



Corso di dottorato di ricerca in scienze dell'ingegneria energetica e ambientale

con borsa finanziata da Electrolux Professional

Ciclo XXX

Titolo della tesi

“Approccio strutturato alla failure analysis”

Dottorando: Andrea Gagliardi Supervisore: Francesco Andreatta

Supervisore aziendale: Michele Simonato

Anno 2018

Sommario

1	Introduzione	1
1.1	Scopo	1
1.2	Approccio	2
1.3	Struttura della tesi	2
2	La Failure analysis: stato dell'arte e realtà aziendale	5
2.1	Stato dell'arte sulla failure analysis	6
2.2	Failure analysis in contesto aziendale	11
2.3	Bibliografia	13
3	Implementazione dell'approccio	19
3.1	Introduzione	20
3.2	Approccio sviluppato	20
3.3	Procedura per la gestione dell'anamnesi	22
3.4	Database per la compatibilità chimica	24
3.4.1	Introduzione	24
3.4.2	Identificazione specifiche	25
3.4.3	Implementazione	27
3.5	Aspetti critici dell'analisi preliminare	37
3.6	Bibliografia	38
4	Utilizzo dell'approccio: casi studio	39
4.1	Scambiatore di calore a piastre	40
4.1.1	Introduzione	40
4.1.2	Anamnesi	40
4.1.3	Ispezione visiva	42
4.1.4	Pianificazione sperimentale	44
4.1.5	Risultati e discussione	45
4.1.6	Cause di cedimento dello scambiatore a piastre	54
4.2	Piastre di cottura in alluminio rivestito in Teflon	55

4.2.1	Introduzione	55
4.2.2	Anamnesi.....	55
4.2.3	Ispezione visiva.....	56
4.2.4	Pianificazione sperimentale	58
4.2.5	Risultati e discussione.....	58
4.2.6	Cause della perdita delle proprietà di anti-aderenza della superficie di cottura.....	68
4.3	Bibliografia.....	70
5	Estensione del campo d'utilizzo della procedura di failure analysis...	73
5.1	Approccio all'estensione del campo di utilizzo della procedura di failure analysis.....	74
5.2	Studio del comportamento a corrosione degli acciai AISI 204Cu e AISI 304	75
5.2.1	Introduzione	75
5.2.2	Procedure sperimentali.....	76
5.2.3	Risultati e discussione.....	79
5.2.4	Comportamento elettrochimico degli acciai AISI 304 e AISI 204 Cu in diverse tipologie di ambiente	90
5.3	Studio del meccanismo di degrado del rivestimento a base di Teflon in piastre di cottura	92
5.3.1	Introduzione	92
5.3.2	Materiali e metodi	93
5.3.3	Proprietà del rivestimento non invecchiato.....	95
5.3.4	Proprietà del rivestimento invecchiato.....	99
5.3.5	Scratch test	104
5.3.6	Prove di cottura a contatto con cibo.....	109
5.3.7	Meccanismo di degrado di rivestimenti compositi a base teflon	114
5.4	Conclusioni.....	115
5.5	Bibliografia.....	117

6	Conclusioni.....	121
---	------------------	-----

1. Introduzione

1.1. Scopo

Questo lavoro di dottorato industriale si è svolto in parte all'interno del gruppo di Scienza e Tecnologia dei Materiali del Dipartimento Politecnico di Ingegneria e Architettura dell'Università di Udine ed in parte presso The Research Hub by Electrolux Professional. Quest'ultimo ente ha la funzione di fare da interfaccia tra l'azienda e le università e più in generale con il mondo della ricerca. A sua volta questo ente è inserito all'interno del reparto di Innovation & Technology (I&T). Questa è la parte del dipartimento di ricerca e sviluppo preposta all'ideazione e all'introduzione di soluzioni innovative. L'I&T è suddiviso per aree di competenza. In particolare il gruppo Materials & Chemicals, in cui si è operato, si occupa di tutte le tematiche legate alla scienza ed ingegneria dei materiali e chimica. In quest'ultimo gruppo è stata svolta la prima parte del dottorato al fine di valutare le necessità aziendali sui cui poi basare il lavoro. Sono emerse richieste di consulenza per aspetti riguardanti la selezione dei materiali. In particolare sono state numerose le richieste di effettuare una selezione preliminare dei materiali in funzione degli ambienti di utilizzo. Con selezione preliminare si intende la valutazione delle possibili performance di durabilità di un gruppo di materiali che successivamente sarebbero stati valutati tramite test di vita accelerati. L'obiettivo di questa selezione preliminare è quello di scartare i materiali che fin da subito avrebbero avuto poche probabilità di sopravvivere alla fase successiva di test. Ma il maggior numero di richieste ha riguardato studi relativi a componenti o macchine la cui funzionalità è andata perduta in modi od in tempistiche inattese. I campioni sottoposti solitamente hanno lavorato presso delle installazioni ubicate presso dei clienti, o sono stati impiegati per dei life-test. Questi ultimi non sono altro che dei test accelerati volti alla valutazione della vita utile del componente, parte funzionale o prodotto. Queste attività, che d'ora in poi saranno chiamate failure analysis, sono risultate essere già trattate all'interno dell'azienda. Un fattore che è però emerso è stata la mancanza di una linea guida per trattare questo tipo di studi. Infatti svariati enti hanno fatto richiesta di supporto per questo tipo di attività.

Secondo fattore rilevante è risultato essere la mancanza di un approccio univoco e strutturato alle failure analysis. È quindi risultata evidente la possibilità di lavorare in questo ambito al fine di sviluppare un approccio strutturato che potesse portare a gestire in modo opportuno questo tipo di studi. Quindi, in sintesi, l'obiettivo di questo lavoro è l'introduzione di un approccio strutturato agli studi di failure analysis che si adatti alle necessità dell'azienda. Conseguentemente si è utilizzato l'approccio al fine di risolvere i casi reali aziendali evidenziando anche la possibilità di espanderne l'applicazione a successivi studi per lo sviluppo di soluzioni innovative. Inoltre si è

cercato di automatizzare le valutazioni di compatibilità chimica per mezzo di un database che è stato anche inserito all'interno della procedura di failure analysis.

1.2. Approccio

Una volta definiti gli obiettivi del lavoro si è provveduto alla realizzazione del progetto. Si è quindi partiti valutando lo stato dell'arte riguardante la failure analysis. Ciò si è effettuato tramite un'analisi di letteratura. Unitamente si è cercato di individuare i vincoli che è necessario rispettare per poter effettuare studi di failure analysis in contesto aziendale. In questo modo si è ottenuta una visione globale di come effettuare uno studio di failure analysis a regola d'arte, e le necessità aziendali essenzialmente legate a tempi, costi e soddisfazione del cliente. Si è quindi passati allo sviluppo dell'approccio. Ciò non è altro che un modello in cinque fasi (anamnesi, ispezione visiva, pianificazione sperimentale, caratterizzazione di laboratorio e conclusioni) che porta all'individuazione delle cause del cedimento e alla sua risoluzione. Nella fase successiva si è implementato l'approccio. Per fare ciò si è introdotta una procedura per la gestione dell'anamnesi al fine di guidare l'operatore e cercare di evitare che la soggettività abbia un'influenza troppo marcata. Inoltre è stato introdotto un database per la valutazione della compatibilità chimica. Questo ha lo scopo di dare indicazioni sulla possibile influenza dell'ambiente sul degrado del campione oggetto dello studio. Di conseguenza l'ausilio di questo database aiuta la formulazione di ipotesi sui meccanismi di fallimento. Per tener conto delle necessità aziendali in termini di tempo e costo, si sono introdotti tre livelli di approfondimento andando a ridurre il grado di dettaglio dello studio nei casi in cui si decida di applicare i livelli più bassi. Ovviamente ciò introduce un certo grado di incertezza. Conseguentemente per validare la bontà di quanto sviluppato si è utilizzato l'approccio in alcuni casi studio. In questo lavoro di saranno riportati due esempi riguardanti componenti facenti parte di prodotti di Electrolux Professional. A margine di questi studi è emerso come i risultati possono, e spesso devono, essere utilizzati per successive fasi di sviluppo di soluzioni che portino a superarne le problematiche evidenziate. Sono stati quindi riportati due casi esempio di estensione del campo d'utilizzo di questo approccio, legati ai casi studio precedentemente citati.

1.3. Struttura della tesi

Per quanto descritto nel paragrafo precedente si è deciso di seguire la struttura visibile in Figura 1.1. Ne consegue che nel prossimo capitolo verrà esposta l'analisi della letteratura e della realtà aziendale. Il capitolo successivo tratterà l'approccio sviluppato e in quello seguente l'effettiva implementazione. Sarà quindi suddivisa in due capitoli separati la trattazione dei casi studio e la loro successiva estensione. Ovviamente si concluderà andando a fare un bilancio di ciò che è stato ottenuto durante questo lavoro.



Figura 1.1 Struttura della presente tesi

2 La Failure analysis: stato dell'arte e realtà aziendale



2.1 Stato dell'arte sulla failure analysis

In questa sezione sarà discusso il tema dell'esecuzione di studi di failure analysis. Esso è quel processo metodologico in cui, a partire da un componente danneggiato durante l'uso, si ricercano le cause alla base del degrado. Tali cause permettono poi di intraprendere azioni volte al prevenire il ripetersi di tali processi. Il processo di failure analysis non è univocamente determinato, potendo essere condotto in molti modi differenti ed essendo molto spesso influenzato dell'esperienza e dalle competenze degli operatori, o dalla strumentazione a disposizione. In una prima fase si è quindi voluto fare il punto sullo stato dell'arte in materia di failure analysis, valutando le differenti metodologie adottate oggi. In primo luogo pare evidente come lo studio debba essere svolto con il fine di individuare le cause che hanno portato al cedimento del componente oggetto dello studio [1-2]. Su questo punto è evidente una concordanza della letteratura scientifica. Infatti nel lavoro di George F. Vander Voort [3] si evince che l'origine dei cedimenti può essere imputata a: carenze di design, lavorazione o fabbricazione, abuso o negligenza. Nel lavoro di Debbie Aliya et al. [4] si può intuire come, nonostante l'obbiettivo sia quello di individuare le cause del cedimento, il livello di comprensione del problema sia da tarare in base agli obiettivi di timing e di costo. Nel lavoro di Daniel P. Dennies [5] a partire dal fatto che è necessario individuare le cause scatenanti il cedimento vengono anche descritti gli strumenti necessari ad implementare le azioni correttive necessarie ad impedire che si ripresentino. Il lavoro di Aaron Tanzer et al. [6] mostra che per raggiungere l'obbiettivo di capire le cause dei cedimenti sia necessario analizzare i danni presenti nel campione. Nel lavoro di Iain Le May [7], viene dimostrato che l'analisi del materiale può essere un utile strumento per raggiungere l'obbiettivo delle failure analysis. Analogo è il lavoro di Charles R. Manning et al. [8] ma incentrato sull'analisi agli elementi finiti finalizzata alla caratterizzazione degli stati tensionali. Si può quindi affermare che durante questo tipo di studi non è sufficiente individuare il meccanismo che ha portato al cedimento, ma è necessario capire anche le cause che lo hanno innescato. Da ciò ne deriva che le informazioni necessarie a raggiungere lo scopo prefissato sono svariate. In prima istanza è necessario individuare le caratteristiche del componente, a partire dal materiale per arrivare al processo produttivo utilizzato. Di grande importanza è individuare le condizioni di lavoro del componente, quindi capire il tipo di sollecitazioni al quale è stato sottoposto, e l'ambiente di lavoro. È fuor di dubbio che non sempre è possibile reperire tutte queste informazioni, è quindi evidente che sia richiesta l'abilità di effettuare studi basati su informazioni spesso frammentarie. In fine è necessario analizzare i campioni andando ad individuare i danni e tutto ciò che si discosta da quelle che dovrebbero essere le specifiche. Sulla base di queste informazioni vengono prodotte delle ipotesi sulle cause che hanno portato al cedimento e vengono individuati dei piani sperimentali che possano portare alla validazione delle stesse.

Al fine di valutare la metodologia più opportuna a rispondere alle esigenze aziendali si è deciso di ed analizzare diversi casi di failure analysis. Si è condotta

un'analisi di letteratura basata su studi pubblicati sulle riviste "Case Studies in Engineering Failure Analysis" e "Engineering Failure Analysis" per la grande quantità di casi descritti in maniera esaustiva. A tal fine, sono stati selezionati 78 articoli riguardanti failure analysis in diversi settori applicativi. I descrittori scelti per la classificazione dei casi sono i seguenti:

- Materiale;
- Tempo di lavoro;
- Funzione del componente;
- Ambiente di lavoro;
- Sollecitazioni meccaniche;
- Sollecitazioni termiche;
- Sollecitazioni elettriche;
- Danni riscontrati;
- Indagini;
- Diagnosi.

I primi sette rientrano in quelle che sono le informazioni da ottenere, idealmente, durante la fase di anamnesi. La distinzione del materiale è essenziale per individuare quelli che possono essere i meccanismi di degrado. Grazie all'indicazione del tempo è possibile escludere o meno quelli che sono i meccanismi di degrado la cui azione risulta evidente a lungo termine (ad esempio creep o fatica). La funzione del componente fornisce indicazioni riguardanti il materiale ed il tipo di sforzi sostenuti dall'oggetto in esame. La definizione dell'ambiente di lavoro è essenziale per valutare se meccanismi di degrado di natura chimica possono aver avuto luogo. La definizione dei vari tipi di sforzo che il materiale ha dovuto sopportare è invece necessaria a valutare la possibile azione di meccanismi di degrado meccanico o termico. Inoltre è da notare che l'azione sinergica di meccanismi di diversa natura può essere valutata solo attraverso la definizione di ambiente e sforzi sostenuti. Con la definizione dell'attributo "danni riscontrati" si intende riassumere i risultati di un'analisi visiva (che è emersa essere una fase fondamentale di questo tipo di studi). La definizione delle indagini è essenziale dal momento che queste permettono di individuare quello che sarà il piano sperimentale. Si riporta che per ogni articolo sono state suddivise le analisi effettuate che sono risultate essere essenziali al fine di ottenere la diagnosi. Infatti si è notato che in molti casi di tutte le analisi svolte solo una parte ha dato effettivamente risultati utili alla formulazione della diagnosi. Infatti alcuni test possono essere fatti esclusivamente per verificare alcune assunzioni. Si prenda ad esempio il caso della verifica della composizione chimica di un acciaio. Non potendo dare per scontato che un fornitore abbia rispettato le indicazioni sulla lega da utilizzare, viene controllato che la composizione chimica sia quella attesa. Se si riscontra che non vi sia non-conformità il risultato non sarà utile al fine della formulazione della diagnosi. Infine sono stati catalogati i casi anche in base a quello che è stato definito come il failure mode che ha portato a rottura il campione oggetto di indagine.

I risultati dell'analisi, riguardanti i materiali di cui sono costituiti i campioni dei casi presi in esame sono visibili in Figura 2.1

letteratura in termini di materiali costituenti i campioni.. I casi analizzati hanno riguardato svariate tipologie di componenti come ad esempio: bulloni [9-11], ruote dentate [12-13], palette di turbine [14-16], tubazioni [17-20]. Si noti l'esiguo numero di casi riguardanti materiali polimerici [21-22]. Questo fatto potrebbe essere legato al fatto che nelle riviste consultate vi siano pochi casi riguardanti componenti costituiti di materiali polimerici.

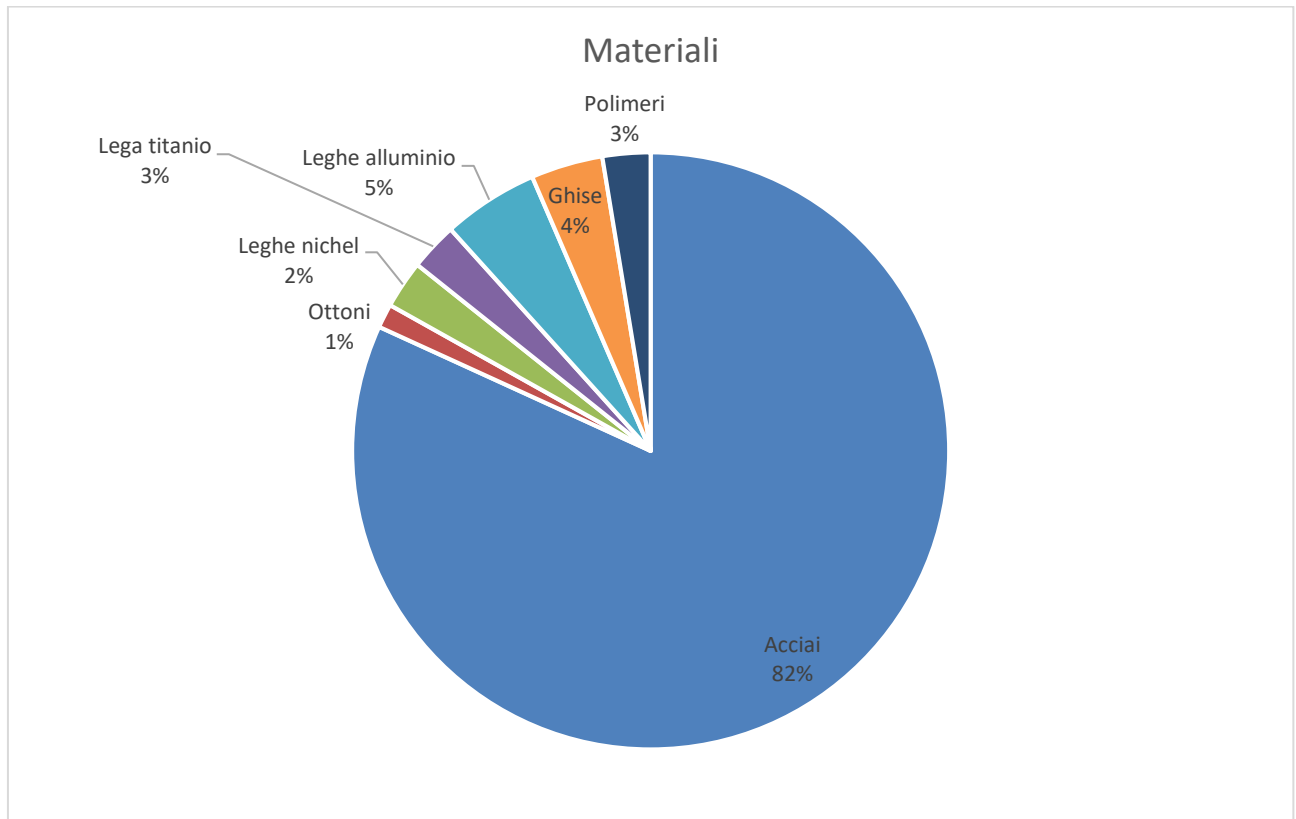


Figura 2.1 Risultati dell'analisi di casi di letteratura in termini di materiali costituenti i campioni.

Come visibile in Figura 2.2 failire mode più frequente risulta essere la fatica [23-46]. Questo fattore potrebbe essere legato alla difficile comprensione di questo tipo di fallimenti. Come numero di casistiche la seconda modalità di cedimento risulta essere la rottura fragile [47-59]. Anche i fenomeni legati a processi corrosivi hanno una rilevanza non trascurabile (stress corrosion cracking (SCC), pitting corrosion e altre forme di corrosione) [60-83]. Questi due fenomeni uniti al degrado chimico (che si riferisce ai due casi riguardanti i polimeri che hanno subito un degrado a causa di questo processo) ed al creep copre il 34% dei casi. Di conseguenza si può affermare che in un numero decisamente rilevante dei casi l'ambiente di lavoro abbia preso parte al fenomeno di degrado. Le restanti casistiche, riguardanti rotture fragili, rappresentano un'altra parte importante dei casi considerati.

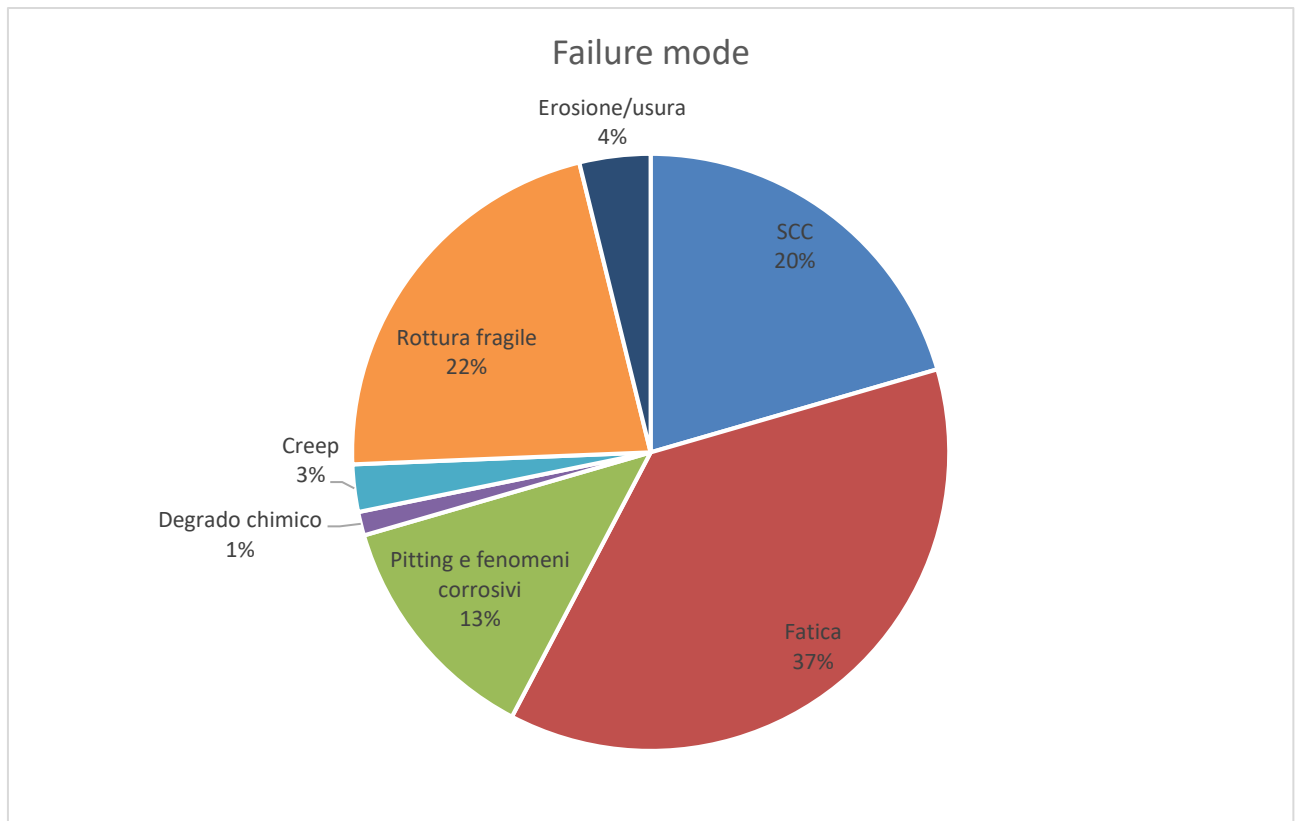


Figura 2.2 Risultati dell'analisi di casi di letteratura in termini di failure mode.

In Figura 2.3 sono riportate le tipologie di analisi eseguite per portare a termine gli studi analizzati. Importante notare come in tutti i casi sia stata effettuata un'analisi morfologica delle zone danneggiate. Le analisi chimiche sono state effettuate in alcuni casi per verificare che il materiale del componente sia conforme alle specifiche [14, 70, 73], ma anche per la caratterizzazione dei prodotti derivanti da degrado [17, 18, 23], e in un caso per la caratterizzazione dell'ambiente di lavoro [a]. L'alto numero di analisi microstrutturali è sicuramente derivante dal fatto che la maggior parte dei componenti siano costituiti di materiali metallici, ma nella totalità dei casi sono volti a verificare che non vi siano difetti. L'analisi delle proprietà meccaniche, quali misure di durezza, prove di trazione, charpy, ecc., sono in parte volte a verificare che siano rispettate le caratteristiche di progetto, ma anche all'ottenimento dei dati necessari ad effettuare simulazioni agli elementi finiti in un esiguo numero di casi [25-26].

