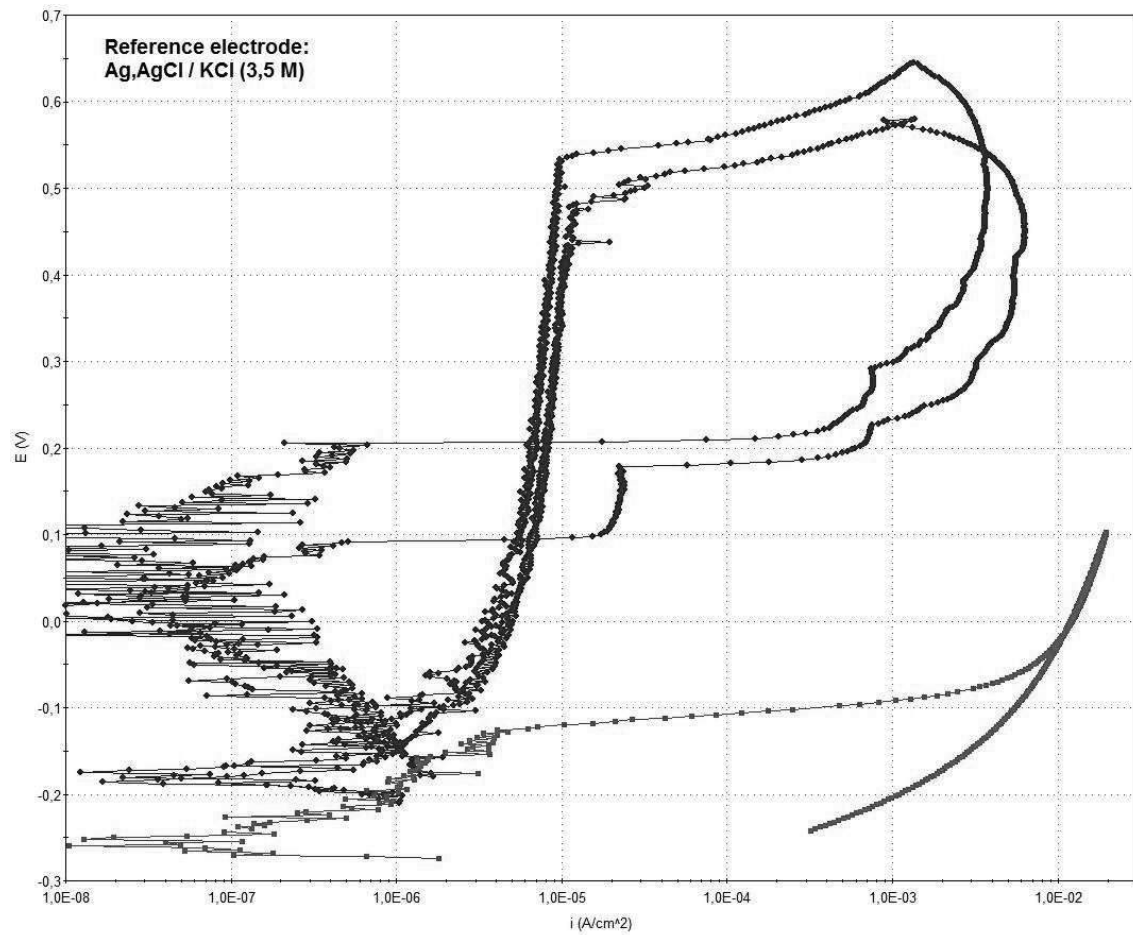


Figura 9.2: Prove potenziocicliche su inox 316L. In rosso scuro quelle nella prima soluzione, in verde quella in soluzione satura

