

Influenza dei trattamenti termici e della disinfezione con sanificanti chimici su resistenza alla corrosione e alimentarietà di acciai inossidabili martensitici

R. Giovanardi, M. Bononi, G. Parigi, R. Tulli

Lo scopo del presente lavoro è di valutare come l'applicazione di trattamenti termici di tempra e rinvenimento influiscano sulla resistenza a corrosione ed alimentarietà di tre diversi acciai inossidabili martensitici: AISI420B, AISI440C e BÖHLER M340. A tale scopo sono stati realizzati provini sottoposti a tre diversi trattamenti termici e caratterizzati mediante prove di corrosione accelerata, test di cessione (secondo D.M. 21/03/1973) e prove di microdurezza superficiale HV1. I risultati ottenuti hanno permesso di confermare che per tutti e tre gli acciai testati la tempra seguita da rinvenimento a bassa temperatura garantisce il rispetto dei limiti previsti dal D.M. in termini di cessione, consentendo di ottenere un ottimo compromesso fra proprietà meccaniche e resistenza a corrosione. L'acciaio M340 emerge tuttavia come il migliore dal punto di vista di resistenza a corrosione e cessione.

PAROLE CHIAVE: TRATTAMENTI TERMICI, ACCIAI INOSSIDABILI, ALIMENTARIETÀ.

INTRODUZIONE

Gli acciai inossidabili martensitici sono comunemente impiegati per applicazioni in campo alimentare dove sono richieste simultaneamente buona resistenza a corrosione ed estrema durezza superficiale. E' tuttavia ben noto che i processi di tempra e rinvenimento possono influenzare drasticamente le proprietà di resistenza a corrosione di tali acciai (precipitazione carburi di cromo e sensibilizzazione [1-2]) e che l'alimentarietà di tali acciai, dopo trattamento termico, deve essere certificata (in Italia) eseguendo test di cessione ben precisi descritti nel D.M. del 21/03/1973 (e successivi aggiornamenti) [3-5]. Infine tali acciai, in esercizio, sono frequentemente trattati con sanificanti chimici al fine di mantenere una corretta pulizia ed igienicità superficiale [6-7]; questi sanificanti sono solitamente sostanze fortemente ossidanti che, oltre alla desiderata azione battericida, possono interferire con i processi di corrosione dell'acciaio inossidabile (sia rinforzandone il film di passivazione, sia promuovendo fenomeni di attacco localizzato).

R. Giovanardi, M. Bononi

Università di Modena e Reggio Emilia, Dipartimento di Ingegneria 'Enzo Ferrari', Via Vivarelli 10, 41125 Modena

G. Parigi, R. Tulli

STAV spa, Via della Lora 18/I-N, 50031 Barberino del Mugello (FI)

PARTE SPERIMENTALE

I materiali impiegati nel presente lavoro sono tre diversi acciai inossidabili martensitici, AISI420B, AISI440C e BÖHLER M340,

le cui composizioni (ottenute mediante spettrometro ad emissione) sono riportate in Tabella 1.

Tab. 1 - Composizione degli acciai inossidabili oggetto di studio / Chemical composition of the studied stainless steels

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
AISI 420B	0.26-0.33	0.32	0.44	12.58-12.70	0.03	< 0.10	< 0.10
AISI 440C	0.93-0.94	0.57	0.64	16.50-16.64	0.05	< 0.10	< 0.10
M340	0.48-0.52	0.30-0.33	0.52-0.55	16.91-17.07	0.85-0.88	0.23	0.13

I campioni (dischetti di 40mm di diametro e 5mm di spessore e bottoni di 10mm di diametro e 5mm di spessore) sono stati sottoposti ai seguenti trattamenti: i) tempra (denominato TT1), applicata mediante tre fasi di salita e 3 fasi di stasi (650°C-850°C-1010°C), per una durata complessiva di 6 ore e 30 minuti (a partire dalla seconda salita, è presente il vuoto, 10⁻² mbar, in camera); ii) tempra seguita da rinvenimento a 280°C per 4 ore e 40 minuti (denominato TT2); iii) tempra seguita

da rinvenimento a 510°C per 5 ore e 20 minuti (denominato TT3). Lo stato di fornitura dei materiali è stato denominato W. In Figura 1 riportate le numerosità dei provini realizzate per ciascuna combinazione di acciaio e trattamento (alcuni trattamenti non sono stati previsti per tutti gli acciai). La diversa dimensione e numerosità dei provini è legata alle prove di caratterizzazione eseguite, di seguito descritte.