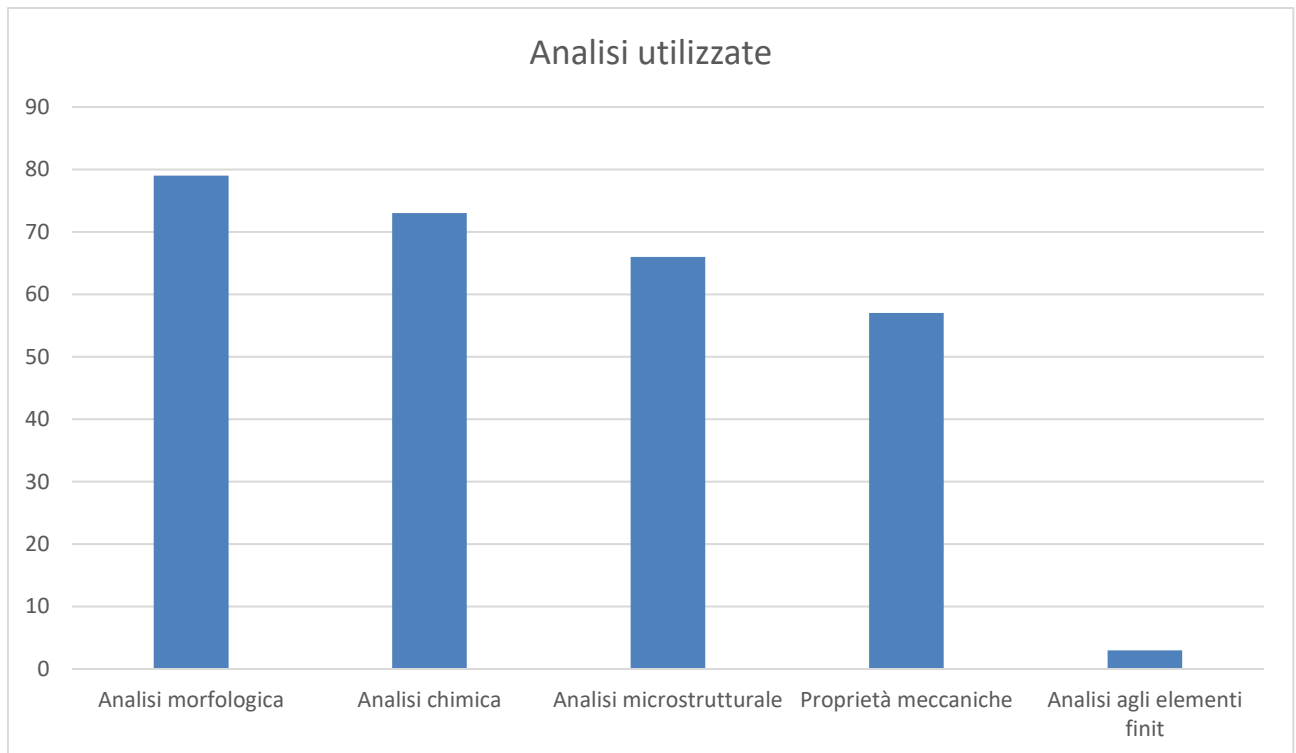


Figura 2.3 Risultati dell'analisi di casi di letteratura in termini di analisi utilizzate.

Per quanto sin qui discusso se ne deduce che gli studi di failure analysis necessitano di una prima fase di raccolta delle informazioni. Queste sono necessarie al fine di scegliere in modo adeguato le tecniche di indagine che saranno successivamente utilizzate al fine di arrivare ad individuare il failure mode e le cause che ne hanno causato l'insorgere. Inoltre i dati riportati suggeriscono che:

- La maggior parte dei casi presentati in letteratura riguardano failure di componenti in acciaio. Questo non rispecchia le necessità di un'azienda di prodotto come Electrolux Professional in cui una buona parte delle casistiche riguardano componenti polimerici. Questo spaccato può essere esteso anche ad altre aziende analoghe (si pensi ad esempio all'automotive) con tutte le problematiche che ne derivano, quali la difficoltà di gestire efficacemente questo tipo di casi e la necessità di sviluppare internamente la competenza la competenza sui processi di degrado dei materiali polimerici.
- Le statistiche presentate danno una prima idea su quali sono i metodi diagnostici più comunemente utilizzati e possono servire per una prima analisi di efficacia. L'analisi morfologica, condotta a livello ottico o elettronico, rappresenta sicuramente la tecnica più utilizzata e non di rado conduce da sola all'identificazione della causa di failure. In tali casi altre analisi sono condotte, solitamente a supporto dell'analisi morfologica. Agendo per tanto a questo livello, è massimo il potenziale di generare risultati spendibili al fine di individuare una soluzione tecnica.

Una trattazione dettagliata del processo di failure analysis sviluppato sarà fatta nel successivo capitolo.

2.2 Failure analysis in contesto aziendale

Sin ora si è trattata la tematica della failure analysis da un punto di vista prettamente metodologico. Vanno però tenute in considerazione le necessità aziendali per avere dei risultati che abbiano un valore concreto. Laddove, per valore concreto, si intende che i risultati devono essere utili al fine di decidere come gestire un progetto o un'apparecchiatura che non garantisca la durabilità richiesta nel lavoro sul campo. La necessità di trovare una soluzione, anche in tempi molto stretti, a queste problematiche impone di utilizzare risultati anche parziali su cui basare le soluzioni, accettando un certo livello di rischio. Per fare ciò è quindi necessario prendere in considerazione anche il contesto nel quale nasce la necessità di affrontare questo tipo di studi. Il primo discrimine da tenere in considerazione è l'origine del componente sotto indagine. Durante l'esperienza in Electrolux Professional è emerso che i componenti sotto indagine possono avere essenzialmente due origini: rientro dal lavoro sul campo o cedimento durante life-test. Il primo caso riguarda i componenti che non sono riusciti a garantire la vita utile durante l'utilizzo di un cliente. In questo caso l'assistenza clienti ha la necessità di operare delle misure correttive pressoché istantanee al fine di garantire l'operatività. Per meglio capire quanto il fattore tempo sia cruciale in questi casi, è necessario ricordare che Electrolux Professional produce apparecchiature ad uso professionale, quindi il mancato funzionamento del prodotto può produrre una perdita economica per il cliente. Aziendalmente questo fatto si traduce in una continua richiesta di ridurre il tempo di fermo macchina, lavorando sia sull'incremento di affidabilità dei componenti che sulla definizione di strategie di manutenzione preventiva. Nel caso sia ritenuto opportuno ed ogni qualvolta si intraveda la possibilità di individuare informazioni utili a ridurre il tempo di fermo macchina, a valle dell'azione "tamponare", può essere deciso di effettuare uno studio di failure analysis al fine di arrivare ad una soluzione definitiva del problema. Il caso dei life-test è differente, in quanto il componente non è ancora entrato nel mercato. Infatti questi test fanno parte di una fase di sviluppo in cui si verifica che i componenti assicurino la durabilità attesa sulla base di quanto ipotizzato in sede di progettazione. Questo tipo di test possono essere effettuati internamente all'azienda o presso dei clienti selezionati e ritenuti affidabili. Se il life-test è effettuato internamente i componenti sono testati singolarmente o in piccoli sotto assiami funzionali. Le condizioni di test sono opportunamente selezionate in modo da ottenere un fattore di accelerazione. Nel caso che le prove di durabilità siano effettuate presso i clienti, le apparecchiature vengono testate nel loro insieme. I clienti vengono, infatti, opportunamente istruiti sull'utilizzo della macchina e vengono monitorate le condizioni periodicamente. In questo caso non vi sarà quindi l'urgenza legata alla soddisfazione del cliente ma le condizioni da rispettare saranno altre. Queste condizioni sono essenzialmente legate a tempi e costi. Le tempistiche sono essenziali per i casi riguardanti cedimenti post vendita. Ma anche nel caso dei life-test possono esserci vincoli legati alle date di consegna dei progetti. Come intuibile il vincolo di costo è legato al budget del progetto o dell'ente richiedente. Questo vincolo è essenzialmente legato al fatto che gli strumenti a disposizione

all'interno dell'azienda sono limitati. Può quindi essere necessario rivolgersi a laboratori esterni che effettuino i test necessari. Risulta quindi essenziale gestire questo tipo di studi in modo da poter fornire in modo appropriato ed esaustivo le informazioni ad i laboratori esterni.

Per rispettare i vincoli di tempo si è sviluppata una procedura che possa aiutare la fase di acquisizione delle informazioni cercando di focalizzare l'attenzione sui dati che hanno una reale importanza. Per garantire le necessità economiche si è deciso di gestire gli studi su tre livelli di approfondimento. Le soluzioni adottate saranno esposte nel dettaglio nel capitolo successivo.

2.3 Bibliografia

1. **Peter Rhys Lewis, Colin Gagg.** *Forensic polymer engineering Why polymer products fail in service.* s.l. : CRC Press, 2010. 978-1439831144.
2. **Hock-Chye Qua, Ching-Seong Tan, Kok-Cheong Wong, Jee-Hou Ho, Xin Wang, Eng-Hwa Yap, Jong-Boon Ooi, Yee-Shiuan Wong.** *Applied Engineering Failure Analysis: Theory and Practice.* s.l. : CRC Press, 2013.
3. *Conducting a Failure Examination.* **George F. Vander Voort.**
4. *The Failure Analysis Process: An Overview.* **Debbie Aliya, Aliya Analytical.**
5. *Organization of a Failure Investigation.* **Dennies, Daniel P.**
6. *Determination and Classification of Damage.* **Aaron Tanzer, Siemens Westinghouse.**
7. *Examination of Damage and Material Evaluation.* **May, Iain Le.**
8. *Modeling and Accident Reconstruction.* **Charles R. Manning, Jr., and Thomas C. Wenzel.**
9. *A failure analysis study on the fractured connecting bolts of a filter press.* **Sh. Molaei, R. Alizadehc, M. Attarian, Y. Jaferian.** 1, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 26-38.
10. *Localized corrosion in an electrical submersible pump (ESP).* **J. Hernandez-Sandoval, R. Gonzalez-Lopez, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, A.M. Guzmán.** 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 53, p. 124-131.
11. *Failure analysis of the M16 rifle bolt.* **V.Y. Yu, J.G. Kohl, R.A. Crapanzano, M.W. Davies, A.G. Elam, M.K. Veach.** 5, 2005, Engineering Failure Analysis, Vol. 12, p. 746-754.
12. *Flywheel starter ring gear failures and hardness variation reduction in surface hardening process.* **Selçuk Can Yücel, , Levent Özenli , Türker Gençol , Ersoy Alanyalı.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 8-19.
13. *Investigating the failure of bevel gears in an aircraft engine.* **Nauman A. Siddiqui, K.M. Deenb, M. Zubair Khan, R. Ahmad.** 1, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 24-31.
14. *An investigation of premature fatigue failures of gas turbine blade.* **Wassim Maktouf, Kacem Saï.** A, 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 47, p. 89-101.
15. *Microstructural evaluation and fracture mechanisms of failed IN-738LC gas turbine blades.* **M. Attarian, R. Khoshmanesh, S. Nategh, P. Davami.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 85-94.
16. *Investigation of turbine blade failure in a thermal power plant.* **D. Ziegler, M. Puccinelli, B. Bergallo, A. Picasso.** 3, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 192-199.
17. *Metallurgical investigations and corrosion behavior of failed weld joint in AISI 1518 low carbon steel pipeline.* **M. Shirinzadeh-Dastgiri, J. Mohammadi, Y. Behnamian, A. Eghlimi, A. Mostafaei.** 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 53, p. 78-96.

18. *Perforated mechanism of a water line outlet tee pipe for an oil well drilling rig.* **Cheng-hong Peng, Wei-heng Zhu, Zheng-yi Liu, Xing-zhao Wei.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 39-49.
19. *Failure analysis of a leaked oil pipeline.* **En-Na Yang, Chang-Ming Fu, Chen Dong, Shen Qu, Ji-Feng Tian, Zhe-Feng Zhang.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 88-93.
20. *Cracking of underground welded steel pipes caused by HAZ sensitization.* **George Pantazopoulos, Athanasios Vazdirvanidis.** 1, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 43-47.
21. *Failure analysis of a rubber hose in anhydrous ammonia service.* **Budinski, Michael K.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 156-164.
22. *Failure analysis of a polymer centrifugal impeller.* **Nikhil K. Kar, Yinghui Hu, Naresh J. Kar, Ramesh J. Kar.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 1-7.
23. *Failure analysis of a machinable brass connector in a boiler unit installation.* **George A. Pantazopoulos, , Anagnostis I. Toulfatzis.** 1, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 18-23.
24. *A failure study of a locking compression plate implant.* **Nirajan Thapa, Michael Prayson, Tarun Goswami.** 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 68-72.
25. *Analysis of fatigue failure on the keyway of the reduction gear input shaft connecting a diesel engine caused by torsional vibration.* **Hyung-SukHan.** 2014, Engineering Failure Analysis, Vol. 44, p. 285-298.
26. *Failure analysis of conveyor pulley shaft.* **Gys van Zyl, Abdulmohsin Al-Sahli.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 144-155.
27. *An investigation of cracking causes in an outlet RTJ flange in ISOMAX unit.* **A.N. Delavar, M. Shayegani, A. Pasha.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 61-66.
28. *Failure analysis of an elevator drive shaft.* **A.Göksenli, B.Eryürek.** 4, 2009, Engineering Failure Analysis, Vol. 16, p. 1011-1019.
29. *Fatigue failure of a hollow power transmission shaft.* **S.K. Bhaumik, R.Rangaraju, M.A. Parameswara, M.A. Venkataswamy, T.A. Bhaskaran, R.V. Krishnan.** 4, 2002, Engineering Failure Analysis, Vol. 9, p. 457-467.
30. *Failure analysis of coal pulverizer mill shaft.* **N. Parida, S. Tarafder, S.K. Das, P. Kumar, G. Das, V.R. Ranganath, D.K. Bhattacharya.** 6, 2003, Engineering Failure Analysis, Vol. 10, p. 733-744.
31. *Failure of the chassis of roller skates for agonistic figure skating.* **Olmi, Giorgio.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 62-67.
32. *Failures of cranes due to wind induced vibrations.* **Klinger, C.** 2014, Engineering Failure Analysis, Vol. 43, p. 198-220.
33. *Fatigue fracture analysis of gas turbine compressor blades.* **A. Mokaberi, R. Derakhshandeh-Haghighi, Y. Abbaszadeh.** 1, 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 58, p. 1-7.

34. *Metallurgical analysis of SA-106 Gr. B pipe failure during hot bending.* **A.H.V. Pavan, K.S.N. Vikrant, G. Vimalan, Kulvir Singh.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 120-130.
35. *Fatigue cracking of high pressure oil tube.* **J.M. Pardal, G.C. de Souza, E.C. Leão, M.R. da Silva, S.S.M. Tavares.** 3, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 171-178.
36. *Fractographic study of fatigue cracks in a steel car wheel.* **Zhanguang Zheng, Shuai Yuan, Teng Sun, Shuqin Pan.** A, 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 47, p. 199-207.
37. *Fracture analysis of U71Mn rail flash-butt welding joint.* **Xuemei Yu, Lichao Feng, Shijie Qin, Yuanliang Zhang, Yiqiang He.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 20-25.
38. *Fracture failure of a diesel engine piston-pin.* **Xiao-lei Xu, Zhi-wei Yu.** 2014, Engineering Failure Analysis, Vol. 42, p. 263-273.
39. *Fracture failure analysis of 4Cr13 stainless steel linkages in circuit breakers.* **Wu, Wang-ping.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 23-29.
40. *Failure analysis of a 316L stainless steel femoral orthopedic implant.* **Benjamin Gervais, Aurelian Vadean, Maxime Raison, Myriam Brochu.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 30-38.
41. *Metallurgical failure analysis of a cracked aluminum 7075 wing internal angle.* **Tajabadi, Morteza Soltani.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 9-16.
42. *Failure analysis of a half-shaft of a formula SAE racing car.* **A.V. Guimaraes, P.C. Brasileiro, G.C. Giovanni, L.R.O. Costa, L.S. Araujo.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 17-23.
43. *Failure analysis of a diesel generator connecting rod.* **C. Juarez, F. Rumiche, A. Rozas, J. Cuisano, P. Lean.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 24-31.
44. *Failure analysis of tube-to-tubesheet welded joints in a shell-tube heat exchanger.* **Long Liu, Ning Ding, Junbo Shi, Na Xu, Weimin Guo, Chi-Man Lawrence Wu.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 32-40.
45. *Damage analysis of choke bean used in an oil-gas well.* **H.M. Tawancy, Luai M. Alhems.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 56-64.
46. *Failure analysis of edge discoloration of galvanized fuel tank.* **Jitendra Mathur, Hrishikesh Jugade, Shomick Roy, Souvik Das, Sandip Bhattacharyya.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 59-63.
47. *Failure analysis of the flash evaporator in an alumina production plant.* **Yong-De Li, Na Xu, Xiao-Feng Wu, Wei-Min Guo, Qi-Shan Zang, Jun-Bo Shi.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 95-102.
48. *Sulfide stress corrosion cracking and hydrogen induced cracking of A216-WCC wellhead flow control valve body.* **S.M.R. Ziaei, A.H. Kokabi, M. Nasr-Esfehani.** 3, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 223-234.

49. *Analysis of a failed rocker arm shaft of a passenger car engine.* **G.A. Nassef, A. Elkhatib, Mostafa Yakout.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 10-14.
50. *Case study of severe strip breakage in rolling mill of Thin Slab Casting and Rolling (TSCR) shop of TATA Steel, Jamshedpur.* **Diptak Bhattacharya, Avinash Mishra , Ganga Prasad Poddar , Siddhartha Misra.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 15-22.
51. *Stress corrosion cracking in Type.316 plates of a heat exchanger.* **S.H. Khodamorad, N. Alinezhad, D. Haghshenas Fatmehsari, K. Ghahtan.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 59-66.
52. *Failure analysis of mixed mode crack growth in heavy duty truck frame rail.* **Vinay N. Rao, Jeffrey W. Eischen.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 67-74.
53. *Failure study of a cracked speed boat steering wheel.* **Vukelic, Goran.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 76-82.
54. *Failure analysis of a motor-car coil spring .* **Ladislav Kosec, Aleš Nagode, Gorazd Kosec, Dušan Kovačević, Blaž Karpe, Borut Zorc, Borut Kosec.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 100-103.
55. *Failure analysis of a vibration isolator used in launch vehicle applications.* **S.V.S. Narayana Murty, Sushant K. Manwatkar, P. Ramesh Narayanan.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 1-9.
56. *Failure analysis of the pulleys during the press-fit assembling process.* **Eva Zdravecká, Miroslav Ondáč, Jana Tkáčová, Marek Vojtko, Ján Slotá.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 34-38.
57. *Metallurgical investigation of wire breakage of tyre bead grade.* **Piyas Palit, Souvik Das, Jitendra Mathur.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 83-87.
58. *Failure analysis on unexpected wall thinning of heat-exchange tubes in ammonia evaporators.* **Shi-Meng Hu, Sheng-Hui Wang, Zhen-Guo Yang.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 52-61.
59. *Premature failure of dissimilar metal weld joint at intermediate temperature superheater tube.* **Mohammed Al Hajri, Anees U. Malik, Abdelkader Meroufel, Fahd Al-Muaili.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 96-103.
60. *Analysis of corroded elbow section of carbon steel piping system of an oil–gas separator vessel.* **H.M. Tawancy, , Luai M. Al-Hadhrami, F.K. Al-Yousef.** 1, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 6-14.
61. *An analysis—Premature failure of heat trace stainless tube.* **Suman Mukhopadhyay, , Piyas Palit, Souvik Das, Nilotpal Dey, Sandip Bhattacharya.** 1, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 37-42.
62. *An investigation into failure analysis of interfering part of a steam turbine journal bearing.* **M. Mehdizadeh, F. Khodabakhshi.** 2, 2014, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 2, p. 61-68.

63. *Analysis of the failure of an offshore compressor crankshaft.* **William Harris, Keith Birkitt.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 50-55.
64. *Crack of a first stage blade in a steam turbine.* **M. Nurbanasari, Abdurrachim.** 2, 2014, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 2, p. 54-60.
65. *Elevator chain wheel shaft break analysis.* **Borut Zorc, Aleš Nagode, , Borut Kosec, Ladislav Kosec.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 115-119.
66. *Failure analysis and optimization of thermo-mechanical process parameters of titanium alloy (Ti-6Al-4V) fasteners for aerospace applications.* **Vartha Venkateswarlu, Debashish Tripathy, K. Rajagopal, K. Thomas Tharian, P.V. Venkitakrishnan.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 49-60.
67. *Failure analysis of axle shaft of a fork lift.* **Souvik Das, Goutam Mukhopadhyay, Sandip Bhattacharyya.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 46-51.
68. *Failure analysis of re-bars during bending operations.* **Souvik Das, Jitendra Mathur, Tanmay Bhattacharyya, Sandip Bhattacharyya.** 2, 2014, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 2, p. 51-53.
69. *Failure analysis of work rolls of a thin hot strip mill.* **Piyas Palit, , Hrishikesh R. Jugade, Arvind Kumar Jha, Souvik Das, Goutam Mukhopadhyay.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 39-45.
70. *Failure analysis of Rocker liner used as a charging system of blast furnace.* **Piyas Palit, Souvik Das, Suman Mukhopadhyay, Niltpal Dey, Sandip Bhattacharyya.** 3, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 217-222.
71. *Failure analysis of stress corrosion cracking in heat exchanger tubes during start-up operation.* **Shugen Xu, Chong Wang, Weiqiang Wang.** 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 51, p. 1-8.
72. *Failure analysis of the mobile elevating work platform.* **Srđan M. Bošnjak, Nebojša B. Gnjatović, Dejan B. Momčilović, Ivan L.J. Milenović, Vlada M. Gašić.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 80-87.
73. *Failure of high-chromium iron roll in compact strip production MILL.* **Arthita Dey, Arvind Jha, Us Goel, Tanmay Bhattacharyya, Sandip Bhattacharyya.** 3, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 186-191.
74. *Fatigue failure of thermowells in feed gas supply downstream pipeline at a natural gas production plant.* **Abdel-Monem El-Batahgy, Gamal Fathy.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 79-84.
75. *Fatigue fracture of cutter blade made of high-speed steel.* **Beata Letkowska, Włodzimierz Dudzinski, Lukasz Konat.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 3, p. 10-16.

76. *Investigate the causes of cracks in welded 310 stainless steel used in the Flare tip.* **Mehrdad Yousefi, Mohammad Hossein Farghadin, Ali Farzadi.** 2015, Engineering Failure Analysis, Vol. 53, p. 138-147.
77. *Investigation of a Columbus, Ohio train derailment caused by fractured rail.* **Frank Zakar, Erik Mueller.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 41-49.
78. *Metallurgical investigation of cracked Al–5.5Zn–2.5Mg–1.5Cu aluminium alloy valve.* **Abhay K. Jha, Swathi Kiranmayee m, Sushant K. Manwatkar, P. Ramesh Narayanan.** 3, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 179-185.
79. *Pedicle screw rupture: A case study.* **Giorgio E.O. Giacaglia, Wendell de Queiroz Lamas.** 2015, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 4, p. 64-75.
80. *Research on the failure of the induced draft fan's shaft in a power boiler.* **Jinfeng Du, Jun Liang, Lei Zhang.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 5-6, p. 51-58.
81. *Root cause analysis (RCA) of fractured ASTM A53 carbon steel pipe at oil & gas company.* **M.A. Khattak, N. Zareen, Anique Mukhtar, S. Kazi, Amena Jalil, Zaheer Ahmed, Miraj Muhammad Jan.** 2016, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 7, p. 1-8.
82. *Root cause analysis of bowl-mill pinion shaft failures.* **A.H.V. Pavan, K.S.N. Vikrant, M. Swamy, G. Jayaraman.** 2, 2013, Case Studies in Engineering Failure Analysis, Vol. 1, p. 103-109.
83. *The failure analysis of the star-separator of an aircraft cannon.* **Dragoljub M. Spasic, Slobodan N. Stupar Aleksandar M. Simonovic, Dragan Trifkovic, Toni D. Ivanov.** 2014, Engineering Failure Analysis, Vol. 42, p. 74-86.

3 Implementazione dell'approccio



3.1 Introduzione

Come visto nel capitolo precedente non esiste una procedura univoca per quanto riguarda la failure analysis. È quindi necessario che gli operatori facciano esperienza in questo campo al fine di crearsi un bagaglio utile a poter portare a termine gli studi. Si è quindi deciso di sviluppare una procedura che possa aiutare a gestire questo tipo di studi. L'obiettivo è stato quello di dare una linea guida che fosse utile a guidare nella giusta direzione chi si avvicina ad uno studio di questo tipo. Con ciò si intende che si è cercato di dare una forma definita ad i passaggi necessari a raggiungere l'obiettivo desiderato. Per far ciò si è suddiviso il lavoro in più fasi. In questo modo si è data una struttura al lavoro e creato un flusso in cui ogni fase fosse utile ad ottenere i risultati necessari alle successive. Quindi si sono stati sviluppati degli strumenti utili ad affiancare l'operatore nelle prime fasi di questi studi.

3.2 Approccio sviluppato

Come detto in precedenza si è suddiviso il processo in più fasi come visibile in Figura 3.1.

