

PRELIMINARE IL PITTING

In questa sede, le giornate nazionali di corrosione e protezione, potrebbe apparire superfluo richiamare le peculiarità dell'attacco per pitting (o vaiolatura) ma ci serve per rendere più chiaro il nostro punto di vista. Negli anni '60, sono stati chiariti, quasi definitivamente, i requisiti per l'insorgenza del pitting sui materiali a comportamento attivo passivo, per esempio acciai inossidabili e leghe di nichel in ambienti contenenti cloruri, l'acciaio al carbonio in ambiente alcalino come le armature di rinforzo nel calcestruzzo. Tali requisiti si possono ridurre ai tre seguenti [1,2]:

- Il superamento di una soglia critica della concentrazione dei cloruri in relazione alla composizione del materiale (per esempio al PREN per gli acciai inossidabili) e alle condizioni operative (temperatura e fluidodinamica)
- La presenza di un processo catodico avente un potenziale più nobile di un parametro importantissimo e decisivo, cioè il potenziale di pitting (o potenziale di rottura del film passivo)
- Un tempo di esposizione sufficientemente lungo, che superi un altro parametro noto come tempo di incubazione (o di innesco) del pitting

Sull'ultimo punto, una domanda per i giovani studenti corrosionisti. Come si spiega che le pentole di casa, notoriamente in 18/8 e non si bucano mai anche se l'acqua in cui si cuociono gli spaghetti è abbondantemente salata e si supera la concentrazione critica dei cloruri di due ordini di grandezza? L'ovvia risposta è che non si supera il tempo di innesco che in questo caso sarebbe di circa una settimana, e inoltre, il pitting non ha memoria per cui per ogni nuova esposizione riparte da zero il conteggio del tempo di innesco. E si capisce anche quanto sarebbe interessante poter calcolare per ogni specifica applicazione tale tempo di innesco. Sul primo punto si può avanzare un commento simile al precedente, ossia che sarebbe utile poter disporre del calcolo della concentrazione critica dei cloruri; tuttavia, sono reperibili in letteratura molte verifiche sperimentali sull'influenza della concentrazione dei cloruri sull'innesco del pitting. Ma il punto cruciale è il secondo, ossia il superamento del potenziale di pitting, che evidentemente è un parametro che deve essere conosciuto. Dopo l'invenzione del potenziostato da parte di Edleeanu nel 1954 è stato possibile e studiare lo stato pas-

sivo dei materiali e determinare il potenziale a cui il film passivo si rompe: a tale valore è stato assegnato il nome di potenziale di pitting da parte della scuola inglese. Sono stati immediatamente riconosciuti l'importanza e il ruolo di tale parametro nel determinare l'innesco del pitting, e ciò giustifica l'enorme sforzo fatto da tutti i centri di ricerca avente l'obiettivo di mettere a punto un metodo per la sua determinazione. È in questo contesto che gioca un ruolo di primo piano il gruppo di ricerca RSV del CNR, costituito oltre che da Rondelli da Sinigaglia e Vicentini, due grandi e generosi protagonisti che hanno dato un contributo determinante e riconosciuto dalla comunità scientifica. Il gruppo di ricerca aveva più volte sottolineato che il metodo potenziodinamico mostrava dei limiti evidenti, legati alla aleatorietà dei risultati, perché fortemente influenzati da alcuni parametri e in particolare dalla impostazione delle condizioni di prova come la velocità di scansione del potenziale. Per superare questo scoglio, intorno agli anni 80 del secolo scorso la scuola corrosionistica inglese animata da Hoar aveva sviluppato la tecnica dello scratch potenziostatico, ossia la verifica della robustezza del film passivo in condizione di stimolazione anodica. Come noto, la tecnica consisteva nel polarizzare gradualmente il materiale in senso anodico e nel provocare una rottura meccanica del film mediante una punta di diamante (o altro materiale molto duro, come il corindone) e registrare la successiva "ricatizzazione" del film, in tal modo dimostrandone la capacità intrinseca a ripassivarsi in un certo ambiente aggressivo. Il potenziale al quale, dopo graffiatura meccanica, il film non ricatizza è il potenziale di pitting. Appare, quindi, evidente come rispetto al terzo punto prima ricordato, la tecnica dello scratch abbia il vantaggio di eliminare il tempo di innesco del pitting, e fornire un dato basato sul processo di ripassivazione. Per onore di cronaca, il metodo era stato caldamente suggerito ai suoi colleghi [3] da Pedferri al suo ritorno dal periodo di "visiting professor" trascorso nei laboratori di Hoar a Cambridge (UK) in cui aveva acquisito la tecnica [4].