	Dischetto				Bottone			
	TT1	TT2	TT3	W	TT1	TT2	TT3	W
Böhler M340	4	4	4	4	6	6	6	6
AISI 420B	4	4		4	6	6		6
AISI 440C	4			4	6			6

Fig. 1 - Numerosità dei provini realizzati per ciascuna combinazione di trattamento termico ed acciaio / Number of sample realized for each combination of heat treatment and steel

I campioni ottenuti sono stati sottoposti alle seguenti caratterizzazioni:

1. Osservazione delle sezioni (esposte e lucidate mediante opportuna preparativa metallografica) al microscopio ottico;
2. Misure di durezza superficiale (previa lucidatura delle superfici mediante opportuna preparativa metallografica), mediante durometro per prove di microdurezza Vickers, applicando un carico di 1.000 Kgf;
3. Prove di polarizzazione potenziodinamica per valutare la resistenza a corrosione in due diversi ambienti: soluzione NaCl al 3.5%^{m/m} e soluzione di H₂SO₄ 0.5M; è stata esposta un'area superficiale di campione pari ad 1cm² ed applicata una polarizzazione dal potenziale di corrosione del campione (E_c) fino al potenziale (E_r - 0.4)V e successivamente una polarizzazione anodica dal valore raggiunto precedentemente, (E_r - 0.4)V, fino al valore (E_r + 1.6)V (secondo quanto specificato da norma ASTM G5); le velocità di scansione applicate sono di 0.0004 V/s.
4. Prove di polarizzazione potenziodinamica (identica alla precedente) dopo immersione dei campioni per 1 ora in due diversi sanificanti di comune impiego industriale: a) soluzione di acido peracetico allo 0.15% m/m; b) soluzione di

acqua ossigenata al 3.5%^{m/m}.

5. Prove di cessione secondo D.M. 21/03/1973 [3-5]; per tali prove sono stati impiegati i campioni a bottone di Fig. 1, utilizzando soluzione di acido acetico al 3%^{v/v} come simulante. In particolare 3 campioni sono stati sottoposti a prova di cessione a breve termine (tre successive bolliture, di 30 minuti ciascuna, dei provini immersi in 200mL di soluzione simulante, rinnovando la soluzione dopo ogni bollitura e raccogliendo l'ultimo liquido per le analisi) e 3 campioni a prova di cessione a lungo termine (mantenendo i provini in immersione in 50 mL di soluzione simulante per 10 giorni a 40°C, ed analizzando la soluzione al termine della prova). I liquidi ottenuti al termine dei test sono stati analizzati mediante spettrofotometria ICP-MS per ottenere la concentrazione di cromo, nichel e manganese. Da queste concentrazioni sono state ricavate le migrazioni specifiche dei tre elementi (esprese in mg/dm², considerando la superficie dei provini a bottone), convertite in seguito in migrazioni specifiche in mg/Kg (o ppm) moltiplicando per 6 i valori precedenti², in accordo con quanto riportato in [3]. I risultati sono confrontati con quelli ottenuti su una soluzione contenente i reagenti impiegati (soluzione al 3% di acido acetico in acqua bidistillata), siglata 'white'.

*secondo il DM 21/03/1973 [3] quando la prova di cessione è effettuata su un provino in assenza dell'oggetto finito, come nel nostro caso, la conversione dell'espressione da mg/dm² in mg/kg può essere ottenuta moltiplicando per 6 il valore espresso in mg/dm² (si considera cioè un caso estremamente sfavorevole dove la forma dell'oggetto finale ha un rapporto area/massa molto superiore, sei volte, di quello del provino impiegato).