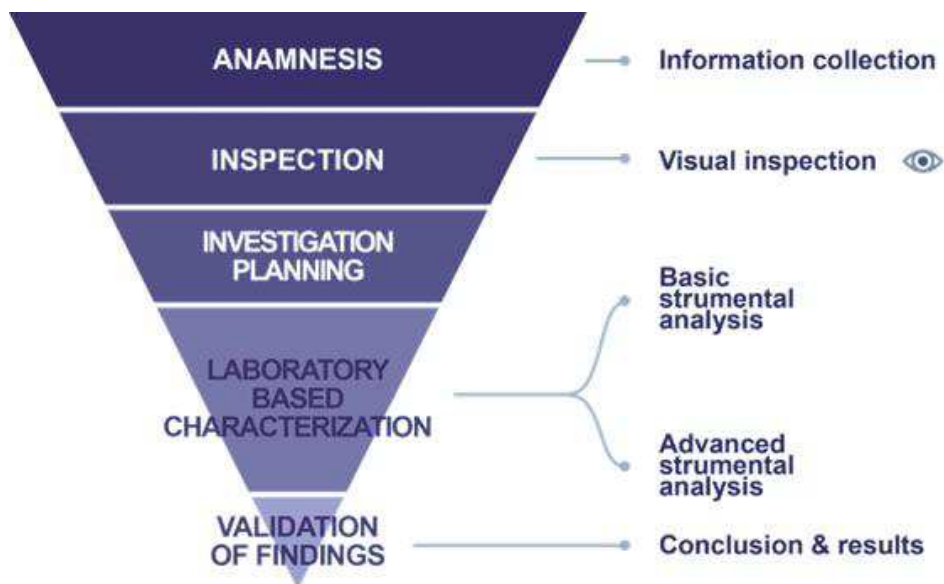


Figura 3.1 Organizzazione del processo di failure analysis

Come esposto il primo step consiste nell'anamnesi. In questa fase, tutte le informazioni utili per ulteriori indagini devono essere raccolte. Infatti, esplicitamente o implicitamente, questa fase è presente in tutti gli articoli analizzati. Questa è una fase chiave del protocollo di failure analysis, perché grazie a queste informazioni l'operatore può formulare alcune ipotesi circa le cause del guasto ed il failure mode. Durante l'anamnesi vanno reperite tutte le informazioni tecniche riguardo materiali, i processi produttivi e tutti gli eventuali dati storici reperibili. Inoltre va caratterizzato l'ambiente di lavoro, reperiti i dati di utilizzo ed individuati eventuali utilizzi non conformi.

Il passo successivo consiste nell'analizzare il campione concentrando l'attenzione nella ricerca dei danni prodotti durante la vita dello stesso. Questa fase è complementare alla precedente. Infatti, idealmente, con le informazioni ottenute in queste due fasi è possibile avere un quadro completo delle specifiche del componente, ambiente di lavoro, danni prodotti. Grazie a queste informazioni è possibile passare allo step successivo: la pianificazione delle indagini. È, quindi, necessario formulare delle ipotesi riguardanti i possibili meccanismi che hanno portato alla rottura del componente. Quindi sulla base di queste è necessario individuare i piani sperimentali più appropriati al fine di convalidare o confutare le ipotesi. Questi piani vengono applicati nella successiva fase sperimentale. Come visibile in Figura 3.1 è stata suddivisa in analisi di base ed avanzate. Questa suddivisione deriva dalla natura applicativa di questo lavoro. In particolare è stato deciso di suddividere i metodi sperimentali che possono essere effettuati internamente (microscopia ottica, test con liquidi penetranti, ...) da quelli che necessitano il coinvolgimento di laboratori esterni. A questo punto, grazie ai dati ottenuti in tutte le fasi precedenti è possibile passare alla validazione delle ipotesi; viene, quindi, esplicitamente dimostrato come i risultati ottenuti hanno portato alla conferma o all'esclusione delle ipotesi formulate.

È importante tenere presente che questa procedura ha lo scopo di dare una struttura ad un processo di indagine che comunque rimane di natura iterativa. Infatti, soprattutto durante la fase di caratterizzazione di laboratorio, ottenendo nuove informazioni precedentemente non disponibili, è possibile che le ipotesi precedentemente formulate risultino errate e quindi vadano riformulate.

Sulla base delle conclusioni saranno quindi stabilite le azioni correttive in modo da evitare il ripresentarsi dei fenomeni individuati. Ciò può portare anche a delle successive fasi di sviluppo basate sui risultati di questo tipo di studi.

Sulla base di questa struttura generale si è deciso di effettuare le seguenti aggiunte:

- Sviluppare un metodo che possa aiutare l'individuazione delle informazioni necessarie durante la fase di anamnesi. L'obiettivo è poter dare la possibilità ad un qualsiasi operatore di poter ricavare una collezione di informazioni adeguata a prescindere dal background dello stesso. Per far ciò è stato sviluppato un form.
- È stato sviluppato un database utile ad effettuare analisi di compatibilità chimica al fine di individuare possibili effetti dell'ambiente di lavoro sulla vita del componente.
- È stato deciso di suddividere su tre livelli di approfondimento lo studio, in modo da rispettare le necessità in termini di budget e tempo. Ciò si traduce nella riduzione dell'approfondimento di alcune delle fasi. Anche questo aspetto sarà approfondito nel prossimo capitolo.

Definita questa struttura basata su quanto individuato in letteratura e sulle necessità aziendali si è provveduto all'implementazione.

3.3 Procedura per la gestione dell'anamnesi

Come anticipato nel capitolo precedente, per facilitare la fase di anamnesi, è stato sviluppato il form visibile in Figura 3.2.

Failure Analysis - Datasheet request

Subject

Required by

Date

Area

1. Object of investigation

Component

Appliance

Material

Item

Image

2. Failure description

Description of the failure

Description of the visible damages (point them in the image)

3. Working conditions

	Description		Description
<input type="checkbox"/> Mechanical <input type="radio"/> Cyclic	<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>	<input type="checkbox"/> Exposure to weathering	<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>
<input type="checkbox"/> Thermal <input type="radio"/> Cyclic	<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>	<input type="checkbox"/> Exposure to natural lighting	<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>
<input type="checkbox"/> Electrical <input type="radio"/> DC <input type="radio"/> AC	<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>		<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>
<input type="checkbox"/> Others	<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>		<input style="width: 95%; height: 20px;" type="text"/>

4. Chemicals behaviors

Chemicals in contact with the piece (if there is more than one that come in contact during a cycle describe it)

If there are visible some corrosion damages, specify if some components made of different materials are in contact with the piece

5. Further information

Quote here any other relevant information (including details of the fabrication/production process, if available)

6. Degree of detail

Low
(only visual and/or microscopic analysis)

Medium
(visual and/or microscopic analysis and other investigations in external labs)

High
(bibliographic investigation, visual and/or microscopic analysis and other investigations in external labs)

Figura 3.2 Failure analysis datasheet.

Nella prima sezione evidenziata in rosso vanno riportate le informazioni riguardanti l'identificazione interna del caso. In particolare si riporta la data, il componente oggetto dell'indagine e la persona di riferimento che ha richiesto l'analisi con annessa area aziendale di appartenenza. La sezione sottostante è deputata a descrivere il componente. Viene quindi richiesta la denominazione, il prodotto di cui fa parte ed il codice identificativo del sistema informativo interno deputato alla gestione delle distinte base. Viene anche richiesto di riportare un'immagine del pezzo con indicati i danni visibili. Nella seguente sezione è richiesta la descrizione del cedimento, descrivendo tutti i fenomeni che deviano dal normale funzionamento. Inoltre viene richiesto di descrivere i danni visibili riportati. Nella sezione 3 vengono richieste le possibili sollecitazioni che il pezzo ha dovuto sostenere durante il funzionamento. La scelta di aggiungere una sezione dedicata all'illuminazione naturale deriva dal fatto che sono numerosi i componenti in materiale polimerico che costituiscono i prodotti dei Electrolux Professional. Infatti è un fatto noto che i raggi UV possono danneggiare le catene polimeriche. Nella sezione seguente si chiede di descrivere l'ambiente di lavoro focalizzando l'attenzione su quelli che potrebbero essere i prodotti chimici con cui entra in contatto. Inoltre nel caso di fenomeni corrosivi viene richiesto di specificare componenti di materiali differenti che possono essere in contatto il campione sotto indagine al fine di valutare l'instaurarsi di un eventuale coppia galvanica. La sezione 5 è preposta a collezionare tutte le informazioni che possono sembrare rilevanti e non sono state specificatamente richieste precedentemente. In questa sezione andranno anche le informazioni riguardanti i processi produttivi dei componenti. La sezione finale serve a valutare l'urgenza del caso e, quindi, facilitarne la schedulazione all'interno del carico di lavoro. In particolare ad ogni livello di approfondimento si è andati ad adeguare la struttura descritta nel paragrafo precedente:

- Low: in questo caso verrà eliminata la parte riguardante l'analisi di laboratorio e le successive azioni correttive dovranno essere prese sulla base delle ipotesi assumendosi il rischio associato.
- Medium: per valutare il caso viene effettuata anche la caratterizzazione di laboratorio ma solo per la parte di analisi strumentale di base. In questo caso le ipotesi potrebbero essere verificate solo in parte, con annesso rischio.
- High: lo studio viene portato a termine nella sua interezza per arrivare ad avere tutte le informazioni necessarie ad effettuare azioni correttive con la massima affidabilità possibile.

La responsabilità di determinare il livello di approfondimento della procedura spetta all'ente interno che formula la richiesta dello studio, eventualmente anche sulla base delle indicazioni dell'ente preposto ad effettuare le indagini.

Al form di richiesta questo strumento è stato affiancato un database che ha la funzione di dare indicazioni sulla compatibilità chimica tra materiali ed ambienti. Questo sarà l'argomento del seguente paragrafo.

3.4 Database per la compatibilità chimica

3.4.1 Introduzione

Come anticipato, in questo lavoro di dottorato, è stato sviluppato un database al fine di valutare la compatibilità chimica tra materiali ed agenti chimici. Ciò significa che l'obiettivo del sistema è fornire una valutazione preliminare di tipo qualitativo della durabilità di un materiale a contatto con un ambiente contenente specifici composti chimici. L'obiettivo principale del sistema nell'ottica del lavoro di questa tesi è avere un sistema in grado di valutare preliminarmente l'effetto dell'ambiente di lavoro sui processi di degrado. Infatti, numerosi produttori di componenti impiegati nei prodotti di Electrolux Professional forniscono tabelle in cui sono riportati i livelli di compatibilità tra i materiali che utilizzano nei propri prodotti e gli agenti chimici con cui entrano in comunemente a contatto. In Figura 3.3 è visibile un esempio di una tabella di compatibilità chimica [1].

	MATERIALI CORPO													MATERIALI GUARNIZIONI									
	Alluminio	Ottone	Poliammide	Acciaio INOX	PVDF	Bronzo	Delrin	PVC	PBTP - PETP	PEEK	Polipropilene	PPS	PCTFE	Buna NBR-HNBR	Viton FKM-FPM	Teflon PTFE	EPDM	Kalrez FFKM-FFPM	MQ Silicone	CR Neoprene	PUR Poliuretano		
Acetilene	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Aceto	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acetone	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido acetico	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido borico	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido carbonico	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido citrico	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido cloridrico 15-20%	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido cloridrico concentrato	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido cromico	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido formico	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido fosforico 3 molare	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido fosforico (concentrato)	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido nitrico 3 molare	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido nitrico concentrato	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido solforico 3 molare	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Acido solforico concentrato	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	

Figura 3.3 Esempio di tabella di compatibilità chimica.

Nell'esempio considerato, la valutazione è limitata all'indicazione di compatibilità o meno del materiale: compatibile (pallino) o incompatibile (x). Esistono però tabelle in cui i possibili livelli sono in numero maggiore, tipicamente quattro [2]. A prescindere dal numero di livelli utilizzati il livello massimo indica una piena compatibilità e quello minimo che il materiale verrà intaccato velocemente dalla specie chimica. Normalmente non vengono però specificati i metodi di test utilizzati per ottenere i dati necessari a popolare queste tabelle. Altri dati simili sono reperibili all'interno di appositi handbook [3] [4]. Vista la mancanza di informazioni riguardo la metodologia di test, ne deriva che sia affidabile consultare più tabelle all'atto di valutare preliminarmente la compatibilità chimica attraverso questa metodologia. Il database sviluppato ha la funzione di automatizzare questo processo immagazzinando dati relativi a diversi tipi di materiale ed ambiente, per poi restituire media, deviazione standard e numero di occorrenze per la una determinata valutazione di compatibilità.

Sistemi simili sono già disponibili a livello commerciale come nel caso del sistema proposto da M-Base [5]. Come visibile in Figura 3.4 il sistema permette di scegliere la combinazione di materiale e agente chimico di cui si vuole effettuare una valutazione della compatibilità chimica tuttavia non è possibile aggiungere dati ottenuti da prove interne. Il sistema si basa sui dati presenti sugli handbook della Plastics Design Library pubblicati da William Andrew Publishing e sono limitati ai materiali plastici ed elastomerici [6] [7] [8].

The screenshot shows the M-Base software interface for chemical resistance. The search criteria are set to Material: Polypropylene (PP) and Medium: Arsenic Acid. The 'List of Resistance Tests' table is as follows:

Material	Tradename	Temp. [°C]	Conc. [%]	Time [days]	PDL Rating
Polypropylene (PP)	Fortlene	21			***
Polypropylene (PP)	Protelus	138			***
Polypropylene (PP)	Fortlene	60			***
Polypropylene (PP)	Protelus	180			***
Polypropylene (PP)	Hostalen PP	60		60	***
Polypropylene (PP)	Protelus	70			***
Polypropylene (PP)	Hostalen PP	20		60	***
Polypropylene (PP)	Marlex	23			***
Polypropylene (PP)	---				***

The 'Resistance Datasheet' on the right provides further details for the selected test:

- Material: Polypropylene (PP)
- Tradename: Fortlene
- Supplier: Solvay Plastics
- Medium: Arsenic Acid
- Synonym: diarsenic Acid
- PDL Resistance Rating: ***
- Exposure Temperature: 21 °C
- Results: Resistance Note: ***
- Notes:
 - CAS Material: 9003-07-0
 - Material Class: Thermoplastics
 - Material Subclass: Polyolefins
 - Material Group: Polypropylenes (PP)
 - CAS Medium: 7770-39-4
 - Medium Class: Acids
 - Medium Subclass: Misc. Inorganic Acids

Figura 3.4 Esempio di ricerca nel database di compatibilità chimica della M-Base [5].

Il sistema sviluppato cerca, innanzitutto di ampliare il range di materiali trattati. Un altro obiettivo di questo lavoro è l'introduzione del database di compatibilità chimica all'interno di Electrolux Professional implementando nel database dati relativi a dell'impiego dei materiali in diverse tipologie di prodotto e permettendo di immagazzinare i dati storici dei life-tests volti a verificare le compatibilità chimiche. Per ottenere questo risultato è stato deciso di sviluppare un database relazione con approccio evolucionistico esplorativo. Questo approccio è stato scelto in quanto ben si adatta alle dimensioni ed al tipo di utilizzo del database [9]. Infatti consiste nel partire dallo sviluppo di una parte del sistema e successiva implementazione di parti aggiuntive, grazie alla forte collaborazione con l'utilizzatore finale.

3.4.2 Identificazione specifiche

Come già anticipato precedentemente l'obiettivo del sistema è quello di automatizzare il più possibile la valutazione preliminare della compatibilità chimica tra materiali ed ambienti. Quindi la funzione principale del sistema può essere schematizzata, in termini di input e output, come in Figura 3.5

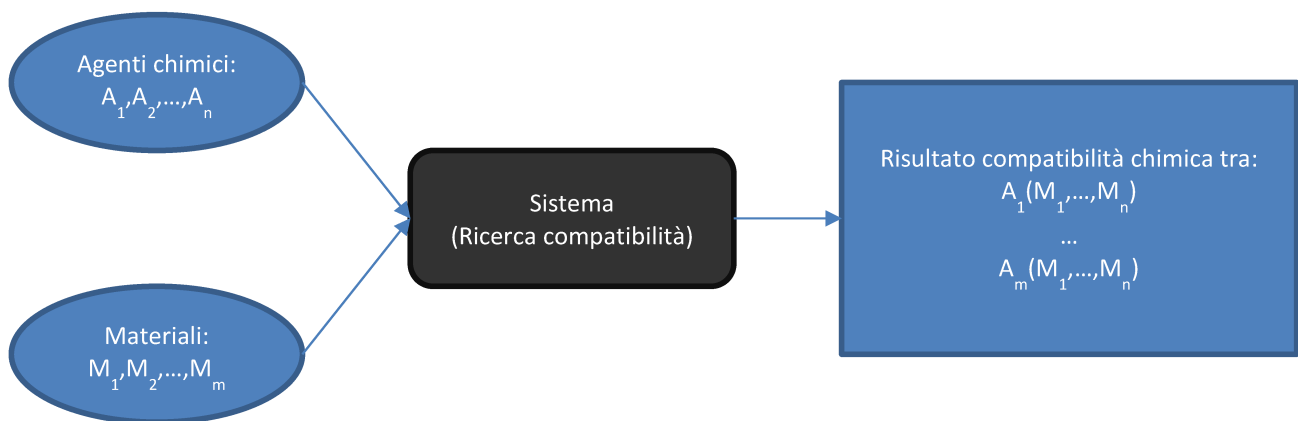


Figura 3.5 Schema input output ricerca compatibilità chimica

Idealmente, il numero di risultati di compatibilità è il prodotto della cardinalità dell'insieme degli agenti chimici e quella dei materiali

Si è deciso di organizzare i valori di compatibilità immagazzinati secondo quattro livelli. Questo non coincide con tutte le tabelle di compatibilità reperibili. Per ognuna si è quindi dovuto provvedere all'adeguamento. Ovviamente si è deciso di immagazzinare anche l'origine della fonte. Le fonti sono state suddivise in tre gruppi: interne, esterne e handbook. Il motivo di questa scelta deriva dal fatto che il valore in output è la media pesata dei valori di compatibilità presenti nel database. Il peso di ogni valore è deciso in base al gruppo di appartenenza della fonte. Il valore massimo sarà assegnato alle fonti interne, e quello minimo a quelle esterne. Con fonti interne si intende i valori ottenuti da life-tests effettuati presso Electrolux Professional. Le fonti esterne sono i dati reperiti dalle tabelle di aziende terze e l'ultima categoria è auto-esplicativa. Il valore massimo è attribuito alle fonti interne in quanto queste sono direttamente verificabili in base a test interni condotti dall'azienda. Questo non è valido per le informazioni che si ottengono da handbook e altre aziende. Si è deciso che per ogni combinazione di agente chimico e materiale venissero forniti i seguenti valori:

- **Compatibilità:** rappresenta la media dei vari valori incontrati, pesata con il peso delle fonti riportanti il dato (il peso è rappresentato da un numero naturale utilizzabile nella media pesata).
- **Disponibilità:** indica il rapporto tra numero di fonti che riportano un valore di compatibilità per la combinazione selezionata ed il numero totale di fonti presenti nel database.
- **Discordanza dei dati:** viene calcolata la deviazione standard attorno alla media di compatibilità ottenuta. Un'alta discordanza influisce sull'affidabilità del dato.

Per quanto sin qui descritto ne deriva che il sistema assume anche la funzione di immagazzinare dati riguardanti i life-tests interni dell'azienda. Il setup di prova e la valutazione dei risultati esula dall'oggetto di questa trattazione. È, però, emerso come nella maggioranza dei casi i test interni siano effettuati al fine di valutare l'influenza che i detersivi hanno sulla durabilità dei materiali. Come intuibile, i detersivi

possono essere considerati come soluzioni di vari agenti chimici. Quindi la valutazione effettuata con il sistema che si sta descrivendo non sarà altro che una ricerca della compatibilità tra M_x e tutti i composti chimici noti costituenti il prodotto per le pulizie. Per velocizzare questo tipo di indagine si è deciso di immagazzinare anche le formulazioni note di detergenti.

In fine è stato deciso che il sistema dovesse essere in grado di immagazzinare, e quindi gestire anche i casi di materiali compositi. Si pensi ad esempio al caso di PP rinforzato con fibre corte di vetro. Il sistema è in grado di immagazzinare l'informazione riguardante il PP costituente la matrice, le fibre di vetro che fanno da rinforzo e associare queste due informazioni. All'atto della valutazione della compatibilità chimica in mancanza dell'informazione riguardante il composito saranno valutate separatamente le compatibilità di matrice e rinforzi separatamente.

3.4.3 Implementazione

Il database è stato sviluppato per mezzo del software Microsoft Access. Si è scelto questo strumento per la sua semplicità di utilizzo e perché permette di realizzare interfacce utente funzionali e di facile comprensione.

In Figura 3.6 è visibile un primo schema relazionale che utilizzato come base di partenza.

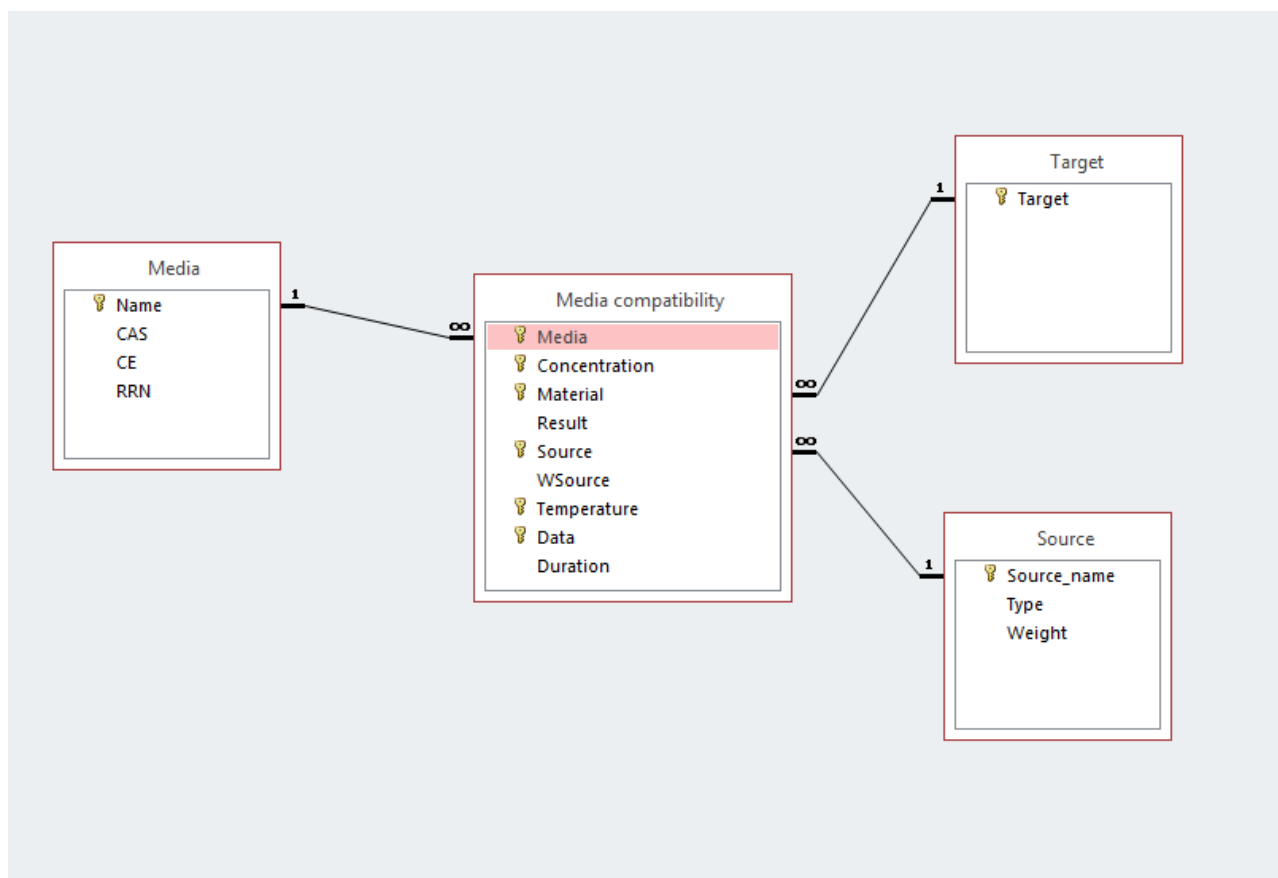


Figura 3.6 Schema relazionale del database limitato alla parte di valutazione della compatibilità chimica tra materiali ed agenti chimici

L'entità Media è preposta ad immagazzinare le informazioni riguardanti gli agenti che prendono parte al test di compatibilità. Identificato univocamente dal nome e caratterizzato da altri tre attributi, specifici del campo chimico. L'entità Target serve ad immagazzinare le informazioni riguardanti i materiali bersaglio del test. Sebbene sia caratterizzato da un solo attributo (nome commerciale) si è scelto di modellarlo come entità a sé stante in vista della futura rivisitazione e della verifica dell'integrità dei dati tramite l'integrità referenziale.