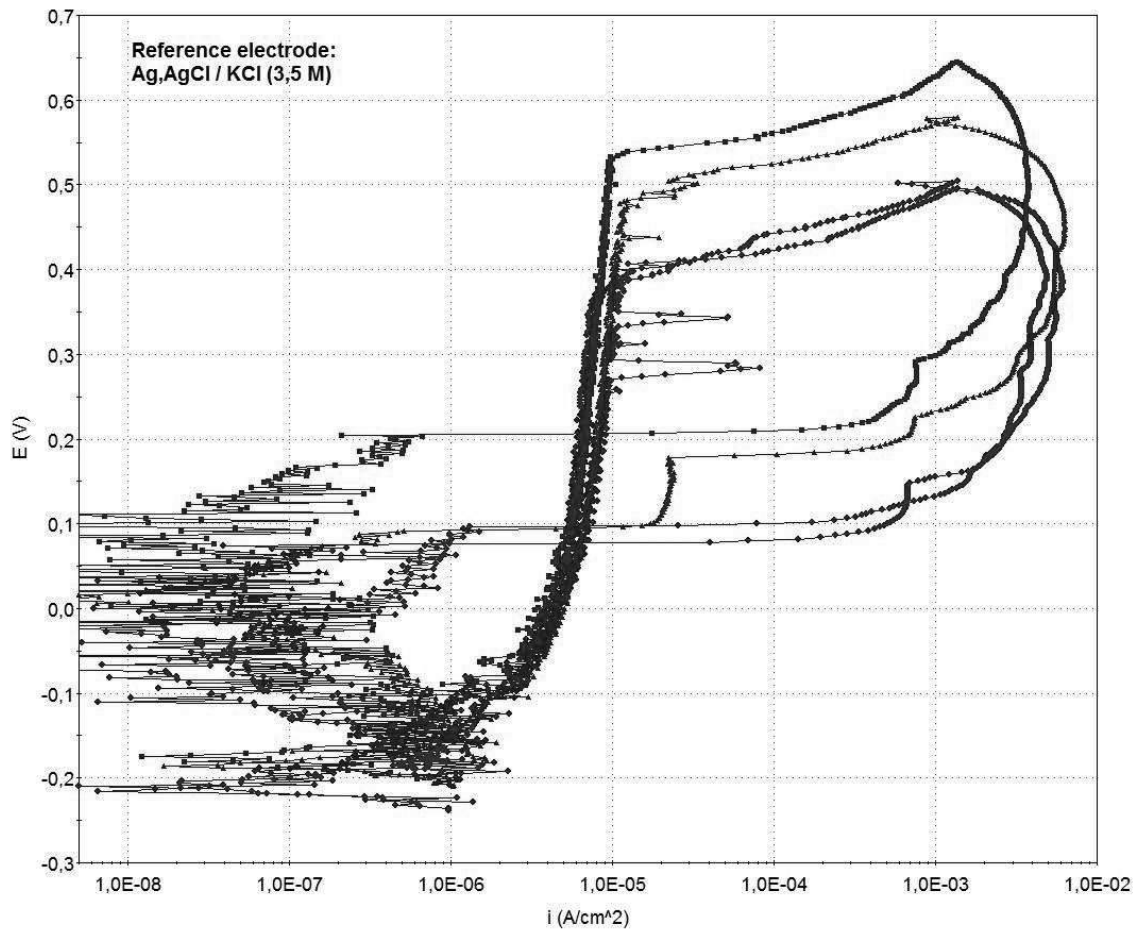


Figura 9.3: Confronto fra 304L (in blu) e 316L (in bordeaux) testati nella prima soluzione