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Figura 2 sono riportati i valori di microdurezza HV1 ottenuti per i diversi stati degli acciai testati. Allo stato di fornitura la durezza misurata per i tre acciai è di circa 250 Vickers. Dopo il trattamento di tempra (TT1) il materiale più duro risulta essere l'AISI 440C; questa eccezionale durezza deriva dalla elevata quantità di carbonio presente in lega (1.0%), che permette la formazione di una dura matrice martensitica, oltre che alla presenza di una grande concentrazione di carburi primari (ricontrati anche durante l'analisi metallografica). L'AISI 420B ha il minor contenuto di carbonio, di cromo e di alliganti, quindi, in modo opposto all'AISI 440C, risulta il materiale meno duro a seguito di tempra. I trattamenti di rinvenimento a bassa temperatura (TT2), hanno avuto effetti diversi sull'M340 e

sull'AISI 420B. Nel primo caso assistiamo ad un decremento della durezza (-32 HV) senza aumento della densità di carburi (modifica martensite), mentre nel secondo si nota un lieve incremento (circa 18HV) dovuto probabilmente alla maggior presenza di carburi di grandi dimensioni nella microstruttura. Si presuppone che la lunga permanenza a 280 °C sia stata sufficiente a garantire un accrescimento dei carburi già presenti, con conseguente incremento della durezza. Il trattamento di rinvenimento ad alta temperatura (TT3), eseguito solamente sul BÖHLER M340, ha avuto l'effetto di incrementarne nuovamente la durezza; nella microstruttura si osserva un incremento del numero di carburi, dovuto alla precipitazione di carburi secondari (composti con gli elementi presenti in lega) nella matrice martensitica.

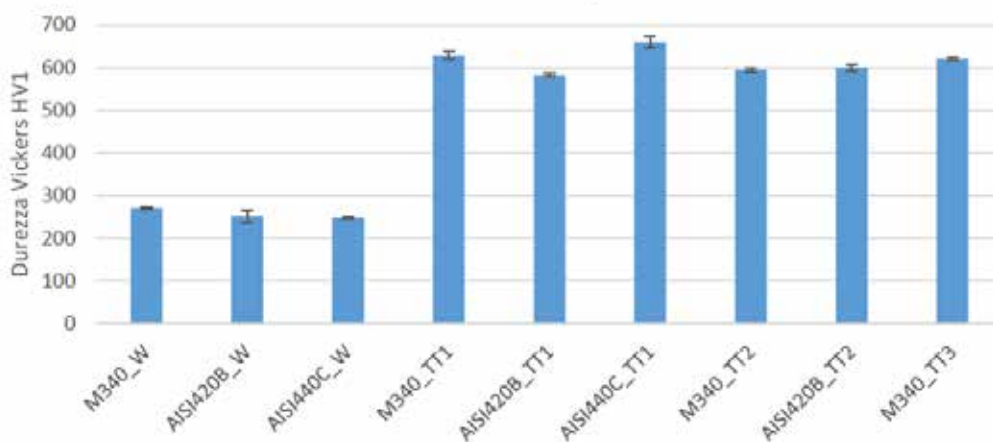


Fig. 2 - Microdurezza HV1 superficiale ottenuta per i diversi trattamenti applicati agli acciai inossidabili studiati / HV1 surface microhardness obtained for the treatments applied to the studied stainless steels

I risultati delle prove di polarizzazione, riportati sinteticamente in Tabella 2, mostrano che l'acciaio M340 ha il range di passività più grande in H₂SO₄ (derivante soprattutto da un potenziale di passivazione E_p più basso, quindi da una ridotta dimensione del picco di attivazione) e un potenziale di pitting E_{pit} in NaCl generalmente elevato tra i materiali analizzati, con l'importante eccezione dello stato TT3. In questo caso la resistenza alla corrosione si riduce notevolmente (E_p maggiore ed E_{pit} inferiore) perché si formano carburi di cromo di elevate dimensioni e carburi secondari nella matrice martensitica rinvenuta. L'AISI 420B, nonostante abbia il minor contenuto di cromo (12,70%),