L'entità "Media compatibility" non è altro che una tabella di giunzione che combina agenti (media), materiali (target) e fonti (source) rappresentando nella logica relazionale l'oggetto test di compatibilità. La chiave primaria è costituita da vari attributi (marcati da una chiave gialla nella figura) tra cui Media, Material e Source. Ognuno di questi attributi discriminava un test di compatibilità. Fonti diverse rappresentavano test necessariamente diversi come vale per Media diversi o Material diversi. I restanti campi attribuiti a ruolo di chiave primaria sono caratteristiche degli eventuali set up di prova che si riferiscono prevalentemente a dati relativi alle fonti interne. Non essendo permesso di lasciare un campo chiave primaria nullo, se l'inserimento non viene completato in almeno tutti questi campi o un evento interrompe il sistema, nessun record inconsistente veniva inserito.

Si vuole far notare come la tabella di Figura 3.7 è la traduzione in entità relazionale del concetto di "tabella di compatibilità" visto precedentemente. Infatti si tratta solo di un deposito di informazioni. Per arrivare al risultato questi dati andranno prima elaborati e raggruppati per calcolare le informazioni necessarie. (Compatibility, reliability e availability).

Media	Concentration	Material	Result	Source	WSource	Temperature	Data	Duration	Fa
0-Chlorophenol	unspecified	AISI 304	2 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	AISI 316	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	EPDM	4 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	FKM	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	Geolast	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	Hastelloy-c	2 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	Hypalon	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	Leather	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	Neoprene	4 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	PA	4 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	PP	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	PVDF	1 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	Santoprene	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0-Chlorophenol	unspecified	UHMWPE	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0s 45 Type 111 (os4s)	unspecified	AISI 304	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0s 45 Type 111 (os4s)	unspecified	AISI 316	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0s 45 Type 111 (os4s)	unspecified	EPDM	4 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0s 45 Type 111 (os4s)	unspecified	FKM	2 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0s 45 Type 111 (os4s)	unspecified	Geolast	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	
0s 45 Type 111 (os4s)	unspecified	Hastelloy-c	0 Graco			2 unspecified	unspecified	unspecified	

Figura 3.7 Esempio di istanze della tabella Media Compatibility

In Figura 3.8 è riportato un esempio di trasformazione di Media Compatibility tramite la query CompChemResult.

Query Intermedia

SELECT

CA.Media, CA.Material,

Round ((Sum (CA.Result*CA.WSource))/ (Sum (CA.WSource)), 0) AS Compatibility,

COUNT ([Source]) AS N_Fonti, round ((StdevP (CA.Result)), 0) AS Reliability

FROM [Media compatibility] AS CA

WHERE CA.Result > 0

GROUP BY CA.Media, CA.Material;

Risultato : CompChem1

Media	Material	Compatibility	N_Fonti	Reliability
O-Chlorophenol	EPDM	4	1	0
O-Chlorophenol	Hastelloy-c	2	1	0
O-Chlorophenol	Neoprene	4	1	0
O-Chlorophenol	PA	4	1	0
O-Chlorophenol	PVDF	1	1	0
O-Chlorophenol	AISI 304	2	1	0
Os 45 Type 111 (os4s)	FKM	2	1	0
Os 45 Type 111 (os4s)	Neoprene	1	1	0
Os 45 Type 111 (os4s)	EPDM	4	1	0
Os 45 Type IV (os45-1)	FKM	2	1	0
Os 45 Type IV (os45-1)	Neoprene	1	1	0
Os 45 Type IV (os45-1)	EPDM	4	1	0
1,4 Dioxane	Mixed Cellulose	4	1	0
1,4 Dioxane	PP	2	1	0

Query Finale

SELECT

Q.Media, Q.Material, Q.Compatibility, Q.Reliability,

Round ((Q.N_Fonti)/ (SELECT COUNT (S.Source_name) FROM Source AS S)*100) AS Availability

FROM CompChem1 AS Q;

Media	Material	Compatibility	Reliability	Availability
O-Chlorophenol	AISI 304	2	0	6
O-Chlorophenol	EPDM	4	0	6
O-Chlorophenol	Hastelloy-c	2	0	6
O-Chlorophenol	Neoprene	4	0	6
O-Chlorophenol	PA	4	0	6
O-Chlorophenol	PVDF	1	0	6
Os 45 Type 111 (os4s)	EPDM	4	0	6
Os 45 Type 111 (os4s)	FKM	2	0	6
Os 45 Type 111 (os4s)	Neoprene	1	0	6
Os 45 Type IV (os45-1)	EPDM	4	0	6
Os 45 Type IV (os45-1)	FKM	2	0	6
Os 45 Type IV (os45-1)	Neoprene	1	0	6
1,4 Dioxane	(modified)-PES	3	0	6
1,4 Dioxane	Cellulose Ester	4	0	6
1,4 Dioxane	Fluorocarbon	2	0	6

Figura 3.8 Query ComChemResult e relativi output [10]

La query utilizza, come visibile, un'altra sotto-query realizzata per rendere più visibile e chiaro il codice permettendo così una più immediata manutenzione.

L'algoritmo di ricerca è una semplice query deputata ad individuare il record cercato nel risultato delle due.

Successivamente il sistema è stato espanso per sopperire alla necessita di immagazzinare le informazioni relative ad i prodotti per le pulizie. In Figura 3.9 è visibile il nuovo schema relazionale.

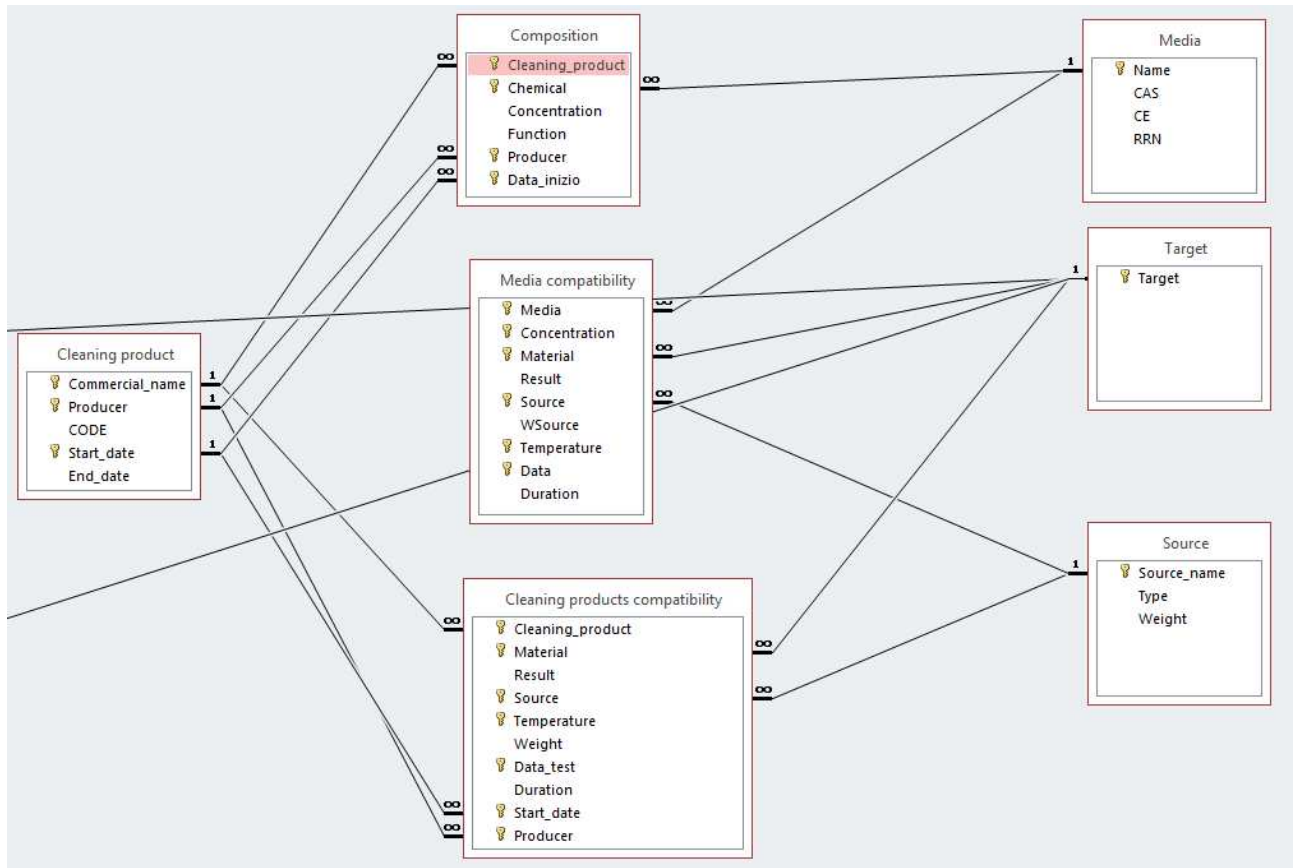


Figura 3.9 Schema relazionale comprendente la parte riguardante i detersivi

La tabella Cleaning Product descrive l'entità prodotto per le pulizie caratterizzata dal Commercial name, Producer, Code, Start Date/End Date. La chiave primaria è la combinazione <Commercial name, Producer, Start date>. La tabella Composition combina gli agenti chimici visti precedentemente con i prodotti per le pulizie per tener traccia della loro composizione e delle concentrazioni. La tabella Cleaning Products compatibility è analoga a quella vista precedentemente per i media. Questa rappresenta i test di compatibilità tra materiali e agenti per le pulizie.

Le query precedenti sono state modificate come visibile in Figura 3.10.

Query intermedia

SELECT

CD.Cleaning_product, CD.Producer, CD.Start_date, CD.Material,

Round((Sum (CD.Result*CD.Weight))/(Sum (CD.Weight)),0)AS Compatibility,

Count (CD.Source) AS N_Fonti,

Round ((StDevP (CD.Result)), 0) AS Reliability

FROM [Cleaning products compatibility] AS CD

GROUP BY CD.Cleaning_product, CD.Producer, CD.Start_date, CD.Material;

Query finale

SELECT

Q.Cleaning_product, Q.Producer, Q.Start_Date, Q.Material, Q.Compatibility,

Q.Reliability,

Round((Q.N_Fonti)/(SELECT COUNT(S.Source_name) FROM Source as S)*100) AS
Availability

FROM CompDet1 AS Q;

Figura 3.10 Query ComCHemResult per la versione comprendente i prodotti per le pulizie [10]

La query intermedia opera sulla tabella Cleaning products compatibility. Gli attributi di raggruppamento sono scelti in modo che vengano individuati tutti i dati riguardanti la combinazione tra materiale e agente per le pulizie. Di tutti quei valori viene calcolata la media pesata (arrotondata ad intero), il numero di fonti e la deviazione standard (sempre arrotondata ad intero). La query finale utilizza il campo nFonti della query precedente per calcolare la disponibilità (rapporto tra fonti totali e fonti riscontrate per quel dato) riportato in percentuale.

Sebbene l'introduzione dei detergenti non ha influito molto sulla logica dell'elaborazione dei dati per l'ottenimento dei risultati di compatibilità, dal punto di vista della ricerca è stato necessario effettuare degli aggiornamenti. Si prenda il caso della ricerca di compatibilità chimica tra detergente D_x e materiale M_y , assumendo che D_x sia composto dagli agenti chimici A_1, A_2, A_3 . All'atto di una ricerca di compatibilità risulta necessario individuare i record di compatibilità relativo a D_x e M_y . Nel caso non

siano presenti informazioni riguardo la compatibilità tra D_x e M_y verrà rappresentata invece dalla compatibilità tra (A_1, A_2, A_3) e M_x .

A questo punto è possibile introdurre lo schema relazione finale implementato (Figura 3.11).

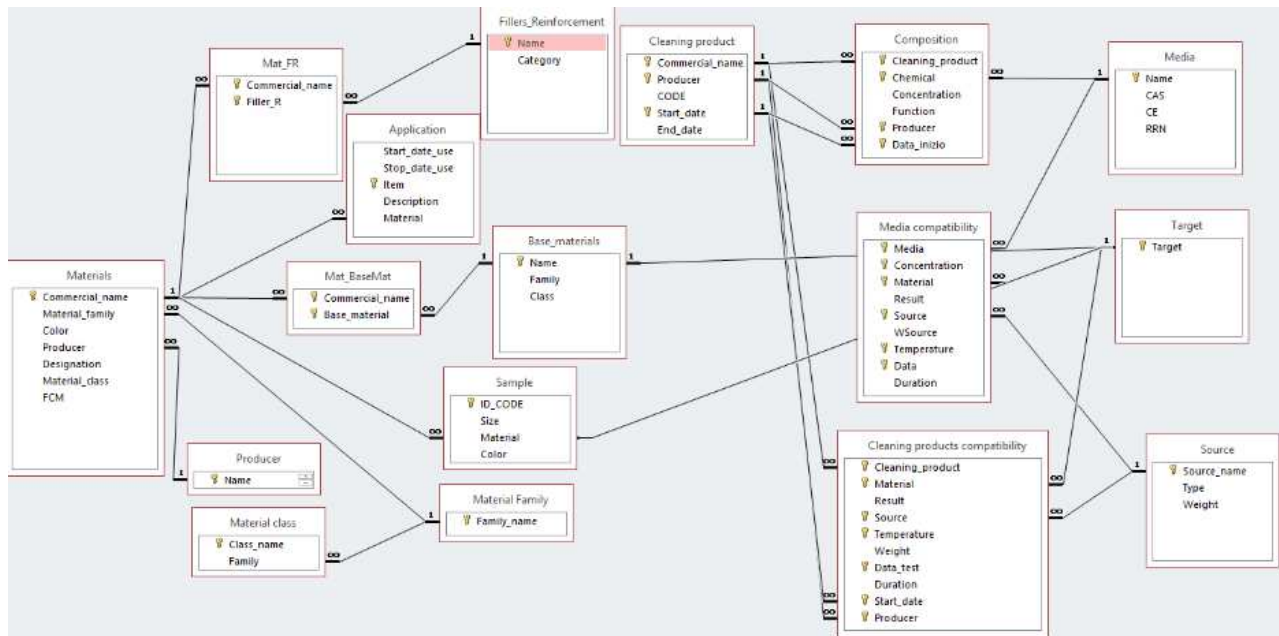


Figura 3.11 Schema relazionale del database finale

Come visibile nella parte sinistra sono state aggiunte delle entità al fine di immagazzinare le informazioni relative ad i vari materiali in modo da poter definire anche materiali composti a partire dai singoli materiali che li costituiscono.

L'utente all'atto della ricerca opererà sull'interfaccia visibile nella figura seguente.

The interface is titled "Chemical compatibility research" and includes the following elements:

- Metadata fields:** Date, Required by, Written by, Approved by.
- Search filters:** Cleaning product, Testing materials, Media.
- Data Tables:**
 - Cleaning_product:**

Cleaning_product	Release_date	Producer
BRILLMATIC	01/01/2004	ALLEGRINI
Clear Dry HD	01/01/2004	ECOLAB
Lime-A-way extra NF	01/01/2004	ECOLAB
*		
 - Material:**

Material
ABS
Cellulose Ester
Epoxy
Geolast
HDPE
L. 420
 - Chem:**

Chem
Acetanilide
Acetic Acid
Acetic Oxide
Acetyl Chloride
*
- Buttons:** Add cleaning product, Add material, Add media, Search.

Figura 3.12 Interfaccia utente per le ricerche di compatibilità

In alto sono presenti quattro caselle di testo per l'inserimento di informazioni descrittive della ricerca. Al di sotto sono presenti delle caselle combinate (caselle di testo con freccia per scorrimento) che permettono di scegliere gli input della ricerca. Questi campi dispongono di un menu a tendina che elenca i record relativi a quell'insieme che contengono il testo inserito. Le tre tabelle in modalità "foglio dati" sono tabelle temporanee contenenti gli input per la ricerca che nel codice verranno tradotte a "recordset" per poter essere scorse in modo efficace:

1. rsPP è il recordset contenente i detergenti di input (tabella sinistra);
2. rsMat è il recordset contenente i materiali di input (tabella centrale);
3. rsAC è il recordset contenente gli agenti chimici (tabella destra).

Al click, per ogni materiale in rsMat viene effettuata una ricerca di compatibilità con ogni detergente in rsPP tramite la funzione Check, secondo quanto visibile in Figura 3.13.

Funzione principale

```
Function clickButtonResearch ()
  If (rsPP.recordCount > 0) Then
    rsPP.MoveFirst
    For (Mat m: rsMat)
      For (PP p: rsPP)
        Check (PP, m)
      rsPP.moveFirst
    rsMat.moveFirst

  If (AC.recordCount > 0) Then
    rsAC.MoveFirst
    For (Mat m: rsMat)
      For (AC ac: rsAC)
        ACheck (ac, m)
      rsPP.moveFirst
    rsMat.moveFirst
```

Figura 3.13 Funzione principale dell'algoritmo di ricerca [10].

Finito il primo ciclo sui materiali il puntatore al recordset dei materiali viene rifatto puntare al primo elemento e si inizia un nuovo ciclo con gli agenti chimici in rsAC con un'altra funzione, Check.

Funzione: Check

```
Function Check (String CP, String SD, String P, String M)
  Recordset rpComp; # contiene I component chimici di CP
  Int count; # n° di voci trovate per dato di input
  If (count > 5)
    Insert (P_M)
  Else if (count > 0)
    Warning IO () -> Trovate solo "count" voci, scomporre o
    accettare le voci trovate
    If (User_response = yes)
      Insert (P_M)
    Else For (Ac ac: rpComp)
      Check1 (cp, SD, ac, M)
  Else
    For (AC ac: rpComp)
      Check1 (cp, SD, ac, M)
```

Figura 3.14 Funzione Check [10].

Questa funzione gestisce la compatibilità tra un detergente e un materiale generico. In prima istanza viene verificato che esistano compatibilità dirette, e in base al numero di voci vengono effettuate le seguenti scelte:

1. >5 il risultato andrà inserito nella tabella P_M;
2. $5 > \text{count} > 0$ avviso tramite pop-up all'utente. L'utente può accettare le poche voci riscontrate (almeno una) rispondendo sì al pop-up. Se risponde no si cercano le compatibilità con i componenti del detergente;
3. $= 0$ in questo caso non ci sono scelte da fare è necessario decomporre il detergente e testare ogni componente con il materiale.

Quindi nel caso sia necessario verrà utilizzata la funzione Check1, che si occupa della ricerca di compatibilità tra un componente di un detergente e un materiale Figura 3.15.

Funzione: Check1

```
Function Check1 (String AC, String cp, String SD, String P, String M)
  Int count #n° voci <component, M>
  Bool isComp = isComplex(M) #M è un materiale composto?
  If (count > 5)
    Insert (P_AC_M);
  Else if (count > 0)
    If (isComp)
      Warning IO () -> Trovate solo "count" fonti, accettare o
scomporre il materiale
      If (User_response = yes)
        Insert (P_AC_M);
    Else
      Recordset rsComp -> componenti del materiale
      For (Mc mc:rsComp)
        Bool C3 = Check2 (cp, SD, P, mc, M);
        Check3 (cp, SD, P, MC, M, C3);
  Else
    If (isComp)
      Recordset rsComp -> componenti del materiale
      For (Mc mc:rsComp)
        Bool C3 = Check2 (cp, SD, P, mc, M);
        Check3 (cp, SD, P, MC, M, C3);
  Else
    Print video -> "Nessuna voce trovata per la ricerca effettuata"
```

Figura 3.15 Funzione Check1 [10]

Come visibile viene effettuato un controllo per verificare se il materiale sia composto o meno tramite isComplex con una. Successivamente, per mezzo della stessa tecnica utilizzata in precedenza vengono effettuate le seguenti scelte:

1. >5 Vengono ritornati i risultati ottenuti;
2. $5 > \text{count} > 0$ -> si può scegliere se accettare le poche voci trovate oppure effettuare la scomposizione, ma in questo caso per il materiale. Quindi, nel caso di un materiale composto, per ogni componente verranno chiamate due funzioni mutualmente esclusive:
 - a. La prima funzione, Check2, testa i vari componenti del materiale con i detergenti ritornando un valore booleano, C₃. Questo valore è True se Check2 ha fornito risultati soddisfacenti mentre è False se nessun risultato è stato ottenuto;
 - b. La seconda funzione, Check3, testa i in modo incrociato i componenti del detergente e del materiale. Tra i parametri di input è presente anche un campo booleano corrispondente a C₃ ovvero l'esito della funzione Check2. Qual ora fosse False la funzione Check3 può venir eseguita altrimenti non effettuerà nessuna operazione.

3. = 0 In questo caso se il materiale di input non è composito, il messaggio sarà l'assenza di dati. Nel caso opposto si passa al punto 2 con isComp = True, procedendo con Check2 o Check3.

Funzione: Check2

```
Function Boolean Check2 (String BM, String M, String cp, String SD,
String P)
  Boolean result = True; #sarà il valore assegnato a C3
  Int count -> #n° di voci tra il detergente il componente di M (BM)
  If (count > 0)
    result = False;
    Insert (P_M_BM);
Return result;
```

Figura 3.16 Funzione Check2 [10].

Funzione che inserisce i valori nelle tabelle di output, se ci sono, settando la variabile booleana result con il valore False e quindi evitando che check3 operi. Nel caso opposto viene restituita esclusivamente la variabile result inizializzata a True permettendo a check3 di effettuare una ricerca dei valori.

Funzione: Check3

```
Function Check3 (String AC, String cp, String SD, String P, String
BM, String M, Boolean C3)
  If C3
    Insert (P_AC_M_BM);
```

Figura 3.17 Funzione Check3 [10].

Funzione anche questa molto semplice che opera nel caso in cui C3 abbia valore True inserendo i record trovati altrimenti non restituisce dati. Il risultato della chiamata principale (e di conseguenza di tutte le sub-routine appena descritte) permette che vengano riempite le tabelle temporanee descritte sopra (P_M, P_M_BM...).

3.5 Aspetti critici dell'analisi preliminare

Quanto descritto in questo capitolo è focalizzato al supporto degli operatori nella fase di analisi, ispezione e della pianificazione sperimentale. Queste tre parti dell'analisi fanno parte di quella che può essere definita l'analisi preliminare. Infatti in queste tre fasi vengono raccolte le informazioni necessarie, formulate le ipotesi e definiti i piani sperimentali necessari a portare a termine l'indagine. Questo insieme di informazioni saranno poi trasferite ad eventuali laboratori esterni per proseguire nell'analisi sperimentale. Quindi la buona riuscita di questa parte dello studio è fondamentale al fine di fornire le adeguate informazione ed indicazioni. Nonostante le linea guida cerchi di minimizzarle, alcune criticità permangono:

- Per quanto si possa cercare di definire una linea guida gli operatori inesperti tenderanno sempre a porre l'attenzione, durante la fase di anamnesi, sugli aspetti in cui sono più formati;
- Per quanto si possa dare delle indicazioni sull'effetto dell'ambiente (per mezzo del database), un operatore non istruito sui fenomeni di degrado potrebbe avere difficoltà ad individuare quelli più plausibili.
- Un'ispezione non attenta può portare a trascurare dettagli importanti ai fini dello studio.
- La somma delle problematiche esposte nei punti precedenti può portare alla formulazione di ipotesi poco probabili.
- Il livello di approfondimento dello studio è lasciato alla discrezione dell'ente richiedente o dell'operatore sulla base delle necessità aziendali.

Nonostante le criticità evidenziate il processo si è dimostrato efficace per l'ottenimento di risultati utili, come verrà evidenziato nei capitoli successivi.

3.6 Bibliografia

1. **Camozzi.** camozzi.com. [Online] 2013.
<http://catalogue.camozzi.com/Download.aspx?id=269>.
2. **Brandoni.** Idroenerga. [Online] 2013.
<http://www.idroenergiaitalia.it/idroenergiaitalia/documenti-idroenergiaitalia/ODE/Compatibilita-chimica-dei-materiali-sostanze%20chimiche-Viton-NBR-PTFE-EPDM.pdf>.
3. **Arimes, Tom.** *HVAC and Chemical Resistance Handbook for the Engineer and Architect: a Compilation*. s.l. : BCT Inc., 1994.
4. **William Woishnis, Sina Ebnesajjad.** *Chemical Resistance of Specialty Thermoplastics, Volume 3*. s.l. : William Andrew, 2012.
5. **M-Base.** Chemical Resistance of Plastics and Elastomers. [Online]
<http://chemicalresistance.materialdatacenter.com/el/chemres/>.
6. **Fink, Johannes.** *High Performance Polymers*. s.l. : William Andrew, 2014.
7. **McKeen, Laurence.** *The Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers*. s.l. : William Andrew, 2014.
8. **Drobny, Jiri George.** *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. 2014 : Wiliam Andrew.
9. **Michael Schneider, Judith Gersting.** *Informatica*. s.l. : Apogeo Education, 2007.