POTENZIODINAMICHE O "SCATCH" E, ?

I due autori si sono posti l'interrogativo di quale sia il metodo sperimentale più corretto per la determinazione del potenziale di pitting: potenziodinamica o scratch? Dopo una breve parentesi negli anni '80 in cui vari autori hanno sperimentato la tecnica dello scratch, si è ritornati al

metodo potenziodinamico, molto probabilmente non per criteri meramente scientifici ma per pura convenienza: il metodo potenziostatico è più semplice e non richiede sofisticati servomeccanismi. Ed è anche per questo che nel 2006 l'ASTM [5] ha colmato una lacuna o, meglio, un vuoto normativo con l'emanazione della norma F2129. Tuttavia è da rimarcare che benché tale norma sia molto dettagliata nello prescrivere le modalità dell'esecuzione dei test elettrochimici (di tipo potenziodinamico) essa non stabilisce alcun criterio di accettabilità. Tutto bene (almeno per uno dei due autori) fino a quando Frankel nel corso del webinar del 21 aprile 2021 citando Allison Davenport ha bocciato senza appello il metodo di polarizzazione potenziodinamica bollandolo come "un-scientific" e quindi generatore di dati del tutto inservibili. Occorre constatare che molti autori, incluso il gruppo di ricerca, RSV prima ricordato, benché consapevoli dei limiti della tecnica di polarizzazione potenziodinamica e che i valori di potenziale di pitting, E_{pit} , così determinati non rappresentano una proprietà intrinseca del materiale, ma dipendono da diversi fattori, per esempio, come già sottolineato, la velocità di scansione del potenziale, e in aggiunta non considerano la fase di innesco, hanno continuato acriticamente ad usare questa tecnica in accordo alla norma ASTM-F2129. Ora, nel webinar di Frankel, ossia da parte di una fonte così autorevole, non si era mai sentita un'affermazione così perentoria che mette in discussione la presentazione di molti risultati sperimentali. Che fare? forse è venuto il momento della rivincita della tecnica dello scratch!

PITTING DEI MATERIALI IMPIANTABILI

È doveroso rifarsi a Hoar [6] che sulla base dei risultati di test all'abbandono e di tipo potenziodinamico, schematizzò così la resistenza al pitting di tre classi di materiali da impianto, cioè esposte alla corrosività del siero umano, sulla base del requisito relativo al secondo punto:

- Titanio e leghe di titanio. Tali materiali hanno potenziali di pitting elevatissimi (oltre i 6V) e considerando che in soluzioni aerate 0.17M di cloruri i loro potenziali all'abbandono raggiungono dopo 200 ore il valore di 0.26V vs SCE (tutti i potenziali qui citati sono vs SCE), si può concludere che il pitting è, causa della riduzione catodica di ossigeno, impossibile.
- le leghe CrCoMo in soluzioni aerate 0.17M di Cl

hanno potenziali di pitting di 0.66 V vs SCE, mentre il potenziale di campioni all'abbandono si porta a 0.26V vs SCE dopo 480 ore (e rimane costante per gli ulteriori 200 giorni). Dato che il valore del potenziale all'abbandono (nei tempi lunghi) è notevolmente inferiore al potenziale di pitting l'insorgenza della vaiolatura è molto improbabile.

- l'acciaio inox 18Cr-10Ni-3Mo ha potenziali di pitting nell'ordine di 0.24V vs SCE; considerando che dopo 480 ore il potenziale all'abbandono è circa 0.26V vs SCE, la rottura del film per pitting su questa lega in soluzione aerata 0.17M di Cl è probabile nei tempi lunghi.