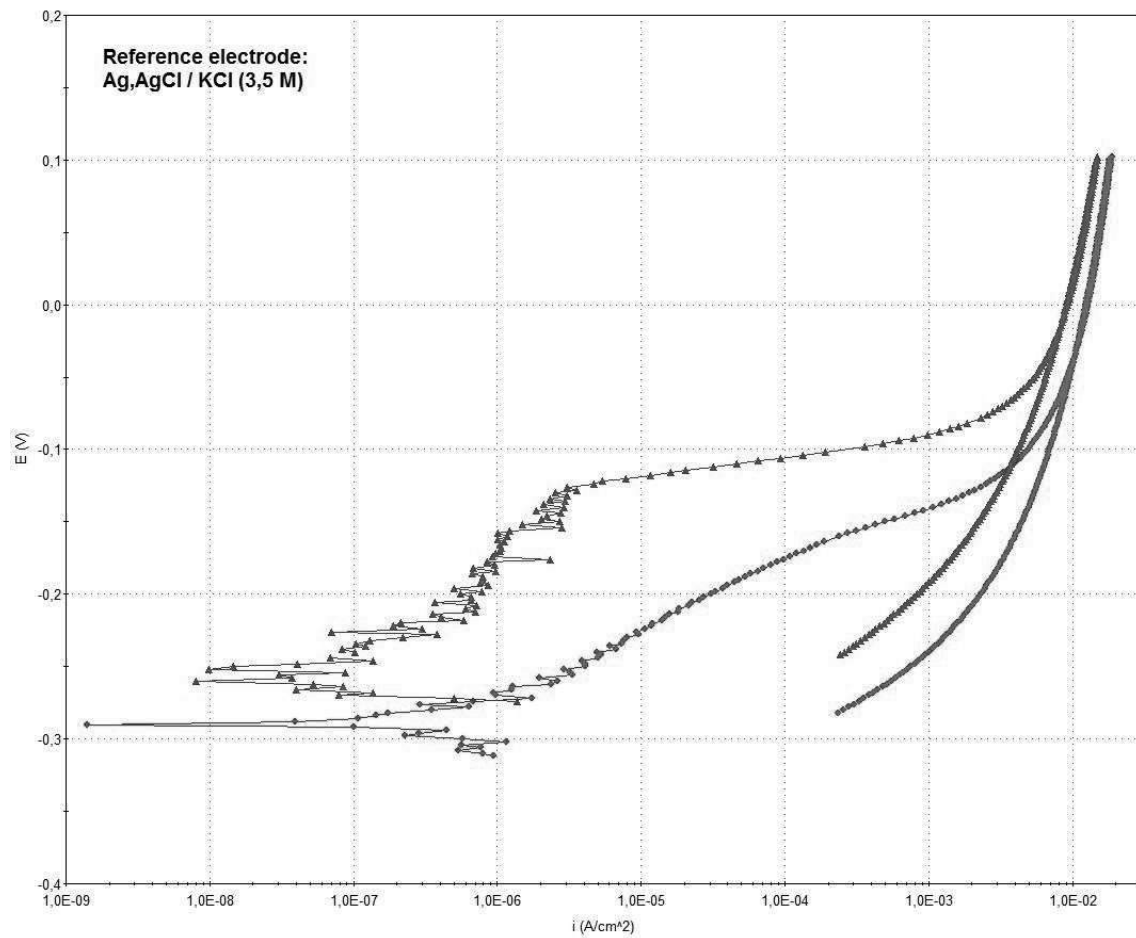


Figura 9.4: Confronto fra 304L e 316L in soluzione saturata di MgCl_2

Parte IV

Considerazioni finali

Capitolo 10

Possibili soluzioni

Nel presente capitolo si prenderanno in esame alcune possibili soluzioni al problema esaminato, alla luce della letteratura disponibile e dei risultati sperimentali ottenuti.

Va notato come la fase 1 abbia confermato una chiara incidenza della tensocorrosione sulle protezioni fisse d'arrampicata. Questo dettaglio risulta importante anche considerando i dati alla luce del numero di protezioni installate a livello mondiale (non vi sono dati ufficiali essendo la chiodatura di vie d'arrampicata libera e non controllata ma si calcolano numeri nell'ordine delle decine di migliaia di pezzi, in continuo aumento): anche se l'incidenza risulta ridotta, l'elevato rischio di gravi conseguenze dovute al danneggiamento in esame rende la ricerca di una soluzione certa una prerogativa del settore.

A riguardo, nonostante i molteplici impegni di privati e piccole aziende, risulta ancora oggi assente un'alternativa ai materiali fin qui discussi che risolva in maniera certa il problema. La principale causa di questa mancanza sta nell'elevato costo dei materiali che permetterebbero di raggiungere lo scopo, dovuta agli elevati contenuti in lega di elementi costosi od alla necessità di sistemi produttivi particolari e quindi economicamente difficili da sostenere.

Alcuni esempi di questi materiali vengono discussi di seguito.

10.1 Un nuovo materiale: il titanio

Va detto che l'adozione del titanio come materiale per la produzione di protezioni risulta essere un'idea relativamente controcorrente: nonostante questo elemento sia relativamente abbondante (risulta comporre lo 0,6% della superficie terrestre), il suo volume di commercio è di dimensioni notevolmente inferiori rispetto a quello degli acciai inossidabili austenitici visti fino a questo punto. A questo si aggiunge la sostanziale assenza sul mercato di barre a sezione cilindrica dei diametri utilizzati per la produzione di tasselli e resinati. Il conseguente costo elevato di una messa in produzione di questo tipo di prodotti (ammortizzabile solo con una produzione di volume ben maggiore di quello necessario alla chiodatura di falesie in zona marina) scoraggia il suo utilizzo.