4 Utilizzo dell'approccio: casi studio



4.1 Scambiatore di calore a piastre

4.1.1 Introduzione

In questa sezione sarà esposto un esempio di un caso di studio riguardante la failure analysis di uno scambiatore di calore a piastre (PHE, plate heat exchanger) usato come condensatore in un abbattitore di calore. In questo caso, la procedura di failure analysis ha riguardato una caratterizzazione approfondita di tipo morfologico, chimico ed elettrochimico delle piastre dello scambiatore. I PHE sono fondamentalmente composti da piastre sovrapposte. Queste piastre sono solitamente ondulate per indurre un flusso non laminare dei liquidi che circolano nel sistema. I fluidi che passano attraverso il PHE sono separati da guarnizioni. Nei PHE questi fluidi passano nell'intercapedine tra le piastre in modo alternato. I PHE sono normalmente utilizzati in diversi settori, tra cui le apparecchiature per la ristorazione, i sistemi di condizionamento e refrigerazione, negli impianti di estrazione di gas e petrolio offshore, in applicazioni marine, nell'industria chimica, nell'industria della carta e per la produzione energetica solare [1]. L'ampio utilizzo di questo tipo di scambiatori di calore è principalmente dovuto ad un elevato coefficiente di scambio termico che si instaura grazie ad un'elevata superficie di scambio ed al flusso non laminare. A causa dell'elevato coefficiente di scambio termico, i PHE sono solitamente più compatti e meno costosi di altri tipi di scambiatori di calore [1]. Fenomeni di rottura in esercizio di questi tipi di scambiatori di calore sono di solito dovuti alle seguenti cause: ostruzioni dovute ad incrostazioni, corrosione ed erosione [1-3], ma sono riportati anche casi di cedimento per fatica [4]. È noto che gli acciai inossidabili austenitici possono essere soggetti a corrosione localizzata sotto forma di vaiolatura quando a contatto con acqua di rete in particolari condizioni [5]. Queste condizioni includono: presenza di cloruri, elevata concentrazione di ossigeno o di altri forti ossidanti ed alta temperatura [6-8]. La corrosione per vaiolatura è caratterizzata da una acidificazione della soluzione aumentandone fortemente la sua aggressività per il substrato [9]. I manufatti in acciaio inossidabile, per alcune geometrie, possono subire processi corrosivi di tipo interstiziale. Anche in questo caso, l'elettrolita all'interno del interstizio potrebbe diventare acido a causa di una diminuzione della concentrazione di ossigeno [10]. Per entrambi i tipi di corrosione l'aumento della concentrazione di cloruri e della temperatura porta ad una maggiore suscettibilità alla corrosione localizzata degli acciai inossidabili austenitici [11-14]. L'approccio sperimentale seguito in questo capitolo per la procedura di failure analysis dello scambiatore a piastre consiste nella procedura descritta nella prima parte di questa tesi.

4.1.2 Anamnesi

Lo scambiatore di calore a piastre oggetto di questo studio ha operato in un'installazione presso un cliente per circa nove mesi. Esso è composto da piastre in

acciaio austenitico inossidabile AISI 304 saldate tra di loro per mezzo di un processo di saldobrasatura con lega di rame. Il flusso caldo all'ingresso dello scambiatore avviene ad una temperatura compresa tra i 55 ed i 70°C ad una pressione tra 2,1 e 2,9 bar. Il componente, utilizzato come condensatore, fa parte del ciclo frigorifero di un abbattitore di calore che il cliente utilizza all'interno della cucina di un hotel sito a Malta. La vita utile riscontrata presso questa installazione risulta essere decisamente inferiore a quella attesa e non allineata con quella riscontrata in altre installazioni. È stato registrato che diversi scambiatori a piastre presentano cedimenti all'incirca dopo lo stesso periodo di tempo presso questa installazione. Infatti l'assistenza clienti ha dovuto intervenire per sostituire il componente registrando sempre lo stesso tipo di problema sul componente. Non è stato possibile però analizzare altri campioni se non quello considerato in questo lavoro che è da ritenersi rappresentativo del tipo di cedimento dello scambiatore. In particolare, il cliente riscontra che dopo questo periodo di tempo il componente perde l'abilità di ridurre la temperatura del fluido refrigerante e si riscontra una miscelazione di quest'ultimo con l'acqua utilizzata per lo scambio termico. I liquidi utilizzati in questa macchina sono R404A e acqua di rete utilizzata nell'hotel per usi sia sanitari che alimentari. Essendo sita a Malta l'acqua di falda risulta essere molto salina (valori molto vicini a quelli dell'acqua di mare, si veda in seguito) e viene quindi trattata prima dell'ingresso nella rete. Uno schema dell'impianto di trattamento dell'acqua è visibile in Figura 4.1. Come si può osservare, dopo un serbatoio di accumulo dell'acqua in ingresso sono posti dei filtri atti ad effettuare un processo di osmosi inversa. Successivamente avviene la risalinizzazione, in un apposito serbatoio, ed una sanitizzazione tramite addizione continua per mezzo di un sistema automatico di Chlorostabil 299-B (una soluzione di ipoclorito di sodio). Alla fine dell'impianto è posta una vasca nella quale vengono effettuate periodicamente delle analisi della composizione dell'acqua. A seguito di queste analisi, può avvenire un'ulteriore aggiunta di agente sanitizzante direttamente in questa parte dell'impianto. Dall'analisi di compatibilità chimica effettuata con il sistema descritto nei capitoli precedenti è emersa una possibile pericolosità del sanitizzante in quanto contenente composti clorurati che possono influenzare il contenuto di cloruri dell'acqua che, come noto, possono essere causa di attacchi corrosivi localizzati sulle leghe utilizzate per la produzione del componente sotto indagine.

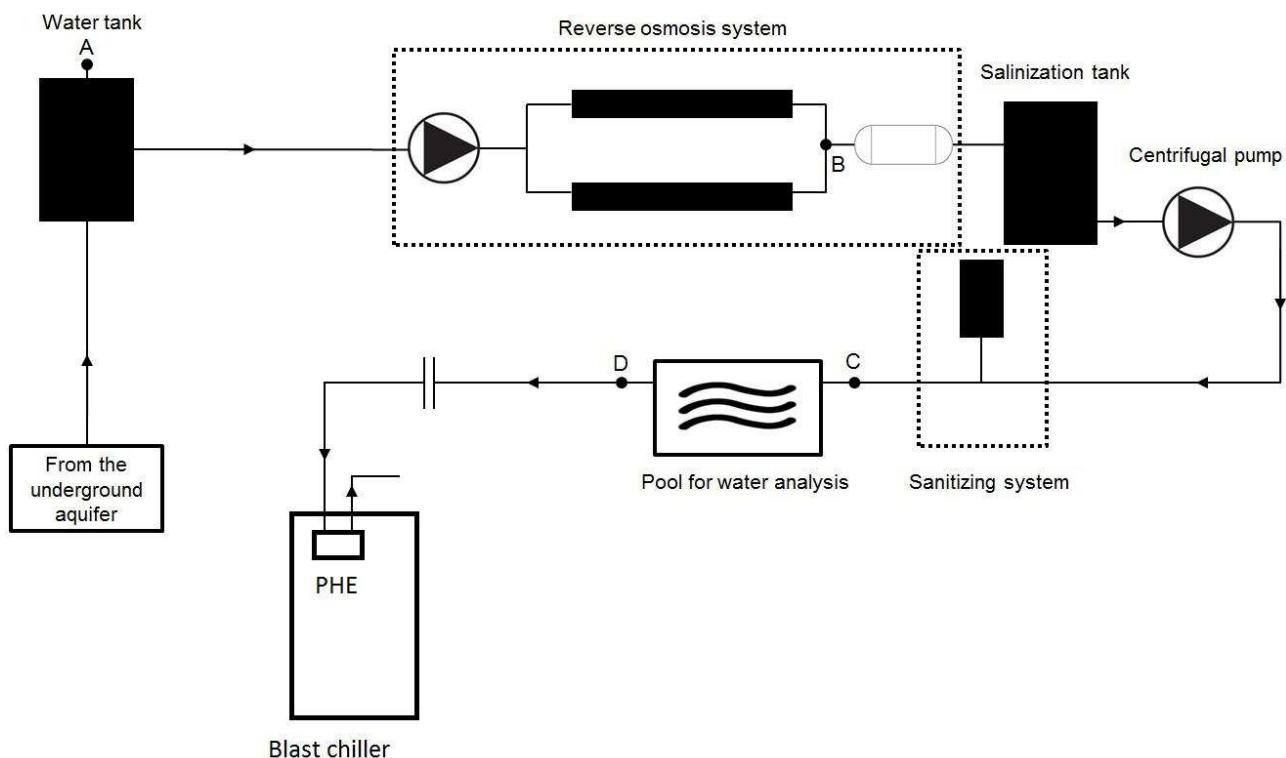


Figura 4.1 Schema dell'impianto di trattamento dell'acqua utilizzata nello scambiatore a piastre. I punti indicati con le lettere indicano dove sono stati raccolti campioni d'acqua: A (serbatoio di accumulo acqua di falda), B (uscita dal sistema ad osmosi inversa), C (zona a valle del sistema di sanitizzazione) e D (uscita dall'impianto trattamento acque).

4.1.3 Ispezione visiva

All'arrivo, lo scambiatore a piastre non presentava fenomeni evidenti di cedimento all'ispezione visiva. Si è proceduto quindi al taglio per consentire l'ispezione interna dello stesso. In Figura 4.2 è visibile la sezione effettuata nella zona di ingresso dei fluidi. Una delle piastre ha subito una perforazione proprio in questa zona (area contrassegnata in figura). La zona di sinistra è quella lambita dall'acqua, l'altra dal liquido refrigerante R404A, la cui composizione è riportata in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Composizione del fluido refrigerante R404A.

Chemical compound	Volume fraction (%)
1,1,1-trifluoroethane	52
Pentafluoroethane	44
1,1,1,2-tetrafluoroethane	4

Nelle giunzioni di ingresso sono visibili dei depositi molto aderenti. Depositi analoghi sono visibili sulla superficie delle piastre che costituiscono il componente. In Figura 4.2B si può notare che nel caso delle superfici in contatto con acqua si hanno depositi giallastri, mentre i depositi sul lato a contatto con il refrigerante questi assumono colorazione nera. Si può anche notare come i depositi risultino uniformi sia nella zona a contatto con il refrigerante che in quella a contatto con l'acqua.

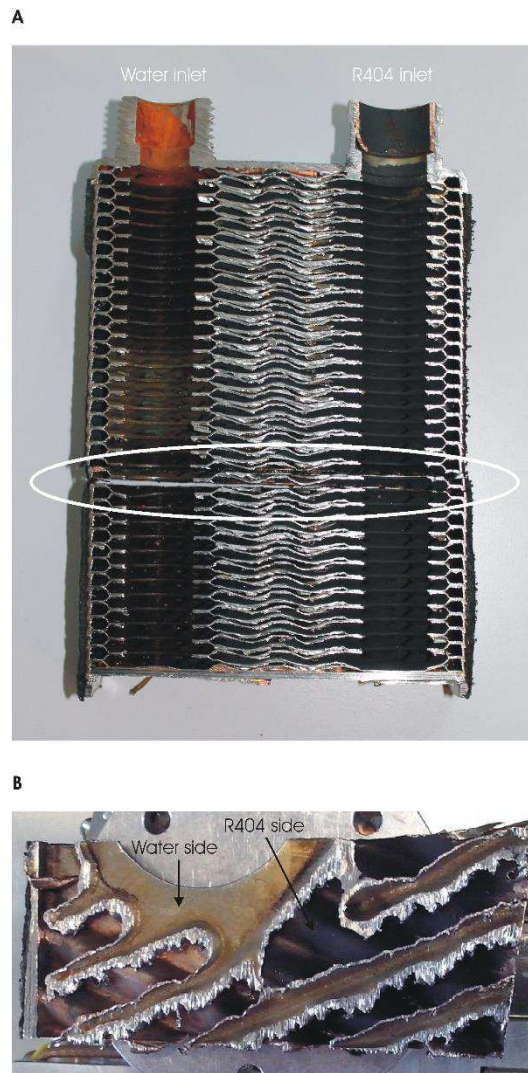


Figura 4.2 A) Fotografia della sezione di ingresso del PHE (A). La regione dove avviene la miscelazione dei fluidi è indicata in figura. B) Fotografia di una piastra, sono visibili depositi giallastri nella zona in contatto con acqua e nerastrati nella zona in contatto con l'R404A.

La piastra perforata è stata estratta per le successive analisi. In Figura 4.3 A è visibile questa parte del componente. Nella Figura 4.3 B la freccia indica la zona perforata. In Figura 4.3 B è visibile come il foro (indicato dalla freccia) si sia formato vicino alla brasatura in un punto di sovrapposizione delle piastre. Questo danno appare essere la causa della miscelazione dei fluidi.

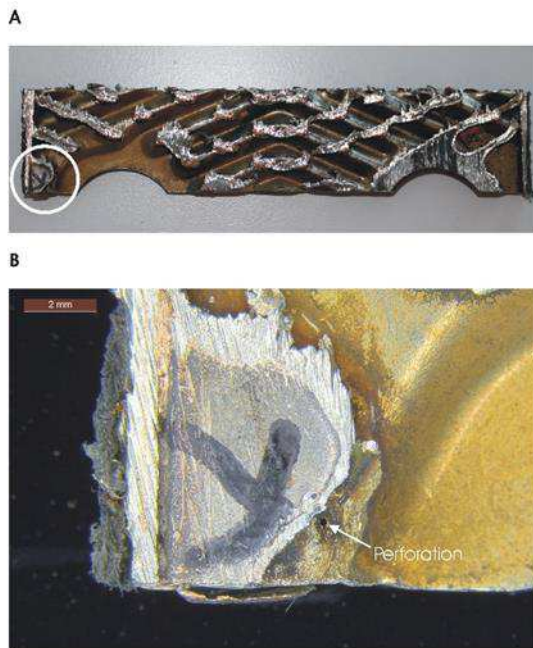


Figura 4.3 A) Fotografia della piastra perforate. La zona forata è indicata dalla freccia. B) La fotografia mostra come il foro si sia formato nei pressi della brasatura.

4.1.4 Pianificazione sperimentale

Per verificare che il materiale di cui sono composte le piastre dello scambiatore sia effettivamente AISI 304, è stata effettuata un'analisi chimica mediante ICP-OES. Per verificare l'effettiva possibilità che l'acqua potesse essere causa della perforazione, sono stati analizzati dei campioni prelevati nei punti A, B, C e D visibili in Figura 4.1. In tali punti sono stati misurati i pH, conducibilità, durezza totale e contenuto di cloruri. PH e conducibilità sono stati misurati per mezzo di un pH-metro HI 9812-5 prodotto da Hanna Instruments. Il contenuto di Cl^- e la durezza totale sono stati misurati tramite gli appositi kit di titolazione prodotti da Mcolortest.

Per individuare la tipologia di danno subito e da dove ha avuto origine il danno, è stata effettuata un'analisi morfologica della zona forata. Per ottenere questo risultato è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (SEM) ed uno stereomicroscopio ottico. Queste analisi sono state effettuate su entrambi i lati della piastra, quindi sia quello in contatto con l'acqua che quello in contatto con il fluido refrigerante. Per ottenere informazioni di tipo chimico, i depositi sulle superfici interne del PHE sono stati analizzati mediante tecnica EDXS.

Il comportamento elettrochimico dell'acciaio impiegato per la costruzione dello scambiatore è stato valutato mediante curve di polarizzazione potenziodinamica per mezzo di un potenziostato AUTOLAB PG STAT 305N. Si è utilizzata una configurazione di prova a tre elettrodi (di lavoro, riferimento e controelettrodo). L'elettrodo di riferimento è di tipo Ag/AgCl (3M KCl) ed il controelettrodo è una lamina di platino. Come elettrodo di lavoro sono stati utilizzati dei campioni ricavati dal materiale costituente uno scambiatore analogo a quello sotto indagine ma non impiegato in esercizio (non corrosivo). È stata utilizzata sia una cella Avesta con o-ring che una cella convenzionale con o-ring. Questa scelta è stata presa con il fine di confrontare i risultati ottenuti quando si instaura un fenomeno di vaiolatura ed uno di

corrosione in fessura. Come elettroliti sono stati utilizzati i campioni d'acqua prelevati nei punti B e D di Figura 4.1. Per entrambe le tipologie di cella sono stati eseguiti i test con entrambi gli elettroliti, al fine di valutare l'evoluzione dell'aggressività dell'acqua lungo la linea dell'impianto di trattamento.

4.1.5 Risultati e discussione

L'analisi chimica del materiale di cui sono costituite le piastre del condensatore sono visibili in Tabella 4.1 e risulta essere in linea con la composizione dell'acciaio AISI 304.

Tabella 4.2 Risultati analisi ICP-OES.

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Mo
0.035	1.275	0.473	0.034	0.0001	17.98	8.09	8.56	0.36

I risultati dell'analisi delle acque sono visibili in Tabella 4.3. La conducibilità, la durezza totale ed il contenuto di cloruri del primo campione (A) sono al di fuori del campo di misura degli strumenti utilizzati. In particolare, sono al di sopra del valore massimo misurabile.

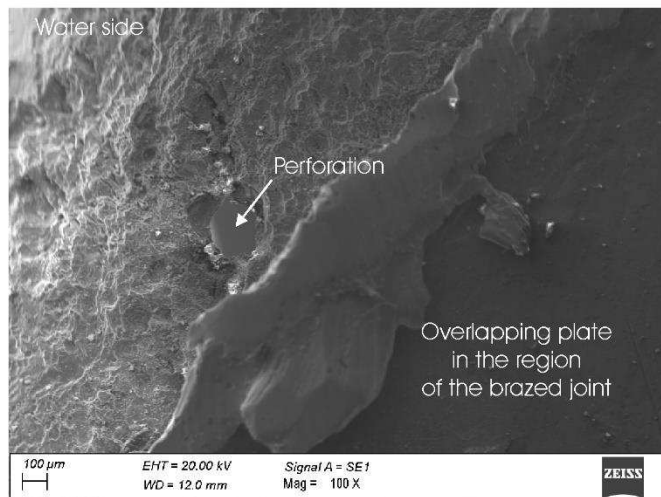
Tabella 4.3 Analisi delle acque estratte dai punti A, B, C e D dell'impianto di trattamento.

Water sample	pH	Conductivity (µS/cm)	Total hardness (mg/l)	Cl content (mg/l)
A	7.1	Out of range	Out of range	Out of range
B	7.6	40	10	24
C	8.7	70	25	24
D	7.1	150	40	54

Il campione B presenta i valori più bassi di conducibilità, durezza totale e contenuto di cloruri. Questo risultato non stupisce in quanto è l'acqua in uscita dal trattamento di osmosi inversa. Questi parametri tendono ad aumentare lungo la linea dall'impianto. Infatti i cloruri passano da un valore di 24 mg/l a valle dell'osmosi inversa per arrivare ad un valore di 54 mg/l alla fine dell'impianto. Dalle informazioni fornite dal conduttore dell'impianto risulta che i valori di cloruri nel punto D possono essere molto variabili, raggiungendo anche quantità di cloruri superiori ad i 400mg/l. Questo conferma la potenziale aggressività dell'acqua che per valori superiori a 200 ppm può essere aggressiva per l'acciaio AISI304 [15].

In Figura 4.4 è visibile un'immagine ottenuta al SEM della zona limitrofa al foro su entrambi i lati della superficie della piastra dello scambiatore dove è stata riscontrata la perdita.

A



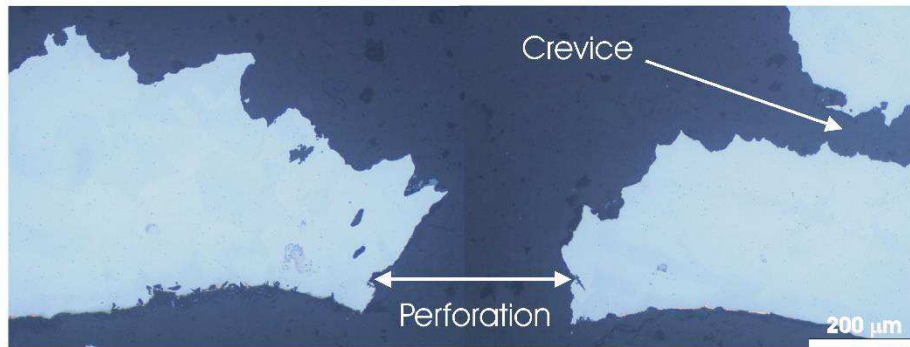
B



Figura 4.4 A) Immagine SEM della zona perforata nel lato a contatto con acqua; B) ed in contatto con il fluido refrigerante.

In particolare, la Figura 4.4 A si riferisce al lato in contatto con acqua (la composizione è quella riscontrata nel punto D dello schema dell'impianto di trattamento acque) mentre la Figura 4.4 B si riferisce alla zona in contatto con il refrigerante R404A. Come visibile, la perforazione è avvenuta vicino alla brasatura. In questa zona, nel lato a contatto con acqua, è visibile quello che sembra essere il risultato di un processo corrosivo a discapito dell'acciaio. L'attacco è meno evidente sul lato della piastra in contatto con il refrigerante, anche se sulla superficie possono essere osservati depositi piuttosto abbondanti. In Figura 4.5 A è possibile vedere un'immagine ottenuta al microscopio ottico della zona perforata.

A



B

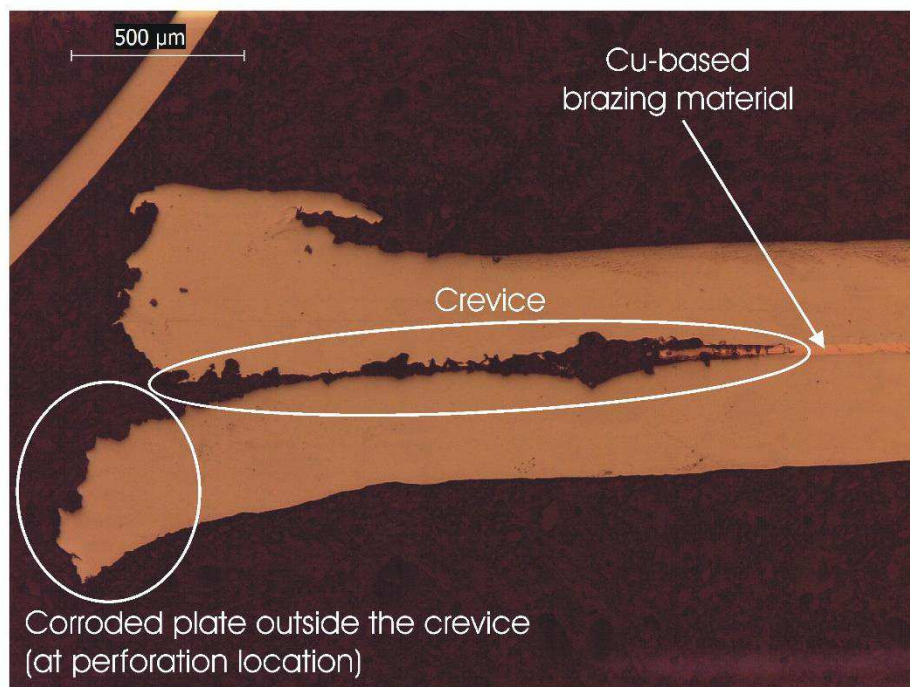


Figura 4.5 A) Micrografia ottica della zona perforata; B) e zona che ha subito corrosione in fessura vicino alla brasatura.

L'attacco dell'acciaio è chiaramente visibile sulla superficie superiore della piastra, che è in contatto con l'acqua in esercizio. La superficie inferiore della piastra a contatto con il refrigerante R404 mostra attacco minore o assenza di corrosione. La fessura indicata tra le due piastre sovrapposte in corrispondenza del giunto brasato (indicata nella Figura 4.5 A) corrisponde alla regione di sovrapposizione visibile in Figura 4.4 A. Per maggior dettaglio dell'interstizio si vedano le immagini di Figura 4.4 B e Figura 4.6.

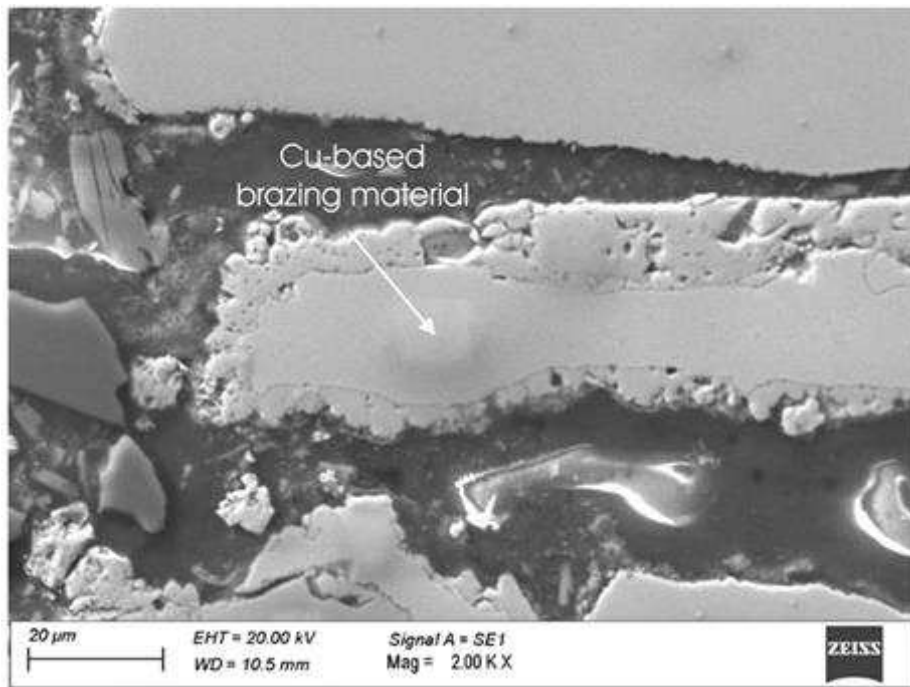


Figura 4.6 Dettaglio SEM del materiale di brasatura.