ha una buona resistenza alla corrosione, che non viene influenzata fortemente dai cicli termici effettuati (per questo materiale non è stato applicato il ciclo TT3). Questo acciaio rappresenta perciò una valida alternativa all'M340 perché, nello stato temprato e rinvenuto a bassa temperatura (TT2), unisce buone proprietà meccaniche e buona resistenza alla corrosione a fronte di un costo al kg nettamente inferiore. L'AISI 440C, dato il suo elevato contenuto di carbonio, ha la tendenza a formare numerosi carburi anche di grandi dimensioni; per questo motivo la resistenza alla corrosione di questo acciaio è la peggiore tra quelli studiati (in entrambi gli ambienti).

Tab. 2 - Risultati ottenuti dalle prove di polarizzazione / Results obtained from polarization curves

	NaCl		H ₂ SO ₄			
	E _{pit} / mV	I _p / Acm ⁻²	E _{corr} / mV	E _p / mV	E _r / mV	I _{cr} / Acm ⁻²
M340 W	-61	9.67 x 10 ⁻⁷	-444	-332	962	7.76 x 10 ⁻³
M340 TT1	-101	8.97 x 10 ⁻⁷	-426	-366	943	2.66 x 10 ⁻³
M340 TT2	99	4.58 x 10 ⁻⁷	-422	-362	943	3.14 x 10 ⁻³
M340 TT3	-332	3.74 x 10 ⁻⁶	-424	14	935	1.66 x 10 ⁻²
AISI420B W	39	6.64 x 10 ⁻⁷	-446	-344	979	8.18 x 10 ⁻³
AISI420B TT1	-31	4.35 x 10 ⁻⁷	-456	-300	981	1.26 x 10 ⁻²
AISI420B TT2	8	4.41 x 10 ⁻⁷	-455	-281	961	1.61 x 10 ⁻²
AISI440C_W	-371	2.70 x 10 ⁻⁶	-410	82	980	3.65 x 10 ⁻²
AISI440C TT1	-229	1.04 x 10 ⁻⁶	-411	-288	943	1.13 x 10 ⁻²

I risultati dei test di cessione sono molto positivi. Nelle prove a breve termine, vedi Figura 3, tutti gli stati hanno rispettato il

limite di rilascio ionico specifico per il Cr, il Ni ed il Mn imposto dalla normativa (linea rossa in figura).