A questo si contrappongono però interessanti proprietà che hanno spinto alcuni piccoli produttori ad iniziare una fase di sperimentazione. Prima fra tutte, l'elevatissima resistenza alla corrosione di questo materiale, che grazie all'elevata stabilità dell'ossido protettivo (generalmente TiO_2) risulta essere immune a praticamente qualsiasi attacco corrosivo (come confermato anche da Sjong e Eiselstein [14]). A questo si aggiungono elevate proprietà meccaniche assolute - nel caso delle sue leghe paragonabili a quelle degli acciai e quindi adatte all'uso in esame - nonché specifiche (grazie alla bassa densità, che si attesta a 4.5 g/cm^3).

Facendo un bilancio degli aspetti positivi e non presentati fino ad ora, i secondi tendono a superare i primi. In particolare, l'elevato costo per la produzione di manufatti di questo materiale rende la sua adozione un'ipotesi sì possibile ma difficilmente realizzabile. Stimando un aumento dei prezzi rispetto ai migliori prodotti in AISI316L ad oggi in commercio pari al 50-70%, si conclude come ben difficilmente le ottime proprietà di questo materiale risultino tali agli occhi di compratori non pratici di problemi corrosivi.



Figura 10.1: Resinato in titanio. Da <http://www.acorn2oak-hosting.co.uk/products.html> (al 05/01/14)

10.2 Inossidabili austenitici alto-legati

Come si evince dal titolo, questa sezione parla del possibile utilizzo di acciai austenitici simili a quelli descritti nei capitoli precedenti ma con concentrazioni di elementi in lega superiori, in maniera da migliorarne la resistenza a corrosione. Questa particolare scelta, da una parte logica, risulta però portare con sé inconvenienti importanti. Primo fra tutti, l'elevato costo di un aumento degli elementi influenzanti la resistenza a corrosione (di cui il più efficace risulta essere il Mo), a cui si aggiunge la scarsa reperibilità di questi materiali nelle forme necessarie all'uso in esame. La conseguenza finale è, come intuibile, un costo decisamente elevato.

Di seguito vengono descritte due possibili candidati che seguono questa idea ma mantengono contemporaneamente costi sì elevati ma comunque compatibili con i manufatti qui discussi.

10.2.1 UNS S31254

Si tratta di un acciaio inossidabile bifasico ad alto contenuto di elementi in lega (per questo chiamato *superduplex*) caratterizzato dalla composizione riportata in tabella 10.1. Da quest'ultima si evince facilmente come la resistenza a corrosione di questo materiale (in particolare, quella a pitting ed SCC) risulti essere elevatissima, idea confermata dal valore del PREN¹ che si attesta su circa 40.2 (dove quello dell'AISI 316L -per confronto- risulta essere compreso fra 24 e 28).

Tabella 10.1: Composizione dell'acciaio UNS S31254 (espressa in %wt) secondo normativa ASTM 10088-1:2005

C	Si	Cu	N	Mn	Cr	Ni	Mo
<0.20	<0.70	0.50-1.00	0.18-0.25	<1.00	19.50-20.50	17.50-18.50	6.00-7.00

10.2.2 AISI 904L

Questa particolare tipologia di inox austenitico è caratterizzata dall'elevato contenuto di Ni (pari al 20%), che da' origine ad una microstruttura completamente austenitica anche nel caso di elevate lavorazioni a freddo, oltre a permettere un'ottima risposta a corrosione. A questo si accompagna un tenore di Mo elevato (compreso fra il 4% ed il 5%), principale motivazione per l'adozione di questo materiale nel caso di ambienti aggressivi contenenti cloruri: l'elevata stabilità del film passivo originata dall'alto contenuto di Mo lo rendono altamente resistente in questi casi.