Nella prima di queste due si può vedere come il materiale di giunzione sia stato completamente rimosso per una lunghezza pari a circa 1,5 mm, probabilmente come risultato di un processo corrosivo. Parte del materiale di brasatura è ancora presente (zona destra dell'immagine). Inoltre, all'interno dell'interstizio, è visibile il risultato di un pesante attacco corrosivo. Ciò indica che si è instaurato un ambiente molto aggressivo in quella zona del componente. Ulteriore conferma si ha osservando la Figura 4.6 in cui viene analizzato un dettaglio dell'interstizio. Sembra quindi che la piastra abbia subito un attacco di tipo corrosivo interstiziale, con una zona in cui si è formato un danno profondo associabile a vaiolatura. Ne deriva che lo strato passivo dell'acciaio non è stato in grado di proteggere il materiale sottostante dall'ambiente. Anche il materiale di brasatura a base di rame sembra aver subito un processo corrosivo e risulta essere visibilmente ossidato. Questo indica che anche il materiale di brasatura non è in grado di resistere ad attacchi corrosivi nell'ambiente di lavoro dello scambiatore.

Il processo corrosivo riscontrato sembra essere riconducibile alla presenza di ossidanti all'interno dell'acqua. Si suppone che i prodotti sanitizzanti utilizzati, alle concentrazioni utilizzate, possano aver indotto la rottura dello strato passivo dell'acciaio inossidabile. Questo fatto, favorito dalle alte temperature di lavoro, può aver causato l'attacco corrosivo riscontrato. Anche l'acidificazione dell'elettrolita che avviene nei processi corrosivi in fessura può aver contribuito alla formazione della morfologia riscontrata. Infatti parte di questo elettrolita acido può essere fuoriuscito dalla zona dell'attacco andando ad aggredire le zone limitrofe, come riscontrato in Figura 4.3 B. Inoltre l'accoppiamento galvanico tra acciaio non più passivo ed il materiale di brasatura può aver accelerato il fenomeno corrosivo.

Come visibile in Figura 4.2 le piastre dello scambiatore risultano essere ricoperte di prodotti di corrosione su entrambi i lati. Questi appaiono di colore giallastro nel lato in contatto con acqua e di colore nero nel lato in contatto con il fluido refrigerante. In Figura 4.7 A è visibile un'immagine SEM della superficie in contatto con acqua e le zone dove sono stati acquisiti degli spettri EDXS.

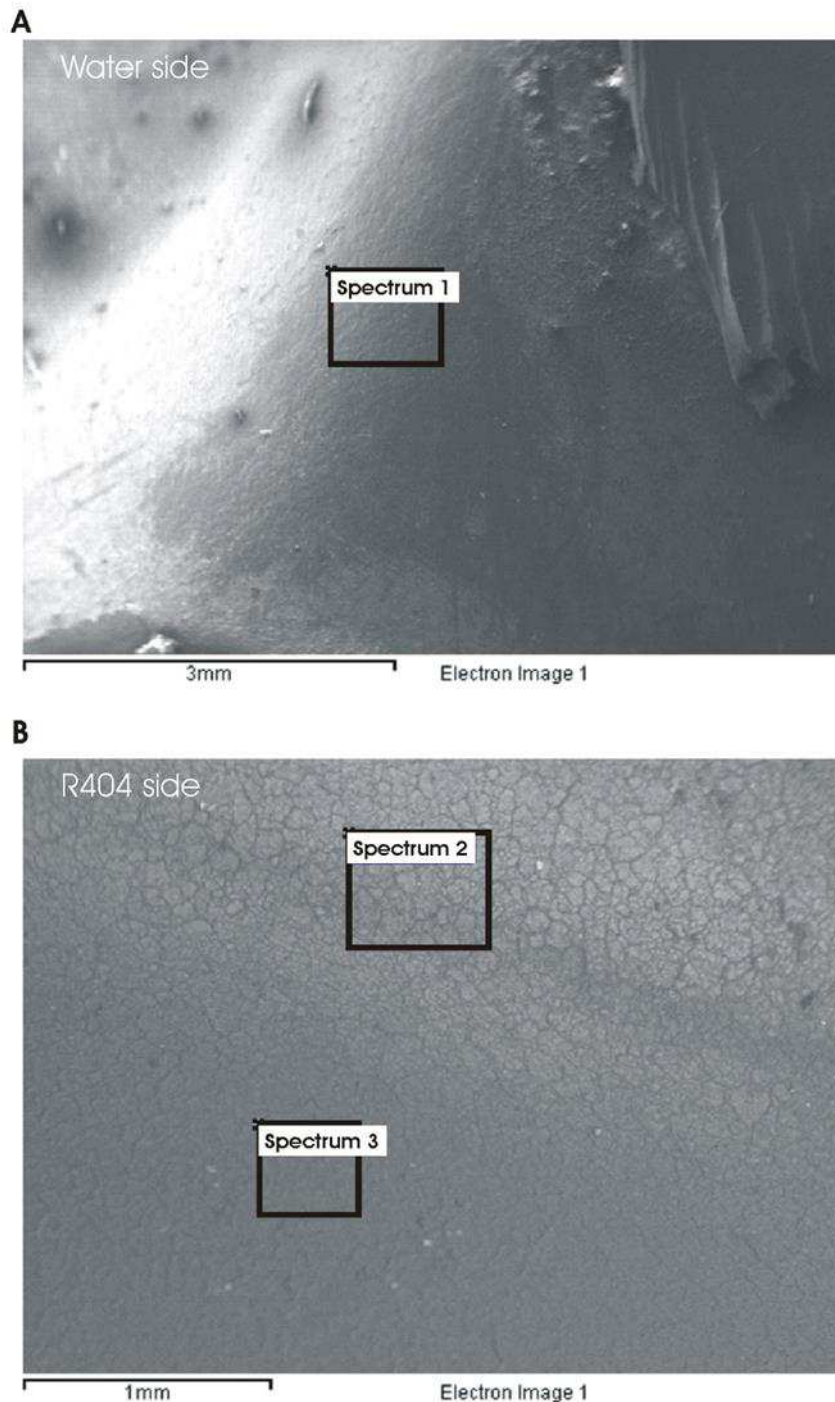


Figura 4.7 A) Immagine SEM dei depositi che ricoprono la superficie in contatto con acqua; B) depositi che ricoprono la superficie in contatto con il liquido refrigerante. Nelle immagini sono riportate le zone dove sono stati acquisiti gli spettri EDXS.

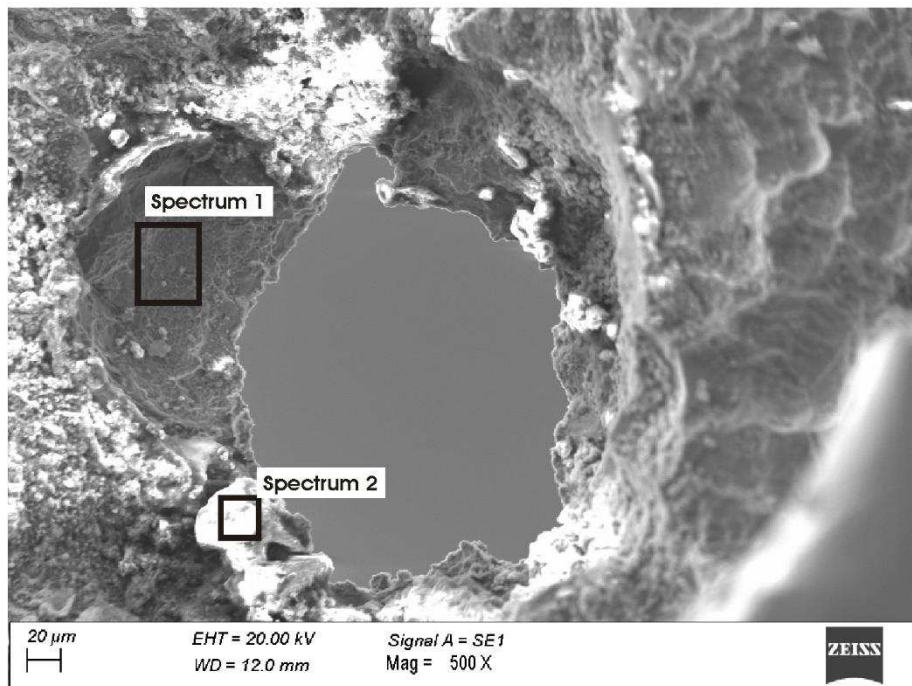
Analogo è per la Figura 4.7 B per la superficie in contatto con l'R404A. Le composizioni ottenute dagli spettri sono riportate in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 Composizioni chimiche (wt%) ottenute dagli spettri EDXS nelle regioni della Figura 4.7.

Spectrum	C	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	Total
Spectrum 1	10.63	8.82	-	0.56	12.84	53.15	7.71	4.53	1.78	100.00
Spectrum 2	14.58	30.09	17.52	2.29	4.21	14.79	1.45	15.07	-	100.00
Spectrum 3	14.29	30.29	29.05	3.11	2.99	10.63	1.07	8.56	-	100.00

Come desumibile dallo spettro 1 i depositi giallastri contengono una quantità di rame piuttosto elevata (4,53%). I segnali di Fe, Cr, Ni, e Mo sono associabili al substrato (acciaio inossidabile). Anche il segnale dell'ossigeno è relativamente elevato (8,82%). Questo è in linea con la presenza di specie ossidate nelle zone visibili in Figura 4.7. Pertanto, si osserva che i prodotti di corrosione si depositano nella zona circostante al foro andando a formare lo strato giallastro. Anche il valore di carbonio appare elevato (10,63%). Questo potrebbe essere dovuto alla contaminazione della superficie durante il processo di taglio. Parte di questo carbonio potrebbe però essere legato al passaggio del liquido refrigerante nei canali preposti a convogliare l'acqua. Gli spettri 2 e 3 sono stati ottenuti sulla superficie con depositi neri. Questi risultano essere molto compatti ed aderenti sulla superficie. Il valore di C è elevato per entrambi gli spettri. L'origine può essere analoga a quanto detto per la superficie precedente, ma potrebbero anche derivare dal contatto della piastra con il fluido refrigerante organico. Il segnale dell'ossigeno è elevato (30.09 % e 30.29 %). Inoltre, alti valori di Cu (15.07 % e 8.56 %) e Al (17.52 % e 29.05 %) sono stati riscontrati nei depositi neri. Anche il valore di silicio è piuttosto elevato. Alti valori di Al e Cu associati agli alti valori di O sembrano indicare la presenza di specie ossidate. La presenza del rame potrebbe avere origine dal passaggio di prodotti di corrosione originati nell'altra superficie. Ad ogni modo è anche plausibile che il rame sia il risultato di residui del processo di brasatura. La presenza di alluminio nei depositi neri potrebbe essere dovuta ad un degrado del pistone del compressore del ciclo frigorifero posizionato a monte dello scambiatore, infatti è stato riportato un anomalo funzionamento dello stesso. Questo è anche confermato da segnali EDXS acquisiti nella regione d'ingresso del fluido refrigerante, e dall'assenza del segnale dell'Al nell'altro lato della piastra. In Figura 4.8 è visibile la zona dove è stata perforata la piastra ad ingrandimenti maggiori rispetto alle immagini precedenti.

A



B

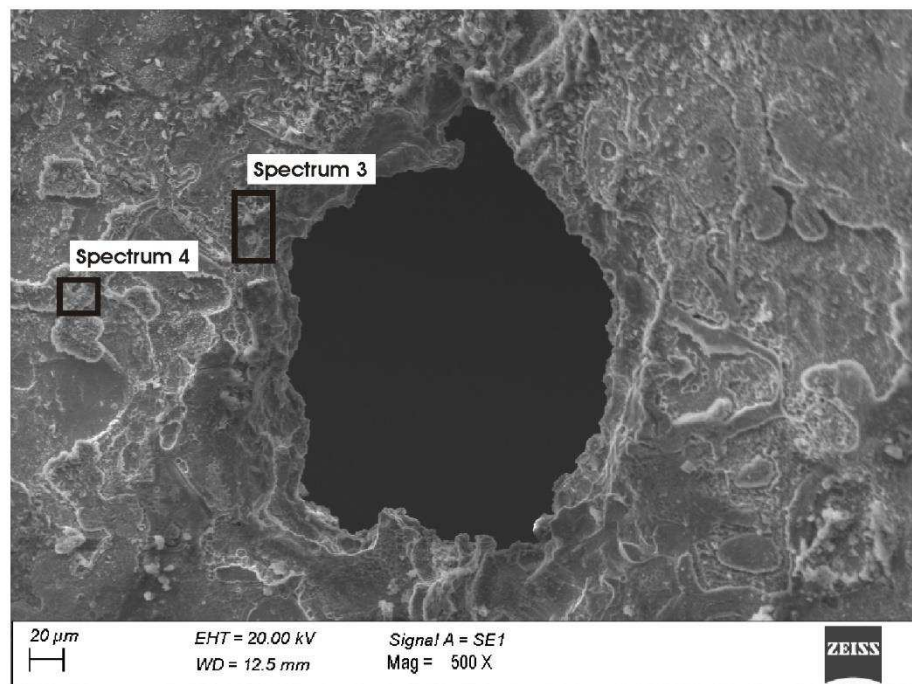


Figura 4.8 A) Immagine SEM della zona perforata in contatto con acqua; B) ed in contatto con il fluido refrigerante. Sono riportate le zone dove sono stati acquisiti gli spettri EDXS.

La morfologia sembra confermare che l'attacco corrosivo è partito dal lato in contatto con acqua. Nella figura sono riportate le zone dove sono stati acquisiti degli spettri EDXS. I risultati di queste acquisizioni sono visibili in Tabella 4.5.

Tabella 4.5 Composizione chimica (wt%) ottenuta dagli spettri EDXS delle zone riportate in Figura 4.8.

Spectrum	C	O	Al	Mg	Si	Cl	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	Total
Spectrum 1	15.04	6.62	-	-	-	0.11	-	14.13	52.78	5.83	4.61	0.89	100.00
Spectrum 2	29.53	41.58	-	-	-	-	23.14	-	2.74	-	3.01	-	100.00
Spectrum 3	23.29	19.96	1.98	-	0.45	-	-	11.03	28.99	2.95	9.81	1.54	100.00
Spectrum 4	17.44	16.20	0.48	-	-	0.60	-	3.61	12.09	1.34	48.26	-	100.00

Anche in questo caso si è riscontrata la presenza di Cu (spettri 1 e 2), ed anche la presenza di cloro appare nello spettro 1. La presenza di Fe e Cu negli spettri 3 e 4 è associabile al passaggio di liquido attraverso il foro. Da notare la presenza del cloro nello spettro 4. La presenza di specie ossidate nei pressi del foro confermano che l'attacco corrosivo sia dovuto ad una specie fortemente ossidante nell'acqua utilizzata per alimentare il condensatore, come discusso sopra.

Sulla base delle analisi morfologiche discusse si può ritenere che il meccanismo di innesco ed evoluzione del danno si sia verificato sul lato della piastra in acciaio in contatto con l'acqua. Ciò porta alla formazione di un foro nelle vicinanze della brasatura. Il fenomeno corrosivo dell'acciaio inossidabile è dovuto alla rottura della passività a causa della presenza di agenti ossidanti (agenti sanitizzati contenenti cloro). L'attacco sembra inoltre favorito a causa di fenomeni di corrosione in fessura e accoppiamento galvanico con il materiale a base di rame della brasatura. Prodotti di corrosione ricchi di Cu potrebbero contribuire alla corrosione galvanica. Sulla superficie della piastra che era in contatto con il refrigerante R404A questi fenomeni appaiono molto meno marcati, se non assenti.

Al fine di valutare la suscettibilità dell'acciaio nell'ambiente di prova, sono state eseguite delle prove di polarizzazione potenziodinamica in campioni di acqua prelevati nei punti B e D del sistema di trattamento delle acque. In Figura 4.9 A sono visibili le curve ottenute con la cella Avesta, che consente di eseguire le misure evitando la presenza di interstizi che potrebbero indurre fenomeni non voluti di corrosione interstiziale. Le curve mostrano un comportamento passivo sia nell'acqua prelevata nel punto B che in quella nel punto D. Tuttavia, la misura ottenuta nell'acqua D mostra comportamenti metastabili (attivazione e ri-passivazione) nell'intervallo passivo e breakdown di passività a valori più negativi rispetto al caso dell'elettrolita prelevato nel punto B. Questo indica che la suscettibilità alla corrosione localizzata è più elevata nell'acqua D che in B. Questo dimostra inoltre che i processi di salinizzazione e sanitizzazione successivi all'osmosi inversa rendono più aggressiva l'acqua nei confronti dell'acciaio inossidabile. La morfologia dell'attacco ha dimostrato una suscettibilità del manufatto a fenomeni corrosivi in fessura a causa delle sue geometrie. Per fare una valutazione qualitativa della suscettibilità a questo tipo di attacco sono state effettuate delle misure con celle convenzionali impiegando un o-ring per definire l'area dell'elettrodo di lavoro. Questo metodo di prova (senza impiego di una cella Avesta) favorisce l'instaurarsi di una corrosione in fessura. I risultati di queste misure sono visibili in Figura 4.9 B. La curva acquisita nell'acqua B evidenzia un comportamento passivo simile alla misura

ottenuta con la cella Avesta. Al contrario, la misura in acqua D dimostra che la passività è fortemente compromessa in questa configurazione e che la rottura dello strato passivo avviene per potenziali inferiori. Ciò suggerisce che l'effetto combinato di specie ossidanti e condizioni favorevoli alla corrosione in fessura può portare a una forte corrosione dell'acciaio inossidabile. Il comportamento elettrochimico visibile in Figura 4.9 conferma che l'attacco localizzato osservato nel PHE è probabilmente dovuto all'effetto combinato di una soluzione aggressiva ed una geometria che favorisce l'instaurarsi di un processo corrosivo di tipo interstiziale.

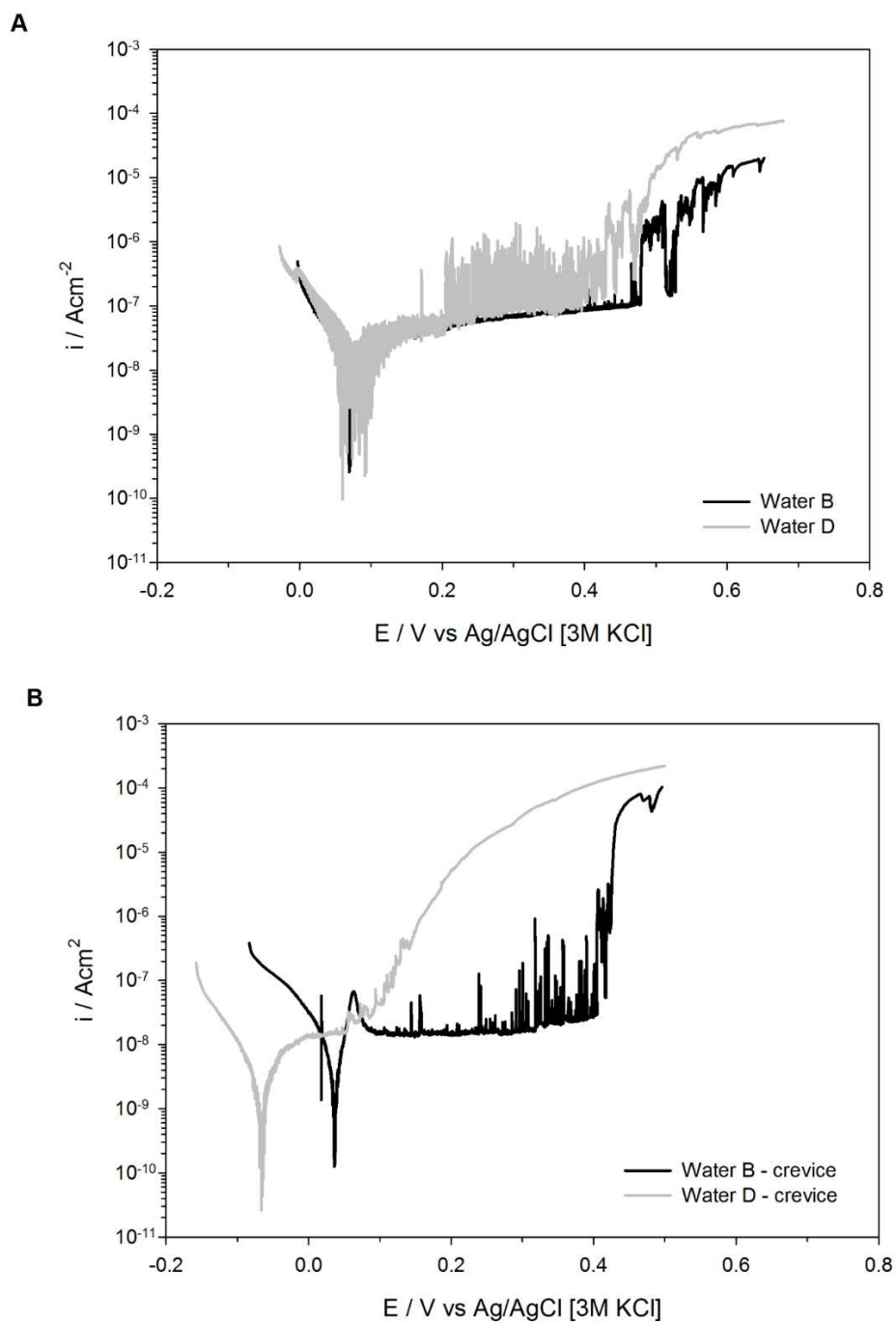


Figura 4.9 Polarizzazioni potenziodinamiche ottenute con i campioni d'acqua estratti dai punti B e D dell'impianto di trattamento. A) curve ottenute con la cella Avesta; B) e con la cella convenzionale.

4.1.6 Cause di cedimento dello scambiatore a piastre

La failure analysis di un PHE utilizzato come condensatore in un abbattitore di calore con piastre in acciaio inox saldobrasate (a contatto con acqua su una superficie e con il refrigerante R404A dall'altra) ha evidenziato che:

- L'attacco corrosivo si verifica sul lato della piastra in acciaio in contatto con l'acqua. Questo porta alla perforazione della piastra in una zona vicino al giunto brasato tra le piastre sovrapposte dello scambiatore di calore. La superficie che circonda il punto di perforazione presenta corrosione di tipo generalizzato. Nella fessura tra le due piastre sovrapposte si riscontra una forte corrosione dell'acciaio e del materiale di brasatura a base di rame.
- I depositi giallastri osservati sul lato della piastra a contatto con l'acqua contengono quantità relativamente elevate di Cu, probabilmente dovute alla corrosione del materiale di brasatura all'interno della fessura. Inoltre, i depositi contengono prodotti di corrosione ricchi di Fe associati all'attacco delle piastre in acciaio inossidabile.
- Il fenomeno corrosivo pare sia causato dalla presenza di agenti ossidanti. Sono, infatti, aggiunti agenti sanitizzati contenenti cloro. In queste condizioni l'acciaio inossidabile può subire la rottura dello strato passivo. La temperatura elevata favorisce il fenomeno corrosivo. Nelle geometrie in cui sono presenti "fessure" questo attacco viene ulteriormente favorito. L'accoppiamento galvanico tra l'acciaio inossidabile attivato ed il materiale di brasatura a base di Cu potrebbe aumentare ulteriormente la velocità dell'attacco. Prodotti di corrosione ricchi di Cu potrebbero contribuire alla corrosione galvanica. La suscettibilità alla corrosione localizzata dell'acciaio inossidabile è stata confermata da misure di polarizzazione potenziodinamiche in campioni di acqua estratti dall'impianto di trattamento.
- Sulla superficie della piastra che era in contatto con il refrigerante R404A questi fenomeni appaiono molto meno marcati, se non assenti. Tuttavia, questo lato della piastra appare coperto da depositi neri, che sono probabilmente residui del refrigerante contenente prodotti di corrosione a base di Al di un componente al di fuori dello scambiatore di calore (compressore alternativo). Inoltre, i depositi neri contengono grandi quantità di rame, che possono essere correlate alla deposizione di prodotti di corrosione ricchi di Cu o residui del processo di brasatura.