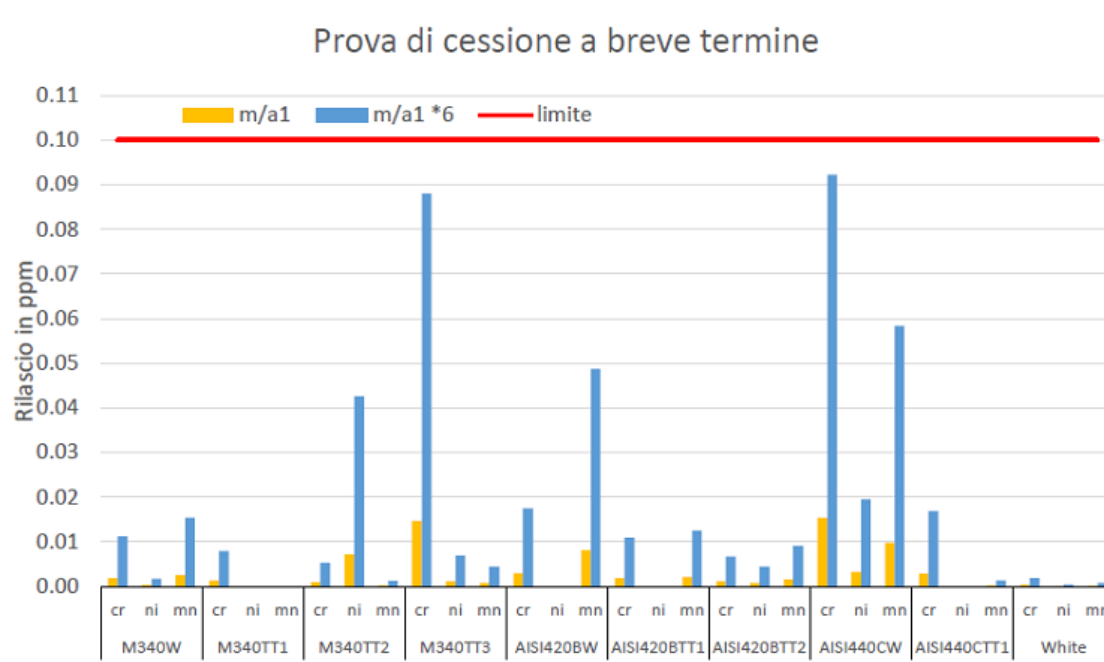


Fig. 3 - Risultati ottenuti dalle prove di cessione a breve termine / Results obtained from short-term leach tests

Gli stati peggiori risultano M340_TT3 e AISI440C_W, mentre gli stati temprati e rinvenuti a bassa temperatura forniscono le migrazioni minori, confermando i risultati ottenuti nelle prove di polarizzazione.

Le prove a lungo termine, Figura 4, sono risultate molto più gravose rispetto alle precedenti; solo per 4 stati le migrazio-

ni (senza considerare il fattore di forma) rispettano il limite di 0.1 ppm (linea rossa in figura), mentre per gli stati M340_W e M340_TT2 il limite imposto dal DM è rispettato anche considerando il fattore di forma (colonne azzurre). L'acciaio M340 si conferma il migliore per applicazioni alimentari, seguito dall'AISI 420B.

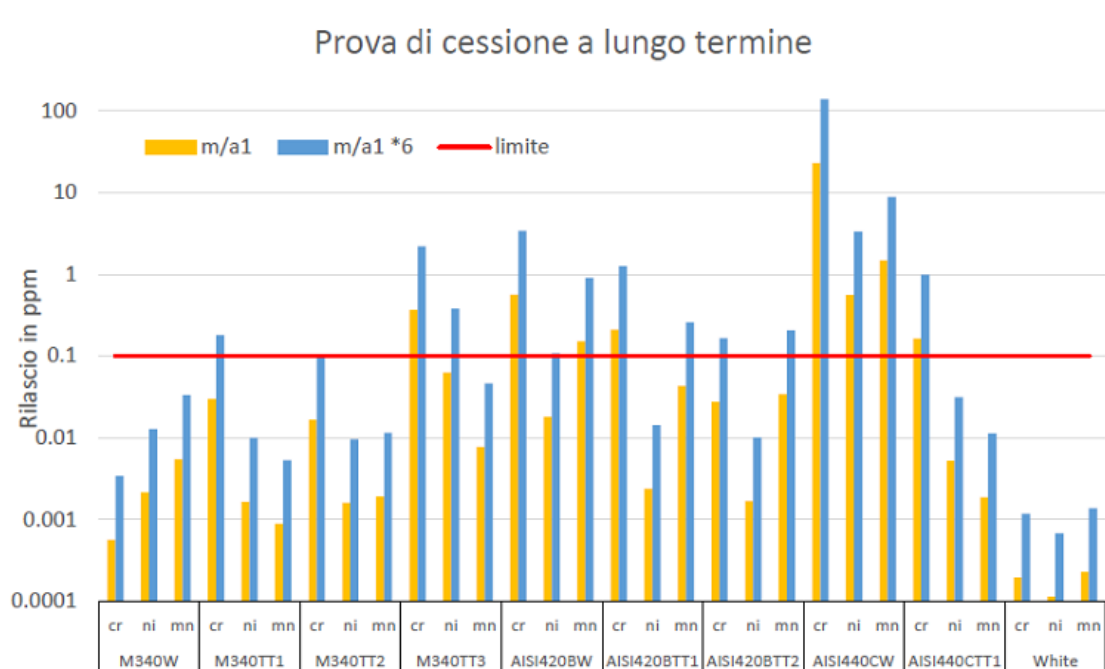


Fig. 4 - Risultati ottenuti dalle prove di cessione a lungo termine / Results obtained from long-term leach tests

Dalle prove di corrosione ripetute dopo applicazione dei significanti è emerso che essi hanno un effetto diverso (leggero peggioramento o miglioramento della resistenza a corrosione) a seconda dello stato iniziale (combinazione materiale e trattamento termico); è stato pertanto possibile individuare il miglior

sanificante per ogni stato analizzato. In generale è comunque possibile affermare che l'acido peracetico è emerso come il miglior prodotto per garantire il mantenimento (o al peggio un lieve decremento) della resistenza a pitting di tutti gli acciai testati (nei diversi stati).