Tabella 10.2: Composizione dell'acciaio AISI 904L (espressa in %wt) secondo normativa ASTM 10088-1:2005

C	Si	Cu	N	Mn	Cr	Ni	Mo
<0.20	<0.70	1.20-2.00	<0.15	<2.00	19.00-21.00	24.00-26.00	4.00-5.00

¹Riguardo al PREN si veda la formula 2.1 a pagina 15

10.3 Acciai duplex

L'utilizzo di questi acciai come risposta alla tensocorrosione ambientale è già stato valutato da Prosek e altri [12]. Riassumendo il lavoro di quest'ultimo, questi materiali con microstruttura mista austenite-ferrite risultano generalmente adatti a sostenere gli attacchi da SCC. La spiegazione di questa proprietà sta' nel blocco delle cricche da SCC una volta che queste raggiungono la fase ferritica del materiale, che generalmente si attesta sul 50% del totale. Le precise modalità di questo fenomeno non sono ancora chiare, ma si suppone un differente fattore di concentrazione degli sforzi delle due fasi metallurgiche, che riducendosi nel passaggio da γ ad α causa lo stop del danneggiamento.

A questo interessante aspetto si aggiunge un costo del materiale solo limitatamente superiore a quello del 304 e del 316 (grazie al relativamente ridotto contenuto di elementi che si riscontra in molti acciai di questo tipo. Si veda l'esempio in tabella 10.3²), che potrebbe portare all'adozione di questi materiali come soluzione definitiva al problema tenso-corrosivo; ciò nonostante, sono comunque leghe soggette a problemi in ambienti aggressivi come quello marino: in particolare, Prosek in [12] nota come essi siano interessati da una corrosione selettiva della fase ferritica per spessori fino a $200\mu\text{m}$. Benché questo tipo di danneggiamento risulti - viste le condizioni sperimentali - ridotto e potenzialmente accettabile, ulteriori verifiche risultano essere necessarie prima di considerare questa classe di acciai come concreta alternativa da utilizzare in presenza di cloruri. Si possono in ogni caso già trovare in commercio alcune protezioni in questo materiale, come resinati in UNS S32205.

Tabella 10.3: Composizione dell'acciaio UNS S32205 (espressa in %wt) secondo normativa ASTM 10088-1:2005

C	Si	Cu	N	Mn	Cr	Ni	Mo
<0.03	<1.00	-	0.08-0.20	<2.00	21.00-23.00	4.50-6.50	2.50-3.50

10.4 Acciai zincati

All'interno della comunità degli attrezzatori di falesie c'è chi ha paventato, alla scoperta dei problemi a cui vanno incontro gli acciai inossidabili in zone marine, un ritorno al passato con il rilancio dell'acciaio zincato. La motivazione, secondo i sostenitori di questa idea, sta' in una corrosione del materiale uniforme e ben visibile che permetterebbe un facile controllo ed una puntuale sostituzione. Questa scelta verrebbe inoltre appoggiata dal prezzo decisamente ridotto dei manufatti di questo tipo.

Questa tesi, per quanto almeno in parte corretta, presenta però notevoli controindicazioni: prima fra tutte, l'elevatissima velocità di degrado a cui va incontro la zincatura superficiale in presenza di cloruri (che poi fa progredire l'attacco sull'acciaio sottostante) rende necessari continui e ripetuti interventi di manutenzione. Il costo,

²Esistono anche varianti con contenuti in lega più elevati. Nei casi in cui questi comportino un valore del PREN superiore a 40, il materiale assume il sostantivo di *superduplex*, come nel caso del UNS S31254 visto in precedenza

la manodopera, nonché il danneggiamento visivo ed ambientale che porta con sé questa scelta darebbero origine ad una situazione che difficilmente potrebbe essere accettata su larga scala. In secondo luogo, la situazione dell'industria del settore (oramai quasi esclusivamente orientata alla produzione di protezioni in acciai inossidabili) renderebbe questa scelta non solo costosa nel tempo, ma anche logisticamente complessa.

10.5 Inossidabili austenitici con proprietà migliorate

La possibilità di mantenere i materiali usati oggi ma modificandone alcuni aspetti in maniera da migliorare la risposta a corrosione è stata - come facilmente intuibile - la prima risposta data da molte aziende del settore al problema.