Per questi motivi si reputa che il cedimento del componente in esercizio sia da imputare ad un non corretto utilizzo da parte del cliente. Un più accurato monitoraggio della quantità di sanitizzate immesso, e quindi una riduzione della variabilità degli agenti ossidanti presenti, può migliorare significativamente la resistenza del componente. Questo studio ha dimostrato come l'ambiente di utilizzo di un componente metallico (acciaio AISI 304 nel caso specifico) influenzi

pesantemente la sua resistenza a corrosione. Infatti lo stesso componente in altre installazioni non ha fatto registrare problematiche analoghe.

4.2 Piastre di cottura in alluminio rivestito in Teflon

4.2.1 Introduzione

In questo caso si vuole mostrare uno studio effettuato con un livello di approfondimento inferiore rispetto al caso considerato nella Sezione 5.1. Infatti si è deciso di avvalersi di un livello intermedio di approfondimento durante la procedura di failure analysis. Il caso in esame riguarda la failure analysis di una piastra in alluminio con rivestimento a base di teflon. Questa piastra è utilizzata come superficie di cottura in uno dei prodotti di Electrolux Professional. I materiali di cui è costituito questo componente sono largamente impiegati in questo settore. Infatti tipicamente il pentolame e gli attrezzi da cottura sono solitamente costituiti di acciaio, alluminio o acciaio alluminato [16]. Per conferire proprietà di anti-aderenza, requisito fondamentale di questa tipologia di prodotti, i suddetti materiali vengono tipicamente rivestiti con materiali a base polimerica [17]. Nella maggior parte dei casi questi rivestimenti sono a base di fluoro-polimeri [18]. Questi materiali vengono utilizzati poiché la realizzazione di superfici anti-aderenti è particolarmente difficile per quanto riguarda i contenitori metallici o le superfici di cottura perché i metalli sono altamente idrofili (adesivi) [19]. Per questo motivo, le superfici metalliche sono di solito ricoperte con strati di polimerici. Nel caso delle superfici di cottura, la durabilità è un problema fondamentale perché questi oggetti funzionano in condizioni molto aggressive: cicli di temperatura, abrasioni, contatto con molti liquidi diversi e possibili fenomeni di usura che ne riducono la durabilità. Inoltre i materiali impiegati per questo tipo di applicazione devono essere conduttori termici e sottostare alla legislazione in merito ai materiali a contatto con cibo.

4.2.2 Anamnesi

La piastra utilizzata come superficie di cottura è stata impiegata in un'installazione presso un cliente per circa sei mesi. Non è stato possibile quantificare il numero di cotture effettuate in questo periodo di tempo. La piastra è realizzata in lega di alluminio AA1050 con un rivestimento polimerico a base di teflon di spessore compreso tra i 20 ed i 30 μm . Il componente ha lavorato all'interno della camera di cottura di uno scaldavivande. Questo prodotto utilizza due metodi di riscaldamento del cibo: microonde e riscaldamento per mezzo di resistenza elettrica. Le temperature massime raggiungibili all'interno della camera sono pari a 280°C. Tipicamente i cicli di cottura per questa macchina hanno durata di circa 1,5 minuti. Periodicamente il componente è stato pulito utilizzando una soluzione a base di KOH.

4.2.3 Ispezione visiva

Il componente ha subito un cambiamento di colore del rivestimento polimerico durante il periodo di esercizio. (Figura 4.10 a). Sulla superficie sono stati inoltre individuati dei depositi neri riconducibili a residui di cibo sottoposti ad un processo di carbonizzazione. Inoltre risultano evidenti zone in cui è avvenuta una perdita di adesione del film in Teflon (Figura 4.10 b). Altro danno evidente risulta essere una porzione di piastra in cui è presente una zona in cui si è generata una fusione localizzata in seguito ad un fenomeno di scarica elettrica (Figura 4.10 c).

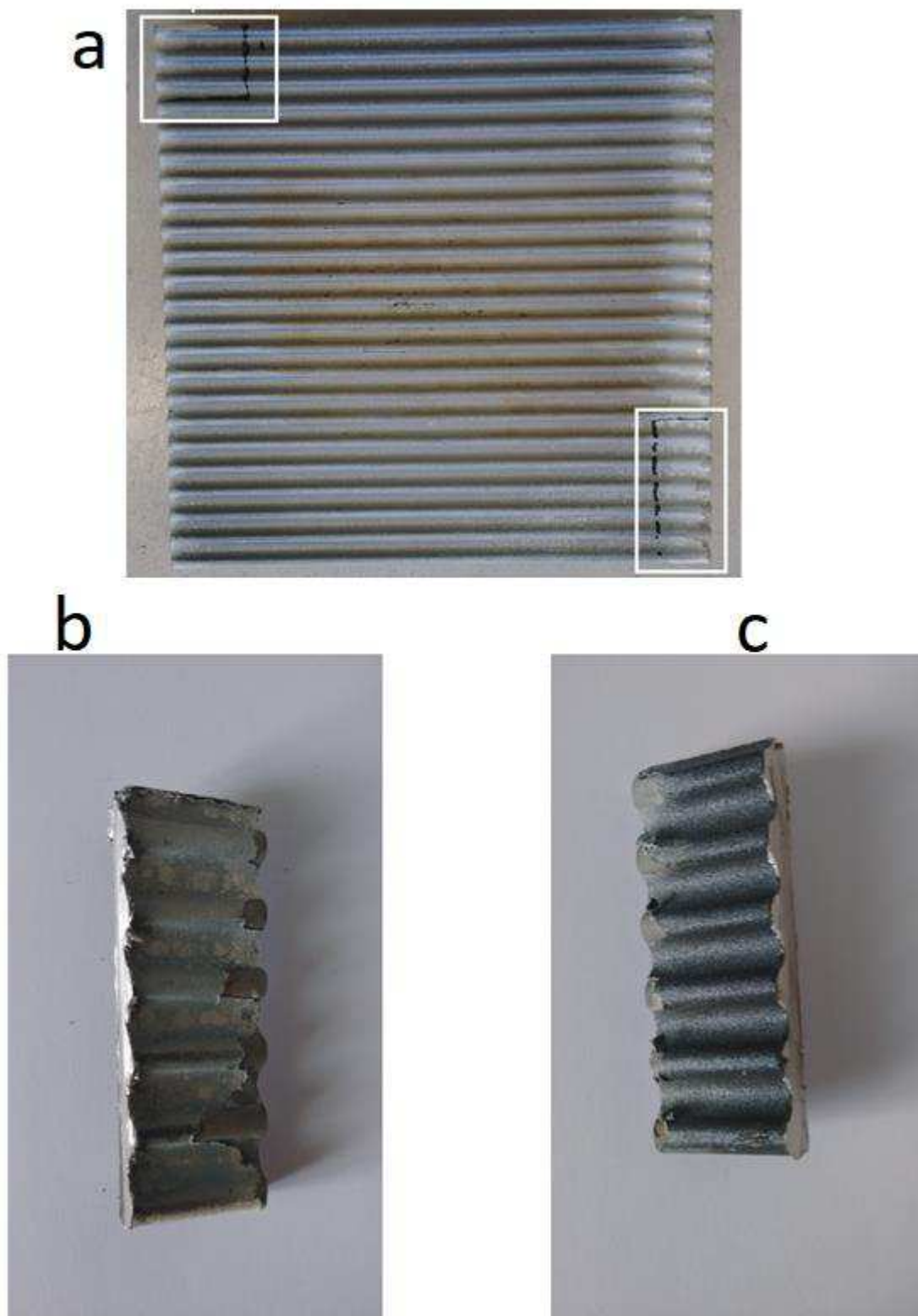


Figura 4.10 a) Piastra analizzata e b) c) due campioni estratti.

Infine sono evidenti depositi biancastri su tutta la superficie della piastra.

4.2.4 Pianificazione sperimentale

Come visibile in Figura 4.10 sono stati estratti due campioni per effettuare le successive indagini. Il prelevamento dei campioni è stato eseguito mediante taglio con mola a disco senza impiegare lubrificante al fine di evitare la contaminazione superficiale dei campioni. Al fine di analizzare le morfologie di degrado e caratterizzare chimicamente i depositi, i campioni sono stati analizzati mediante microscopio a scansione elettronica (SEM) dotato di sonda EDXS. Nel seguito verrà utilizzata la nomenclatura utilizzata in Figura 4.10 per indicare i campioni.

4.2.5 Risultati e discussione

La Figura 4.10 A mostra il bordo della piastra sul campione b nella regione del bordo della piastra dove sono evidenti i fenomeni di distacco del rivestimento in Teflon. Il rivestimento evidenzia la presenza di numerose cricche nella zona prossima a dove è avvenuto il distacco. Il substrato mostra elevata rugosità superficiale nella zona esposta in seguito a perdita del rivestimento. Inoltre, è possibile notare la presenza di depositi superficiali. Tali depositi sono visibili anche nella immagine in Figura 4.10 B che è stata acquisita lontano dal bordo della piastra. La presenza di numerose cricche nel rivestimento in Teflon, probabilmente dovute ad un fenomeno di crazing, è evidente anche in questa zona del campione.

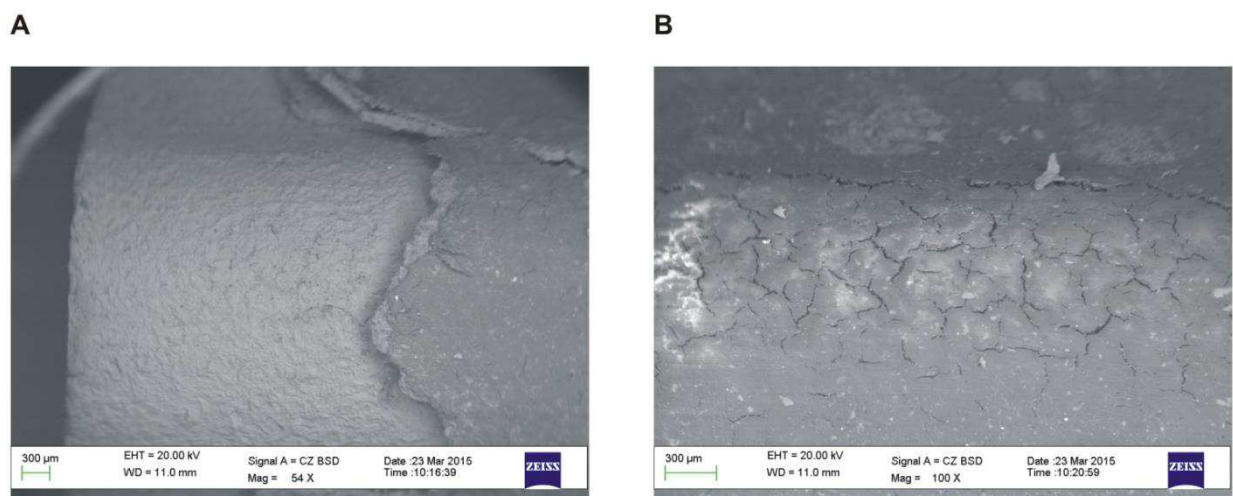


Figura 4.11 Immagini SEM del campione 2C: A) nella zona del bordo della piastra, B) ed in una regione che evidenzia la formazione di cricche nel rivestimento.

La Figura 4.12 mostra le zone analizzate per mezzo di EDXS, ovvero dove il substrato risulta scoperto e sul rivestimento stesso nella regione adiacente a dove si è verificato il distacco.

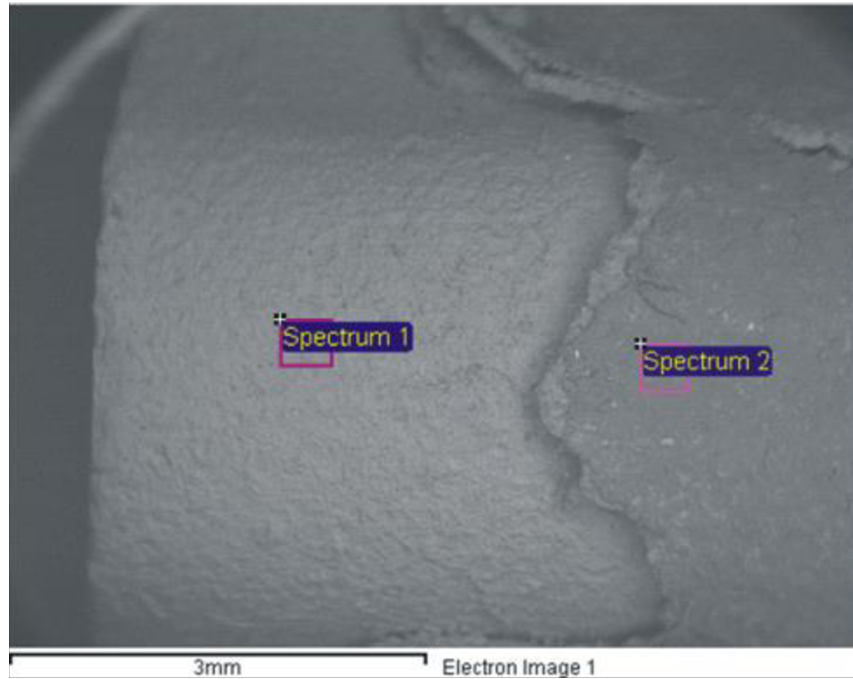


Figura 4.12 Immagine SEM del campione b in una zona del rivestimento che presenta evidenti fenomeni di distacco.

In questi spettri (Tabella 4.6) è evidente la presenza di K, in particolare sulla superficie di alluminio, che potrebbe essere associata ad un attacco corrosivo legato all'impiego di prodotti per la pulizia della piastra contenenti potassio. Infatti appare elevato anche il segnale dell'ossigeno e la rugosità superficiale appare elevata. Nella zona ancora rivestita non si sono evidenziate particolari anomalie.

Tabella 4.6 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.12.

Spectrum	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ti	Fe	Total
Spectrum 1	10.72	14.43	31.24	3.27	1.11	24.07	0.70	0.40		14.06			100.00
Spectrum 2	23.24	3.05	70.64			0.25	1.34	0.15		1.32			100.00

In Figura 4.13 è visibile una zona relativamente pulita del campione b dove si è deciso di acquisire uno spettro su di una zona relativamente estesa.

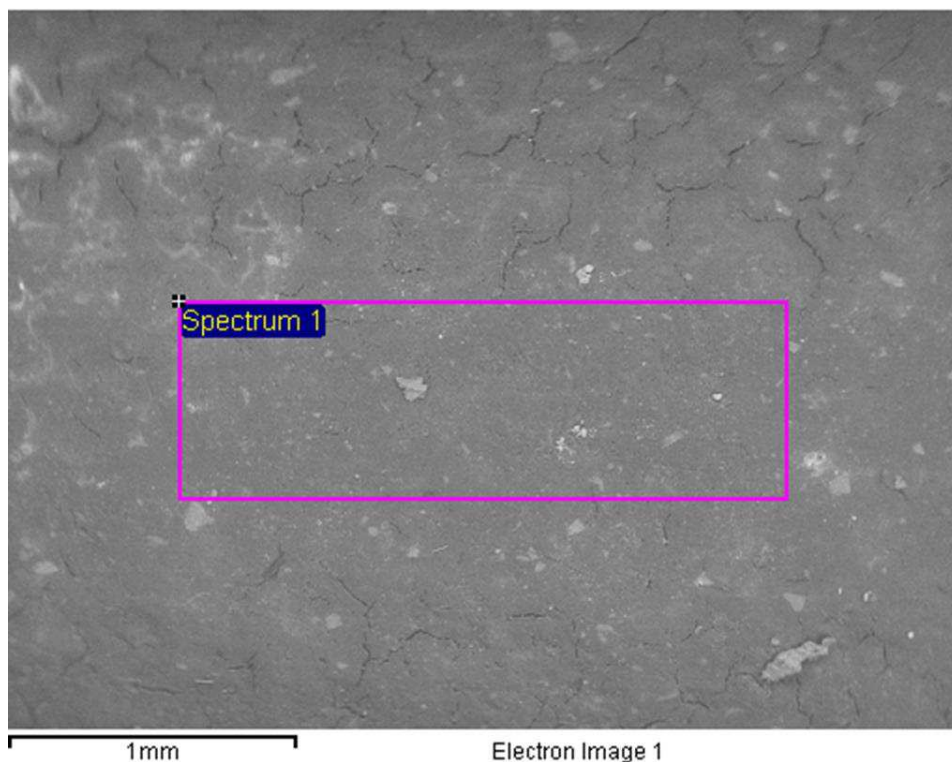


Figura 4.13 Immagine SEM del campione b in una zona del rivestimento lontana dal bordo della piastra e relativamente pulita

Dai risultati ottenuti (Tabella 4.7) si evince una composizione molto aderente allo spettro 2 della Tabella 4.6.

Tabella 4.7 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.13

Spectrum	C	F	Al	Si	S	K	Total
Spectrum 1	23.99	73.29	0.66	1.33	0.13	0.60	100.00

In Figura 4.14 si mostra la zona analizzata al fine di caratterizzare i depositi riscontrati sui campioni.

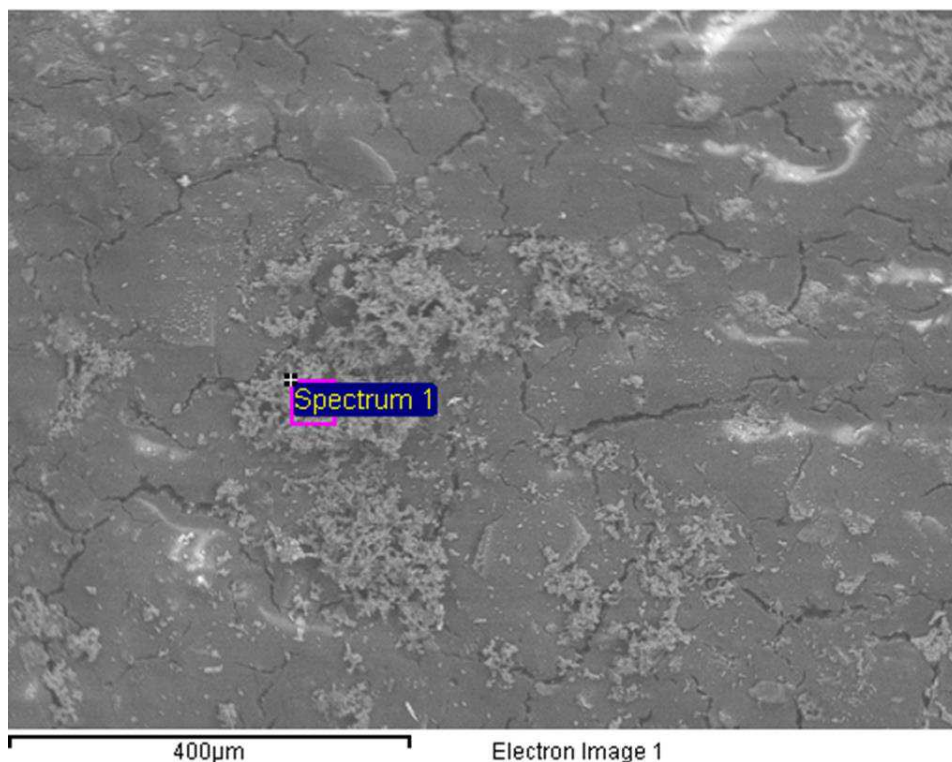


Figura 4.14 Immagine SEM del campione b in una zona del rivestimento che presenta depositi.

In questo caso (Tabella 4.8) si è riscontrato un aumento molto importante del segnale legato al potassio (30,96%wt). Questo fatto porta a supporre che la natura di questi depositi sia associabile al detergente.

Tabella 4.8 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.14

Spectrum	C	O	F	Al	S	K	Total
Spectrum 1	14.04	30.86	20.65	1.04	2.46	30.94	100.00

Le analisi effettuate sul campione c sono analoghe a quelle del precedente campione. La Figura 4.1 mostra la zona del campione c nella regione del bordo della piastra dove sono evidenti i fenomeni di distacco del rivestimento in Teflon. Lo stato del campione risulta analogo a quello del campione precedente: elevata rugosità del substrato scoperto e formazione di cricche. Inoltre, in Figura 4.15 B è possibile notare la presenza di depositi superficiali. Tali depositi sono visibili anche nella immagine in Figura 4.15 B che è stata acquisita lontano dal bordo della piastra.

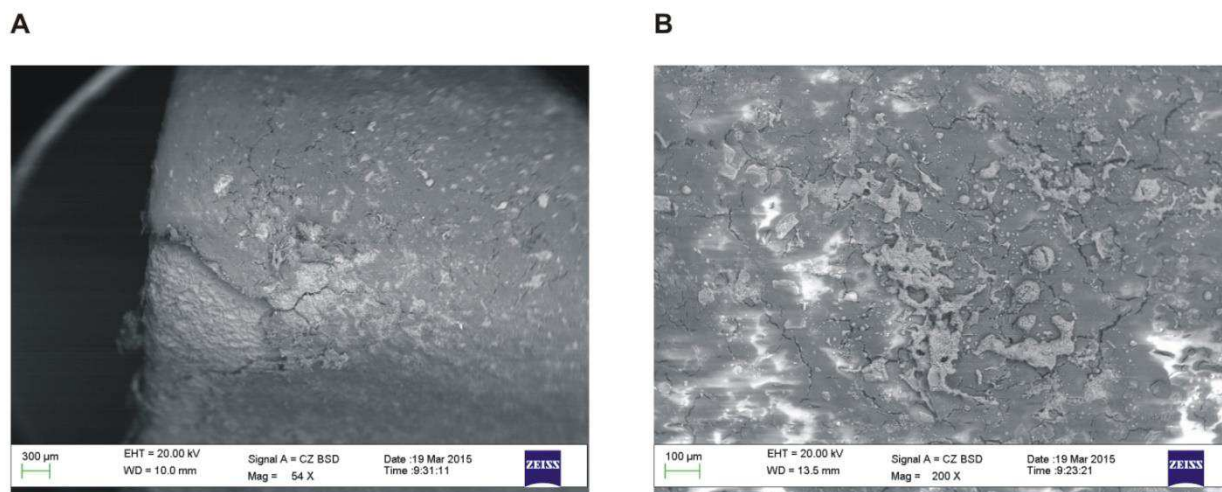


Figura 4.15 Immagini SEM del campione c: A) nella zona del bordo della piastra B) ed in una regione più interna dove non è avvenuto il distacco del rivestimento.

In Figura 4.16 è mostrata una micrografia SEM di una regione sul bordo della piastra dove è evidente il distacco del rivestimento.

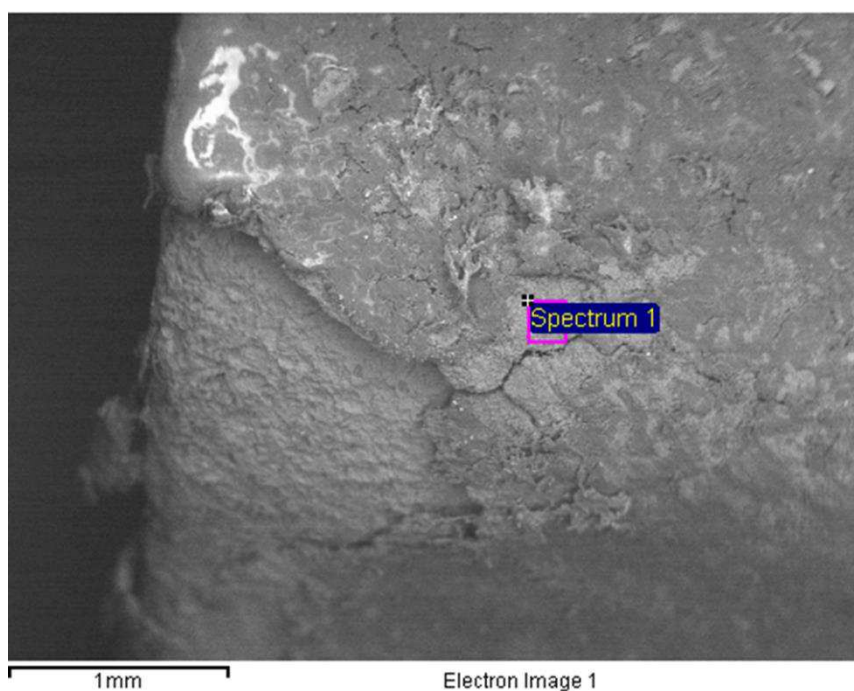


Figura 4.16 Immagine SEM del campione c in una zona del rivestimento che presenta evidenti fenomeni di distacco.

Lo spettro EDXS acquisito nella regione indicata sulla micrografia (Tabella 4.9) evidenzia la presenza dei segnali del F e del C riconducibili al rivestimento in Teflon. Inoltre, sono presenti i segnali di S, K, Si, Na ed O. In particolare, le quantità di K (17.26 wt%) e di Si (3.00 wt%) rilevate in tale zona del campione sono piuttosto elevate. La presenza di K potrebbe essere associata ad un attacco corrosivo legato all'impiego di prodotti per la pulizia della piastra contenenti di potassio.

Tabella 4.9 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.16

Spectrum	C	O	F	Al	Si	S	K	Ti	Total
Spectrum 1	12.64	36.49	12.95	15.69	3.00	1.36	17.26	0.60	100.00

In Figura 4.1 è riportata una micrografia SEM di una regione del campione c in cui il rivestimento appare non degradato.