Dopo Hoar, le numerose ricerche condotte sulle tre classi di materiali impiantabili non hanno sostanzialmente mutato il quadro sopra descritto, anche dopo l'emanazione

quelli relativi alla lega equiatomica a memoria di forma NiTi, che si è conquistata negli anni una fetta di mercato (per esempio, per la fabbricazione di stent vascolari); i valori di E_{pit} determinati con la tecnica dello scratch sono mostrati in un diagramma simile al precedente (Fig. 1b). Il quadro fenomenologico non viene stravolto a parte il

caso della lega NiTi, ma il test dello scratch ha dimostrato che per questo materiale la capacità di ricatizzarsi del film di passività una volta danneggiato è inferiore a quello ottimale proprio delle leghe di titanio, per cui il suo impiego può essere considerato sicuro solo fino il film passivo è integro.

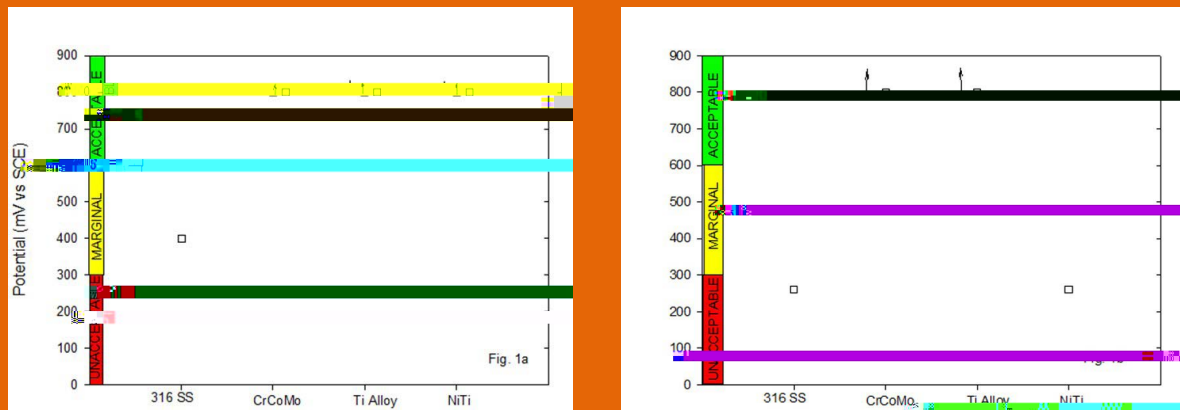


Fig.1 - Potenziali di pitting in SBF a 38°C di biomateriali: a) Test potenziodinamico, b) Test potenziostatico di scratch / Pitting potential in SBF at 38°C of biomaterials: a) potentiodynamic test, b) potentiostatic scratch test.

PIPING, MORALI INFANILE E TEMPO DI INNESCO

L'autore ingegnere dopo aver sperimentato l'applicazione degli automi cellulari [9] e delle matrici di Markov [10] che consentono di rappresentare comparativamente il comportamento degli acciai inossidabili e di altre leghe attivo-passive per quanto riguarda la suscettibilità al pitting, ma che sono approcci che non danno né una risposta né un'interpretazione di una peculiare caratteristica dell'attacco per pitting, ossia di essere un fenomeno rientrante nella categoria degli eventi sofferenti di mortalità infantile,

ha affrontato la problematica in termini di affidabilità. Infatti, il fenomeno del pitting è rappresentato dalla prima parte della curva a vasca da bagno, tipica dell'andamento dei guasti, per cui se viene superato un tempo di incubazione e se il pitting non si è innescato entro quel periodo non si innesca più a patto che non cambino le condizioni operative. E, viceversa, se il tempo di esposizione è inferiore al tempo di innesco, il pitting non si manifesta. Un andamento dei tempi di innesco di diversi acciai inossidabili in acqua di mare è qui riportato.

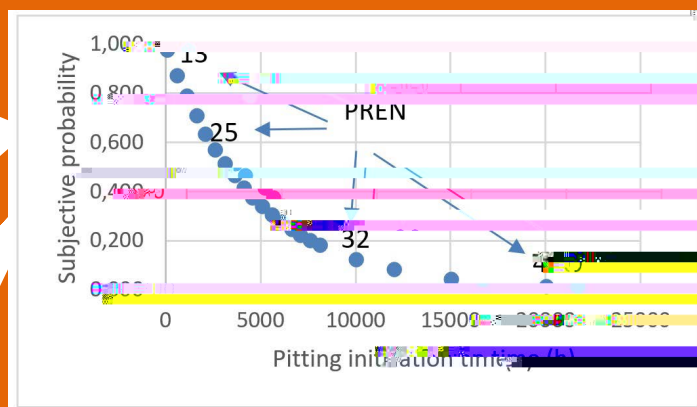


Fig.2 - Andamento della probabilità di attacco per pitting in funzione del PREN (curva a vasca da bagno) / Trend of probability of pitting corrosion as function of PREN (bathtub curve).