Gli sforzi in questa direzione possono essere divisi in due categorie: i miglioramenti generali, atti a migliorare vari aspetti del materiale come qualità, resistenza, omogeneità; i miglioramenti specifici nel campo della corrosione ed, al suo interno, della tensocorrosione. Fra i primi si hanno elevati standard qualitativi di produzione, stoccaggio ed utilizzo (quest'ultimo lasciato nelle mani del compratore) che portino al miglior stato di conservazione e messa in servizio del materiale possibile (evitando ad esempio contaminazioni ferrose, danneggiamenti...). Questo particolare accorgimento prevede una grande molteplicità di aspetti, che vanno da un preciso controllo delle composizioni chimiche e della microstruttura dei materiali all'uso di martelli con testa in acciaio inossidabile in fase di installazione; dalla conservazione in luoghi che evitino il contatto con altri metalli onde evitare contaminazioni a scelte progettuali che minimizzino le discontinuità ed i conseguenti indebolimenti che esse comportano. A questo punto si affianca quello del miglioramento specifico per la risoluzione del problema. Le ipotesi al riguardo valutano molteplici alternative: dall'uso di rivestimenti e protezioni per evitare l'attacco all'ottenimento di alte finiture superficiali per ridurre al minimo il danneggiamento corrosivo.

Benché queste proposte siano certamente positive nell'ottica della lotta alla corrosione (e quindi anche, nello specifico, all' SCC), presentano tutte problematiche di fondo comuni.

In primo luogo, si rivelano spesso tecnologicamente complesse e quindi dall'elevato costo (più o meno a seconda dei casi, ma ovviamente sempre maggiore del costo del prodotto originale). A questo si aggiunge una fase di montaggio delle protezioni che diventerebbe estremamente delicata e che potrebbe facilmente vanificare il lavoro fatto: è infatti facilmente intuibile come questi manufatti (in particolare i tasselli ad espansione) debbano resistere a urti, sfregamenti e danneggiamenti tipici della loro installazione e difficilmente sostenibili da rivestimenti e protezioni economicamente compatibili.

Se anche tuttavia si riuscisse ad ottenere un'efficace ed economica copertura protettiva, va comunque considerato che originerebbe un importante attacco corrosivo localizzato (particolarmente favorevole all'innescio della tenso-corrosione) qualora si avesse un danneggiamento della protezione. Questo costante pericolo, unito alla morfologia complessa delle protezioni, alla grande varietà di utilizzi delle stesse ed alla ridotta competenza sui fattori che influenzano la corrosione di molte persone che si occupano di chiodatura, rende l'adozione di questi accorgimenti estremamente delicata, necessitando di molte attenzioni e verifiche per dare i risultati sperati.

Capitolo 11

Conclusioni e commenti finali

Per completare questo lavoro di analisi, si vuole ora gettare uno sguardo globale sui risultati ottenuti per valutarne le implicazioni.

Di particolare valore è la similitudine di morfologia fra le cricche riscontrate nella fase di failure analysis e quelle rilevate sui provini testati, che da' ulteriormente valore alle supposizioni sulla natura dei danneggiamenti riscontrati nella prima delle due. La bassa incidenza di SCC (osservabile in superficie solo nell' 1,4% dei casi testati nella seconda fase) ben si accorda inoltre con la scarsità di reperti disponibili, nonostante il grande numero di protezioni suscettibili del fenomeno.

Si noti al riguardo come la direzione di propagazione delle cricche risulti perpendicolare a quella riscontrata nel lavoro di Prosek *e altri* [12]. Questa particolarità può essere giustificata considerando lo stato di trazione su entrambe le direzioni principali del piano tangente all'estradosso dei provini (rispettivamente longitudinale e trasversale rispetto ai campioni) giustificabile osservando l'andamento delle tensioni in queste direzioni definito dalla teoria delle travi in flessione.

Risulta poi alquanto sorprendente che tutti i campioni criccati in esame nella fase 1 abbiano presentato segni di probabile SCC. In particolare, alla luce delle notevoli differenze nella zona di installazione, materiale, tempi e condizioni, questa tipologia di danneggiamento - fino a pochi anni fa considerata impossibile nelle condizioni studiate in questa sede - risulta potersi sviluppare per i materiali in esame una volta che i pezzi sono posti in esercizio. Desta particolare interesse che anche materiali considerati resistenti alla corrosione (come l'AISI 304L) vadano incontro a questa tipologia di attacco in tempi tutto sommato brevi rispetto alla vita prevista per questi manufatti.

Una menzione particolare merita l'effetto del dilavamento: se va da una parte considerato come gli effetti sulle prove condotte ad esso imputabili siano poco apprezzabili, è necessario comunque tenere conto di come - in maniera logica - esso debba tendere a sfavorire piuttosto che a favorire l'attacco corrosivo. Non solo: osservazioni intermedie hanno mostrato come esso non segua il principio di sporco-pulito immaginato in partenza, in quanto la formazione di prodotti di corrosione porta spesso alla copertura/chiusura delle zone d'attacco (spesso con inglobamento di cristalli dei sali presenti nelle soluzioni); queste sostanze, essendo insolubili, modificano perciò nel tempo l'effetto che questo elemento ha sul fenomeno.