CONCLUSIONI

Il presente studio ha permesso di approfondire la conoscenza del comportamento a corrosione di tre acciai inossidabili martensitici (BÖHLER M340, AISI 420B e AISI 440C) a seguito di diversi trattamenti termici. I risultati ottenuti hanno permesso di confermare che per M340 ed AISI 420B la tempra seguita da rinvenimento a bassa temperatura (280°C per 4 ore e 40 minuti) garantisce il rispetto dei limiti previsti dal D.M. in termini di cessione, consentendo di ottenere un ottimo compro-

messo fra proprietà meccaniche e resistenza a corrosione. Per ogni stato analizzato è stato inoltre individuato il sanificante più adatto per non compromettere ulteriormente la resistenza a corrosione del materiale (nella maggior parte dei casi esso è risultato essere una soluzione di acido peracetico). Infine è stato possibile identificare l'acciaio M340 come il migliore, fra quelli analizzati, dal punto di vista di resistenza a corrosione e alimentari, anche a seguito dei diversi trattamenti applicati.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Dalmau, C. Richard, and A. Igual – Muñoz, "Degradation mechanisms in martensitic stainless steels: Wear, corrosion and tribocorrosion appraisal," *Tribol. Int.*, vol. 121, pp. 167–179 (2018)
- [2] W.F. Smith, J. Hashemi, *Scienza e tecnologia dei materiali*, McGraw-Hill Education, 4° edizione (2010)
- [3] Ministro della Sanità, "Decreto Ministeriale del 21/03/1973 Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale." *Gazz. Uff. Suppl. Ordin.* vol. 104 (1973)
- [4] Ministro della Salute, "DECRETO 11 novembre 2013, n. 140. Regolamento recante aggiornamento del decreto ministeriale 21 marzo 1973, concernente la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire a contatto con le sostanze alimentari o con sostanze," vol. 294, pp. 16–21 (2013)
- [5] Ministro della Salute, "DECRETO 6 agosto 2015, n. 195 Regolamento recante aggiornamento limitatamente acciai agli inossidabili al decreto del Ministro della sanità 21 marzo 1973, recante: "Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire a contatto." *Gazz. Uff.*, vol. 288, p. 3 (2015)
- [6] B. S. Maluckov, "Corrosion of Steels Induced by Microorganism," *Assoc. Metall. Eng. Serbia*, pp. 223–231 (2012)
- [7] L. Boulané-Petermann, "Processes of bioadhesion on stainless steel surfaces and cleanability: A review with special reference to the food industry," *Biofouling*, vol. 10, no. 4, pp. 275–300 (1996)

Influence of heat treatments and disinfection treatments on corrosion resistance and food-grade of martensitic stainless steels

The aim of this work is to evaluate how the application of heat treatments (quenching and tempering) affect the corrosion resistance and food-grade of three different martensitic stainless steels: AISI420B, AISI440C and BÖHLER M340. For each steel three different heat treatments were applied and the samples obtained were characterized by accelerated corrosion tests, leach tests (according to DM 21/03/1973) and HV1 surface microhardness tests. The results obtained confirm that, for all the steels tested, the quenching followed by tempering at low temperature treatment guarantees compliance with the limits set by the DM in terms of leaching, allowing to obtain an excellent compromise between mechanical properties and corrosion resistance. However, M340 steel results as the best in terms of corrosion resistance and food-grade.

KEYWORDS: HEAT TREATMENTS, STAINLESS STEELS, FOOD-GRADE.