dove la velocità di corrosione $i_{rate,MC}$ è espressa in mm/y; i_L densità di corrente del processo catodico (A/m²), che in genere è la corrente limite di diffusione dell'ossigeno, il lavoro motore Δ (V) e la resistività dell'elettrolita (ρ m) il cui intervallo di validità è 1 – 1000 (m). In generale, il lavoro motore associato alla riduzione di ossigeno è circa 0,5 V, mentre la corrente limite di diffusione dell'ossigeno in mA/m² è circa 10 volte il contenuto di ossigeno in ppm.

ALC. NI CONFRONTO

Il ricercatore e l'ingegnere si sono chiesti se i dati sperimentali e i valori forniti dai modelli erano confrontabili o compatibili. Si è fatto ricorso a una pubblicazione del gruppo RSV [3] in cui si erano studiati gli acciai ferritici ELI (Extra Low Interstitial) anche per possibili potenziali impieghi come materiali d'impianto. La tabella I riporta

i risultati ottenuti a 40°C (temperatura del corpo umano massima) e a 100°C per ulteriore investigazione. Ebbene, il confronto appare incoraggiante se si considerano i dati a 100°C, viceversa a 40°C i risultati dello "scratch test" mostrano valori poco credibili poiché il potenziale di pitting sembra ricalcare lo sviluppo di ossigeno. D'altra parte, se davvero quegli acciai mostrassero dei valori dei potenziali di rottura così nobili non dovrebbero presentare problemi nel corpo umano. Forse qualcosa è sfuggito durante la fase sperimentale, ma resta il fatto che il confronto è buono se non ottimo almeno alle temperature superiori a 60°C: per l'autore ingegnere, questo risultato conferma l'applicabilità dei modelli e la sua estensione a tutte le condizioni, mentre l'autore ricercatore dimostra maggiore pragmatico scetticismo.

Tab.1 - Determinazione del potenziale pitting in acqua di mare artificiale di acciai ferritici ELI a 40° e 100°C. Confronto fra i valori determinati rispettivamente con test di tipo potenziodinamico o potenziostatico di scratch e i valori calcolati con l'algoritmo proposto / determination of the pitting potential in artificial seawater of ELI ferritic steels at 40° and 100° C. Comparison between the values determined respectively with potentiodynamic or potentiostatic scratch tests and values calculated with the proposed algorithm.

	Composizione Acciai ELI					PREN	PIN	Epit V (SHE)			
	C	M	N	M	S			T = 40°C		T = 100°C	
								Calc	Scratch	Calc	Scratch
ELI 1	19,5	2,3	0,012	0,17	0,013	27,3	26,0	0,332	0,625	0,279	0,290
ELI 2	21,3	2,9	0,0073	0,5	0,008	31,0	30,1	0,491	0,805	0,412	0,325
ELI 3	26,1	1,02	0,0095	0,01	0,01	29,6	28,6	0,433	0,820	0,363	0,290
ELI 4	24,4	2,95	0,0058		0,0017	34,2	34,1	0,640	1,200	0,537	0,380
ELI 5	26,1	3,5	0,0044		0,0017	37,7	37,6	0,773		0,649	0,480
ELI 6	28,3	2,37	0,014	0,22	0,007	36,3	35,6	0,700		0,587	0,400
ELI-ITM 37	21,7	2,82	0,009		0,007	31,2	30,5	0,503	0,860	0,422	0,375
ELI-ITM 38	22,3	2,8	0,009		0,007	31,7	31,0	0,523	0,990	0,439	0,330
ELI-ITM 39	24,5	3,45	0,013		0,007	36,1	35,4	0,691	1,200	0,580	0,435
ELI-ITM 40	24,4	3,3	0,013		0,007	35,5	34,8	0,667	1,200	0,560	0,390
ELI-ITM 41	24,9	3,72	0,08		0,007	37,3	36,6	0,737		0,618	0,505
ELI-ITM 42	26	3,99	0,012		0,0022	39,4	39,1	0,834		0,700	0,605
ELI-CSMA	25,1	3	0,012	0,08	0,014	35,3	33,9	0,632	1,200	0,531	0,370
ELI-CSM B	28,1	3,9	0,02		0,007	37,3	36,6	0,737		0,618	0,505