Altro aspetto importante, l'effetto delle precipitazioni nei casi reali non è solo quello di una completa rimozione del deposito salino: in alcuni dei cedimenti studiati (di

cui il caso analizzato da Sjong e Eiselstein [14] è un esempio lampante) le condizioni - per la morfologia dell'attacco incontrata o per il materiale interessato - devono essere state altamente aggressive. Se il modello proposto da Sjong in [14] è corretto - e nessuno dei dati in possesso sembra smentire la cosa - il processo di arricchimento di ioni Mg (o di ioni dall'effetto simile, quali il Ca^{2+}) può richiedere tempistiche anche estremamente lunghe prima di raggiungere un livello che permetta la presenza di ioni Cl^- sufficienti all'innescio dell' SCC (secondo i valori calcolati da Prosek e altri [12]) nel caso in cui il dilavamento dalla roccia sia ridotto, come ad esempio in presenza di pH non acidi o di roccia compatta difficilmente erodibile. In quest'ottica, anche solo una parziale diluizione del contaminante durante il lungo processo può causare un ritorno alle condizioni di partenza. Ecco quindi che il dilavamento anche saltuario delle protezioni può impedire completamente lo sviluppo dell'attacco.

Capitolo a parte meritano le considerazioni sul 316L (che necessitano però di studi più approfonditi per fornire indicazioni certe ed affidabili): non si è rilevato segno di tenso-corrosione in nessuno dei reperti in 316L posti in lavorazione, nemmeno fra quelli contaminati con soluzioni sature, segno che questo materiale presenta maggiore resistenza al fenomeno del 304L (come d'altra parte intuibile vista la presenza, seppur limitata, di Mo).

I risultati della seconda fase se da una parte intuibili risultano d'altro canto interessanti, in particolare la relativa facilità di sviluppo di cricche in condizioni di stress ridotto e in brevi periodi di tempo, giustificazione almeno parziale delle rotture in esercizio trattate nella fase 1. Una precisa valutazione dell'effetto dei singoli parametri richiederà ulteriori studi, ma già si possono notare alcuni spunti per approfondimenti futuri, come ad esempio la verifica dell'effettiva assenza di SCC nelle condizioni in cui non si è rilevato il danneggiamento anche per periodi di test più lunghi.

Per quanto riguarda le prove potenziocicliche, i dati da essi ricavati risultano interessanti se inseriti nell'ottica del tipo di danneggiamento che interessa gli acciai inossidabili testati a seconda della concentrazione di cloruri presenti. Per la temperatura di 40°C (utilizzata nei test della fase 2) Prosek [12] individua precisi intervalli in termini di concentrazioni di ioni Cl^- per lo sviluppo di pitting e SCC. In particolare, il 304L è sensibile a pitting ed SCC per i medesimi valori: da 6.16 mol/l a 7.99 mol/l. Il 316L invece presenta solamente pitting in questo intervallo, richiedendo concentrazioni maggiori (da 10.14 mol/l a 11.53 mol/l) per sviluppare tenso-corrosione. Il test potenziociclico in soluzione di MgCl_2 satura, che da' origine appunto a quest'ultima condizione, mostra come questa si accompagni ad un diffuso attacco di tutta la superficie, che ben si appresta allo sviluppo di cricche come sistema per lo scarico dello stress a cui il materiale è sottoposto. Da questo si può supporre come concentrazioni iniziali molto blande come quelle rilevate nelle tre soluzioni basate sulla normativa ASTM D1141:2013 - che nelle prove potenziocicliche hanno dato sviluppo e ripristino della passività - possano aumentare durante il processo di raggiungimento dell'equilibrio deposito-ambiente fino alle soglie definite in precedenza per lo sviluppo dei pit (e della tenso-corrosione, nel caso del 304L - dettaglio che giustifica le cricche registrate in alcuni campioni, che si originano infatti dai pit). Sembra tuttavia essere improbabile il raggiungimento delle soglie per l'SCC nel 316L, vista l'assenza di rotture registrata sui campioni di questo materiale. La cosa potrebbe essere giustificata dalla ridotta quantità di cloruri e

dalla disomogeneità della superficie del metallo, che possono portare una volta in equilibrio ad una distribuzione della soluzione non uniforme, aspetto che potrebbe sfavorire lo sviluppo della tensocorrosione. Il fatto che la soluzione satura di cloruro di Mg segua quanto appena detto per i tempi di esposizione adottati è un'ulteriore conferma della tesi¹. La possibilità che l'attacco si sviluppi in tempi più lunghi (come dimostrato da Shoji e Ohnaka [13]) è comunque ipotesi plausibile, così come il fatto che maggiori stress possano permettere la tensocorrosione in configurazioni più blande ed in tempi minori, in accordo col modello supposto nel capitolo 8 a pagina 101.

Rispetto alle soluzioni proposte, si nota come nessuna presenti carattere preponderante: ogni possibilità presenta pregi e difetti che rendono difficile un'adozione univoca, anche considerando i differenti livelli di aggressività presenti nelle varie regioni del mondo e quindi la relativa resistenza a corrosione necessaria. Una corretta valutazione delle condizioni locali diventa perciò fondamentale per operare una scelta corretta del materiale da utilizzare nei vari casi, anche se questa analisi risulta essere spesso complessa e di difficile definizione per la presenza di molti fattori dagli effetti ancora oggi poco chiari.

Ciò nonostante gli enti normativi si stanno muovendo in questa direzione, in maniera da assicurare la giusta valutazione delle necessità in termini di resistenza alla corrosione dei vari ambienti dove si pratica l'arrampicata. Questo porta con sé l'utilizzo di materiali resistenti qualsiasi sia il luogo dove vengano installati e, conseguentemente, la sicurezza di tutti gli appassionati che praticano questa attività.

¹La soluzione di CaCl_2 satura raggiunge una concentrazione di cloruri di 13.34 mol/l ed ha quindi una molarità che supera la soglia proposta da Prosek. Non viene per questo presa in considerazione.

Bibliografia

- [1] Bressan G. (2007). Chiodi da Roccia a Perforazione. *Annuario CAI*, **108**, 192–197.
- [2] Cigada A.; Re G. (1977). *Metallurgia*. Clupguide, seconda edizione.
- [3] Johns D.; Shemwell K. (1997). The crevice corrosion and stress corrosion cracking resistance of austenitic and duplex stainless steel fasteners. *Corrosion Science*, **39**(3), 473–481.
- [4] Kain J. M. (1990). Marine atmospheric stress corrosion cracking of austenitic stainless steels. *Material Performance*, **Dicembre**, 60–62.
- [5] Mayuzumi M.; Arai T.; Hide K. (2003). No Title. *Boshoku Gijutsu*, **52**, 227.
- [6] Microys H. (2000). Bolt failures on Sea Cliffs. *UIAA Jurnal*.
- [7] Oberndorfer M.; Thayer K.; Kästenbauer M. (2004). Application limits of stainless steels in the petroleum industry. *Materials and Corrosion*, **55**(3), 174–180.
- [8] Oldfield J. W.; Todd B. (1990). Ambient-temperature stress-corrosion cracking of austenitic stainless steel in swimming pools. *Material Performance*, **29**, 57.
- [9] Oshikawa W.; Itomura S.; Shinohara T.; Tsujikawa S. (2000). No Title. *Boshoku Gijutsu*, **49**, 1075.
- [10] Pedferri P. (2010). *Corrosione e protezione dei materiali metallici*. Polipress.
- [11] Philippe M., (A cura di) (2002). *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice - Second Edition, Revised and Expanded*. Marcel Dekker Inc., seconda edizione.
- [12] Prosek T.; Iversen A.; Taxen C.; Thierry D. (2009). Low-temperature stress corrosion cracking of stainless steels in the atmosphere in the presence of chloride deposits. *Corrosion*, **65**(2), 105–117.
- [13] Shoji S.; Ohnaka N. (1989). Effects of Relative Humidity and Kinds of Chlorides on Atmospheric Corrosion Cracking of Stainless Steels at Room Temperature. *Boshoku Gijutsu*, **38**, 92–97.
- [14] Sjong A.; Eiselstein L. (2008). Marine Atmospheric SCC of Unsensitized Stainless Steel Rock Climbing Protection. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, **8**(5), 410–418.