CONCLUSIONI

I due veterani corrosionisti si sono trovati d'accordo su vari aspetti del problema della pitting corrosion dei materiali attivo-passivi, sebbene permangano leggere sfumature nella lettura e nella interpretazione dei dati. In sintesi:

- dal punto di vista sperimentale, alla luce di circa 60 anni di ricerca da parte degli addetti più autorevoli, appare evidente che non esistono alternative alle metodologie adottate, quali le potenziodinamiche eseguite a norma e lo scratch potenziostatico.
- in merito allo scratch test, è opinione dei due autori come sia stato frettolosamente dismesso per ragioni meramente pratiche non considerando, invece, che si basa su robustissimi principi teorici, consentendo, inoltre, un confronto omogeneo fra i materiali

- gli algoritmi recentemente proposti mostrano di interpretare il fenomeno del pitting dal punto di vista applicativo, per esempio nel prevedere il tempo di innesco che ha un fortissimo impatto pratico nell'utilizzo intermittente dei materiali, come nei processi a batch
- infine, appare chiaro ai due autori come molte esperienze di laboratorio non abbiano trovato un'adeguata eco negli aspetti ingegneristico-applicativi.

RINGRAZIAMENTI

Questa memoria è nata spontaneamente per ricordare i nostri maestri Dany Sinigaglia, Bruno Vicentini e Pietro Pedefferri.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] P.Pedefferri, Corrosion science and engineering, Springer, Engineering Materials, 2018 (ISBN 978-3-319-97624-2).
- [2] L.Lazzari, Engineering Tools for Corrosion. Design and Diagnosis, EFC 68, WoodHead Publishing, 2017, (ISBN 978-0-08-102424-9).
- [3] D.Sinigaglia, B.Vicentini, G.Taccani, G.Salvago, G.Dallaspezia, J.Electrochem. Soc., 5 (1983) 991-997.
- [4] P.J.Semino, P.Pedefferri, G.T.Burstein, T.Hoar. Corrosion Science, 19 (1979) 1069-1078.
- [5] ASTM Std F2129 – 2006, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, Book of Standards, Vol. 13.01.
- [6] T.Hoar, D.Mears, U.R.Evans, Proc. R. Soc A, 294 (1966) 486-510.
- [7] S.N.Rosenbloom, R.A.Corbett, Assessment of ASTM F 2129 electrochemical testing of small medical implants - lessons learned. Corrosion2007 Conference, paper 0764, Nace International, TX, 2007.
- [8] G.Rondelli, B.Vicentini, Biomaterials, 20 (1999) 785-792; G.Rondelli, Biomaterials, 17 (1996) 2004-2008.
- [9] G.Contreras, S.Goidanich, S.Maggi, C.Piccardi, M.V.Diamanti, M.P.Pedefferri, L.Lazzari, Corros. Rev., 29 (2011) 241-245.
- [10] S.Ravasio, L.Lazzari, M.Ormelese, M.P. Pedefferri, Modello a matrici di Markov per la previsione dell'innesco del pitting di acciai inossidabili, Giornate Nazionali di Corrosione e Protezione, VIII edizione, Udine, 24-26 giugno 2009.

In the period of the covid-19 pandemic, two veteran corrosionists met to recall their respective personal experiences, each for his field of expertise, respectively to laboratory experimentation and to the choice of materials in the design of active-passive materials susceptible to corrosion, in particular pitting corrosion of stainless steels. On the one hand it is remembered how one of the authors arrived at the proposal of algorithms for the estimation of the influence parameters of the corrosion form (critical concentration of chlorides, pitting potential, initiation time and propagation rate) on the other hand it is described the reconstruction of case histories by the second author underlining the importance of experimentation.

KEYWORDS: PITTING CORROSION, PITTING POTENTIAL, PITTING INITIATION TIME, SCRATCH TEST