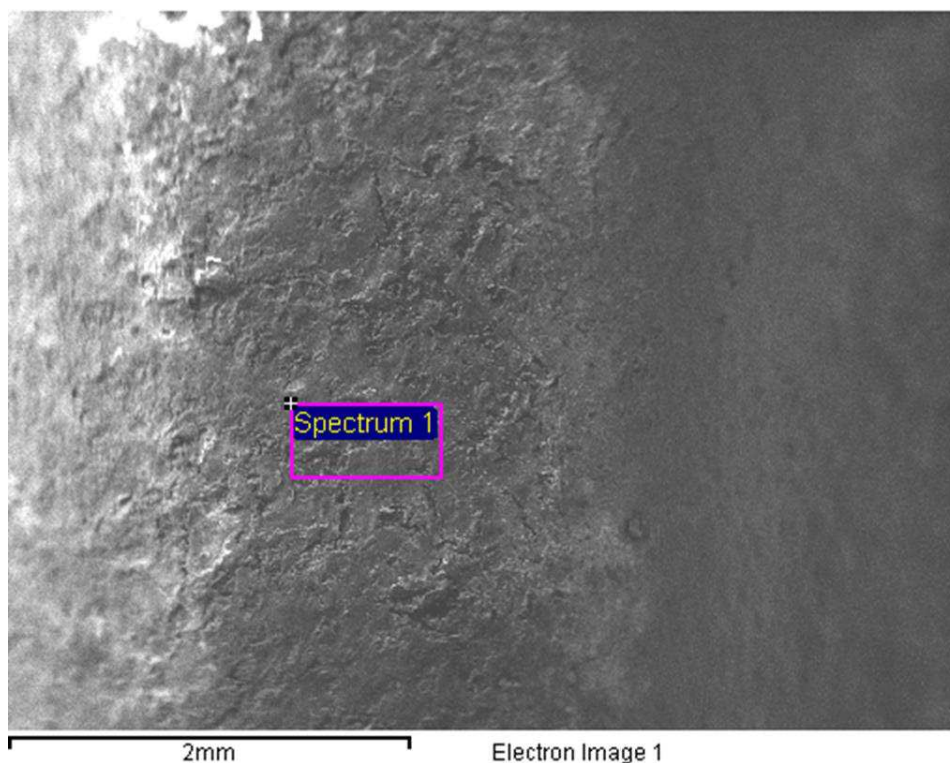


Figura 4.17 Immagine SEM del campione c in una zona del rivestimento che non presenta evidenti fenomeni di deterioramento.

Lo spettro EDXS acquisito (Tabella 4.10) nella regione indicata sulla micrografia evidenzia ancora la presenza dei segnali del F, C, S, K, Si, Na ed O, come nel caso della zona del rivestimento dove è avvenuto un marcato distacco. In particolare, la quantità di K rilevata in tale zona del campione è piuttosto elevata (4.61 wt%) indicando una estesa contaminazione superficiale dovuta a prodotti contenenti potassio.

Tabella 4.10 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.17

Spectrum	C	O	F	Na	Al	Si	S	K	Total
Spectrum 1	20.02	4.74	67.74	0.21	0.88	1.08	0.72	4.61	100.00

La Figura 4.18 mostra una zona del rivestimento dove sono presenti evidenti depositi associabili alla presenza di composti del potassio, localmente in quantità molto elevate (41.60 wt%) come si può osservare nello spettro 3 riportato in Tabella 4.11.

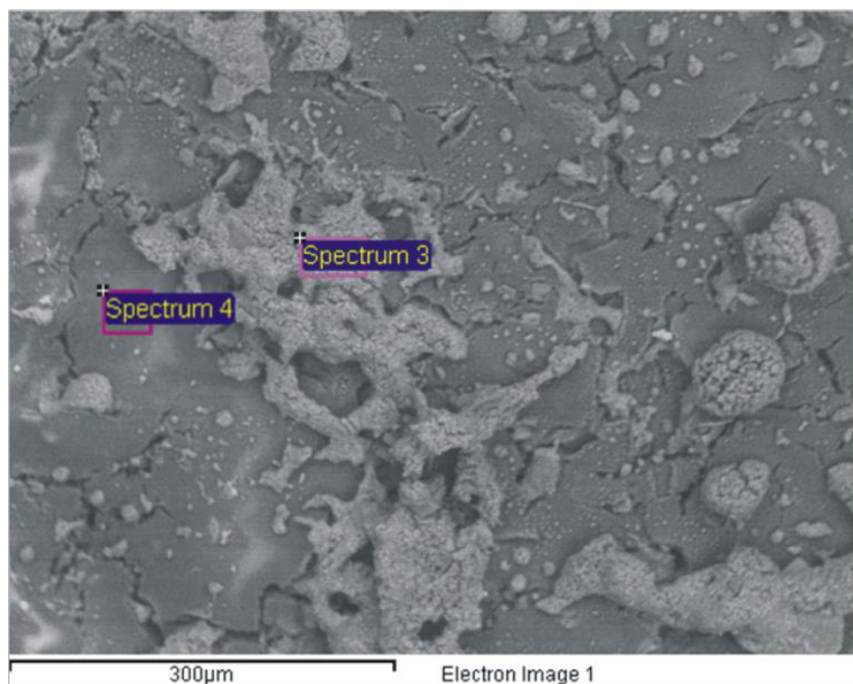


Figura 4.18 Immagine SEM del campione c in una zona del rivestimento che presenta depositi

Tabella 4.11 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.18

Spectrum	C	O	F	Si	S	K	Total
Spectrum 3	9.55	29.44	15.55		3.86	41.60	100.00
Spectrum 4	21.65	3.32	72.43		0.54	2.07	100.00

Il campione c presenta una fusione localizzata probabilmente dovuta ad un fenomeno di scarica elettrica visibile in alto a destra nell'immagine del campione c in Figura 4.10. La zona della fusione è localizzata nella regione dell'angolo della piastra ed interessa prevalentemente lo spessore della piastra su entrambi i lati (1 e 2) indicati in Figura 4.19.

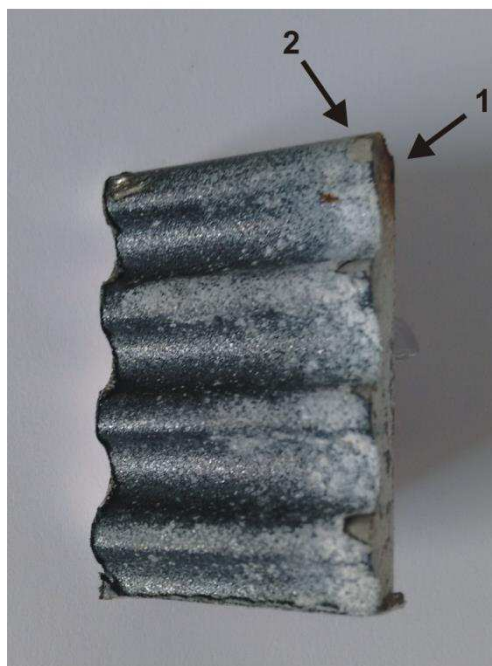


Figura 4.19 Zone caratterizzate mediante SEM nella regione del campione c in cui si è riscontrato un fenomeno di fusione localizzata.

La Figura 4.20 riporta due micrografie SEM a diverso ingrandimento della regione in cui si è verificata la fusione localizzata nella zona 1 indicata in Figura 4.19, dove il danneggiamento è più marcato. Il metallo presenta morfologia fortemente rugosa con un grado di porosità elevata che è riconducibile alla fusione localizzata probabilmente dovuta ad un fenomeno di scarica elettrica.

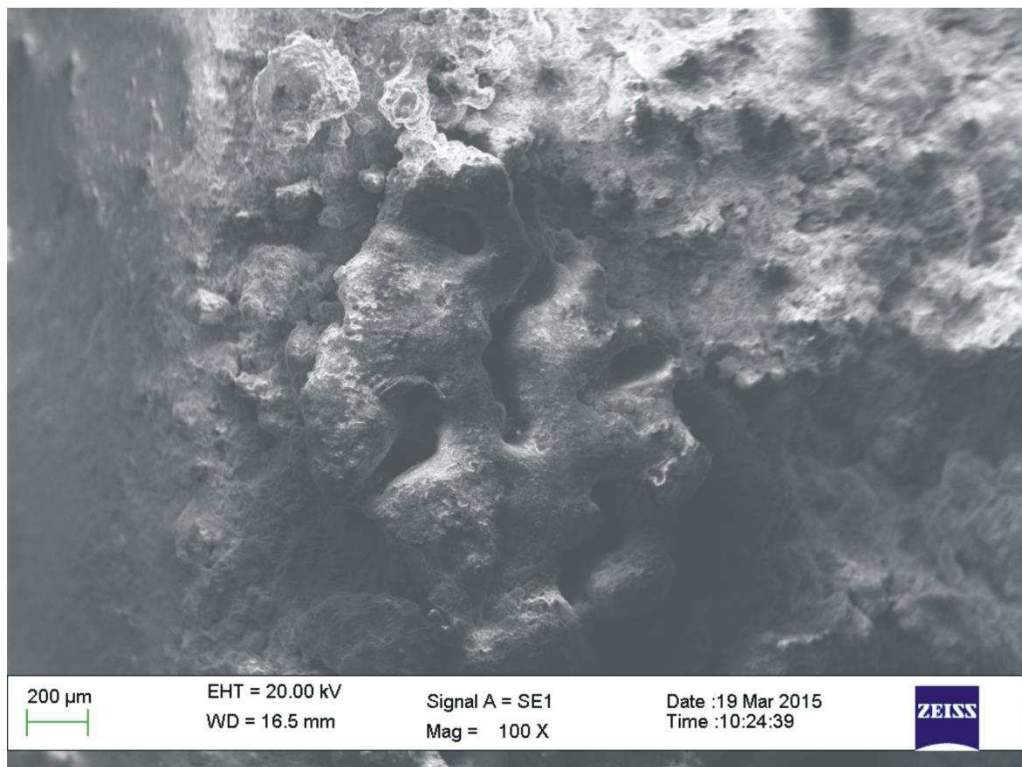
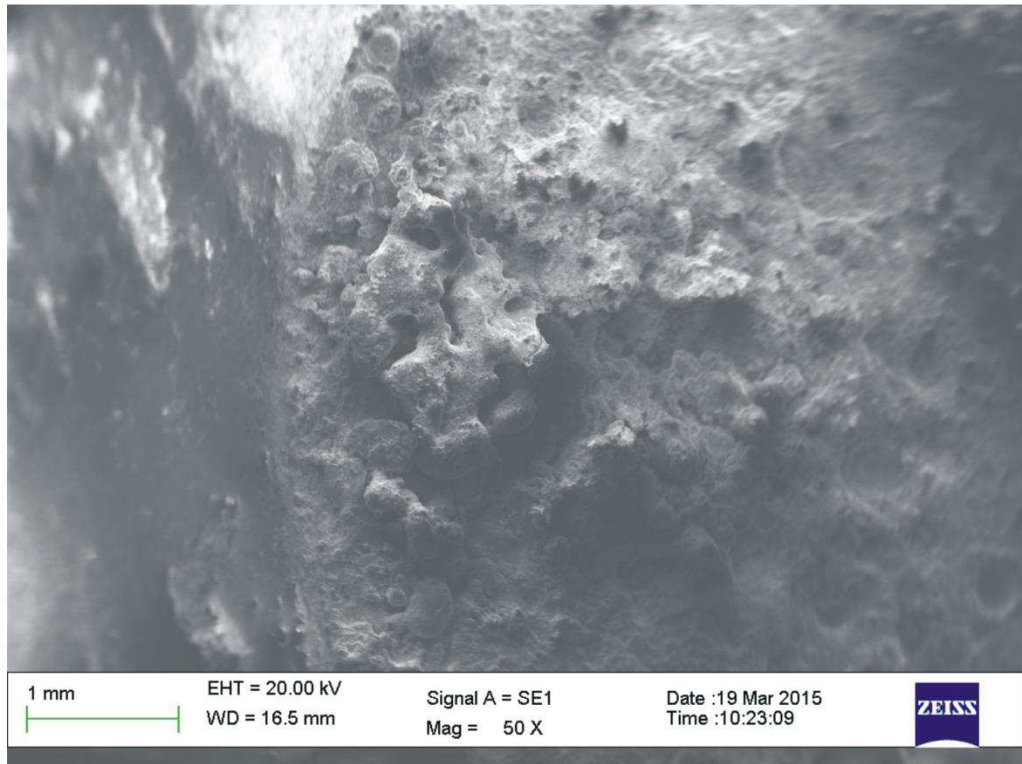


Figura 4.20 Micrografie SEM della zona 1 del campione c (indicata in Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) della regione della piastra in cui si è riscontrato un fenomeno di fusione localizzata.

L'analisi della zona presentante fusione localizzata mediante tecnica EDXS (Figura 4.21 e Tabella 4.12) evidenzia la presenza dei segnali di Fe, Cr e Mn oltre ai segnali degli elementi precedentemente osservati sul campione b (C, F, Al, K, Si, ed O). L'elevato segnale dell'alluminio (oltre il 16 wt%) è probabilmente da attribuire

alla deposizione sulla superficie e successiva solidificazione di gocce di Al fuso determinando la morfologia osservata in Figura 4.19. I segnali di Fe (fino al 12.37 wt% nello spettro 2), del Cr (fino al 4.37 nello spettro 2) e del Mn (osservato solo nello spettro 2) potrebbero essere dovuti ad un fenomeno di fusione localizzata che ha interessato anche altra componentistica (possibilmente in acciaio inossidabile) adiacente alla piastra.

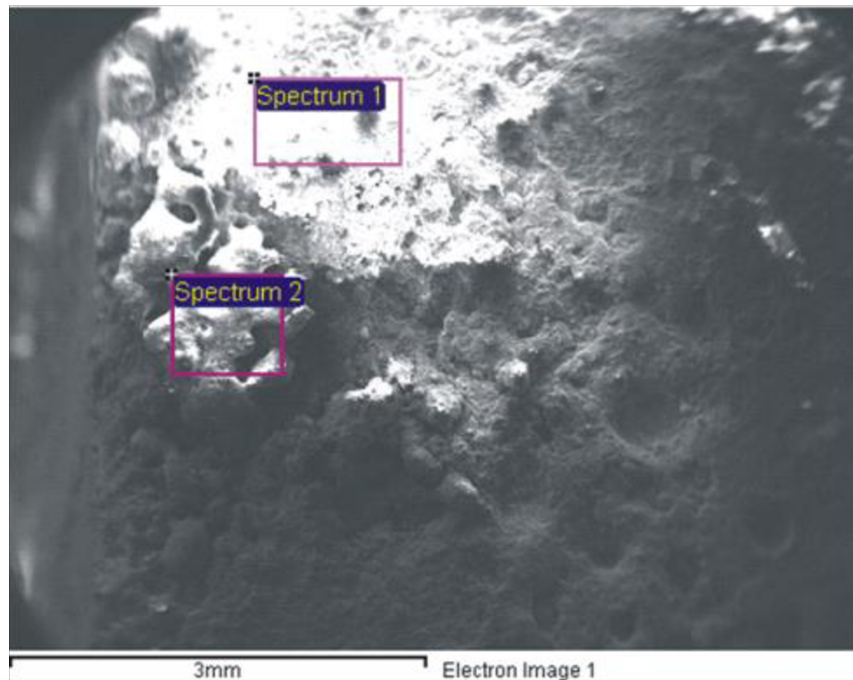


Figura 4.21 Immagine SEM del campione c in una zona del rivestimento che presenta fusione localizzata (zona 1).

Tabella 4.12 Composizione degli spettri EDXS di Figura 4.21

Spectrum	C	O	F	Al	Si	K	Cr	Mn	Fe	Total
Spectrum 1	15.51	17.79	29.80	16.46	1.04	14.11	1.24		4.05	100.00
Spectrum 2	12.74	25.36	16.12	16.90	1.19	10.20	4.37	0.76	12.37	100.00

La Figura 4.22 mostra una immagine SEM della zona 2 (indicata in Figura 4.19) della regione della piastra che evidenzia fusione localizzata. Tale zona presenta morfologia molto simile a quella osservata per la zona 1 (Figura 4.20) anche se la regione interessata dal fenomeno appare meno estesa.

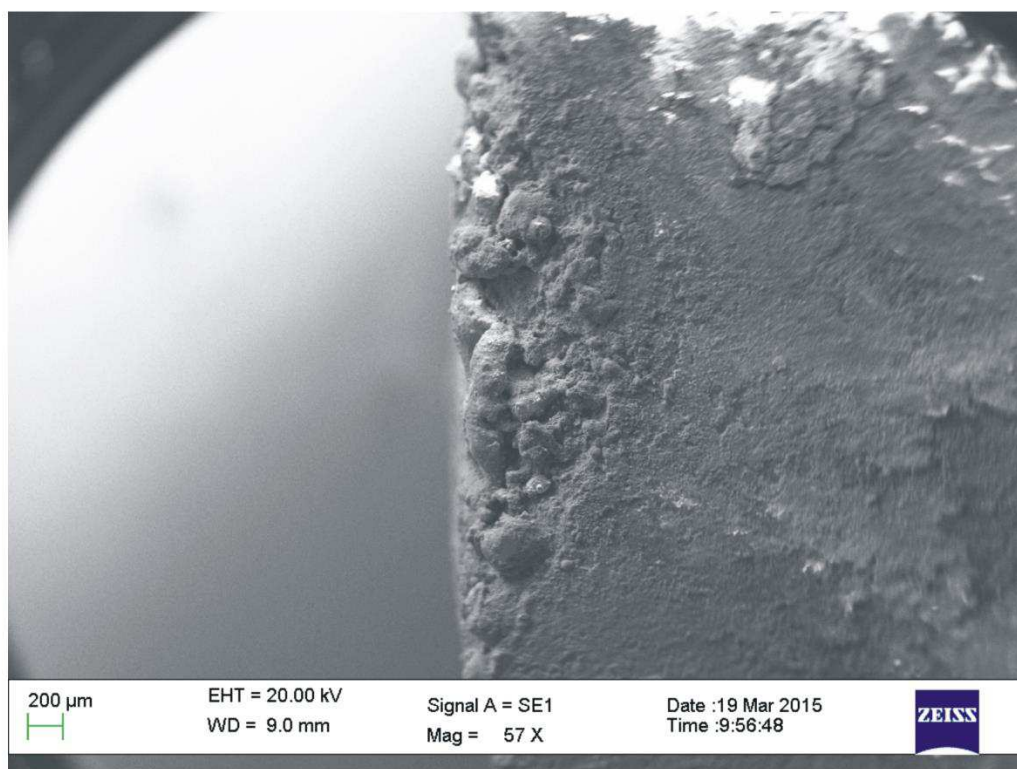


Figura 4.22 Micrografia SEM della zona 2 del campione c (indicata in Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.) della regione della piastra in cui si è riscontrato un fenomeno di fusione localizzata.

4.2.6 Cause della perdita delle proprietà di anti-aderenza della superficie di cottura

Il caso di failure analysis in esame ha riguardato una piastra in alluminio rivestita da uno strato anti-aderente a base di teflon. Il campione è stato impiegato come superficie di cottura in uno scaldavivande ed ha riportato una perdita della proprietà antiaderente. Si sono riscontrati distacchi del rivestimento piuttosto marcati nella regione del bordo della piastra. Inoltre il rivestimento in Teflon presenta cricche estese (crazing) sia nella regione del bordo che in zone più interne dei campioni, dove non si osservano fenomeni di distacco. Le zone soggette a distacco del rivestimento (bordo della piastra) evidenziano una marcata presenza di depositi che sono dovuti a contaminazione con prodotti contenenti K, S e Si ed in alcuni casi Cl, sono stati rilevati in concentrazioni minori in tali zone. La presenza di depositi contenenti K è diffusa sulla superficie del campione e localmente si possono riscontrare depositi superficiali concentrazioni molto elevate di K. Per questi motivi appare che questa specie chimica non abbia un ruolo chiave nel degrado del componente, in quanto è stata individuata sia in zone degradate che non. Il campione c presenta nella regione dell'angolo della piastra 1 una zona in cui è avvenuta fusione localizzata. Tale zona presenta elevata rugosità con un grado di porosità elevato che è riconducibile alla fusione localizzata probabilmente dovuta ad un fenomeno di scarica elettrica. Poiché tale zona evidenzia la presenza di Fe, Cr e Mn si ritiene che la scarica elettrica possa aver coinvolto altra componentistica del sistema (possibilmente in acciaio inossidabile) adiacente alla piastra stessa. Nel capitolo successivo sarà approfondito

lo studio al fine di valutare i fenomeni di degrado che si sono verificati sulla piastra ed in particolare la marcata suscettibilità al fenomeno del crazing in esercizio da parte del rivestimento a base Teflon. Come evidenziato in questa failure analysis tale fenomeno può essere dovuto a diverse cause: degrado termico in presenza di microonde, fenomeni di usura e contatto con detersivi e residui di cibo.

4.3 Bibliografia

1. **R.M.M. L. Wang, B. Sundén.** *Plate heat exchangers : design, applications and performance.* Southampton : WIT, 2007.
2. *Stress corrosion cracking in Type.316 plates of a heat exchanger.* **S.H. Khodamorad, N. Alinezhad, D. Haghshenas Fatmehsari, K. Ghahtan.** 2016, Case Studies of Engineering Failure Analysis, Vols. 5-6, pp. 59–66.
3. *Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion.* **K.M. Deen, M.A. Virk, C.I. Haque, R. Ahmad, I.H. Khan.** 2010, Engineering Failure Analysis, Vol. 17, pp. 886-893.
4. *Failure analysis and life prediction of a large, complex plate fin heat exchanger.* **A.V. P. Carter, T. J. Carter.** 1996, Engineering Failure Analysis, Vol. 3, pp. 29-41.
5. **Shreir, Lionel Louis.** *Shreir's Corrosion Volume 3: Corrosion and Degradation of Engineering Materials, 3rd ed.* s.l. : Elsevier Ltd., 2009.
6. *Simultaneous visualization of pH and Cl- distributions inside the crevice of stainless steel.* **M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara, N. Hara.** 2016, Corrosion Science, Vol. 106, pp. 298-302.
7. *Pitting Corrosion of 18Cr-8Ni Stainless Steel.* **Streicher, M.A.** 1956, Journal of Electrochemical Society, Vol. 103, pp. 375-390.
8. *Whitney Award Lecture: Understanding the Corrosion of Stainless Steel.* **Newman, R.C.** 2001, Corrosion, Vol. 57, pp. 1030-1041.
9. **Szklarska-Smialowska, Z.** *Pitting and Crevice Corrosion.* Houston : NACE International, 2005.
10. *Ability of acoustic emission technique for detection and monitoring of crevice corrosion on 304L austenitic stainless steel.* **Y.P. Kim, M. Fregonese, H. Mazille, D. Féron, G. Santarini.** 2003, NDT&E international, Vol. 36, pp. 553-562.
11. *Corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in an industrial strongly acidic solution.* **T. Bellezze, G. Giuliani, G. Roventi, R. Fratesi, F. Andreatta, L. Fedrizzi.** 2016, Materials and Corrosion, Vol. 67, pp. 831-838.
12. *Localized corrosion behaviour of welded pipes for fresh water systems in shipbuilding industry.* **F. Andreatta, M. Mason L. Paussa, L. Fedrizzi.** 2008, 17th International Corrosion Congress 2008: Corrosion Control in the Service of Society.
13. **Varzakas, C.T. T.** *Handbook of Food Processing: Food Preservation.* Boca Raton : CRC Press, 2015.
14. **Davis, J.R.** *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels.* Materials Park, Ohio : ASM International, 1994.
15. **The Steel Construction Institute, Avesta Sheffield, Nickel Development Institute.** *Applications for Stainless Steel in the Water Industry.* s.l. : The steel Construction Institute, 1999.

16. *Energy efficiency analysis of different materials for cookware commonly used in induction cookers.* **S. Villacís, J. Martínez, A.J. Riofrío, D.F. Carrión, M.A. Orozco, D. Vaca.** 2015, *Energy Procedia*, Vol. 75, pp. 925-930.
17. *Quantitation of gas-phase perfluoroalkyl surfactants and fluorotelomer alcohols released from nonstick cookware and microwave popcorn bags.* **E. Sinclair, S.K. Kim, H.B. Akinleye, K. Kannan.** 2007, *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, pp. 1180-1185.
18. *POSS-based diblock fluoropolymer for self-assembled hydrophobic coatings.* **A. Pan, L. He, L. Wang, N. Xi.** 2016, *Materials Today: Proceedings*, Vol. 3, pp. 325-334.
19. *Towards super-nonstick aluminized steel surfaces.* **F. Javier Montes Ruiz-Cabello, J.C. Rodríguez-Criado, M. Cabrerizo-Vílchez, M.A. Rodríguez-Valverde, G. Guerrero-Vacas.** 2017, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 109, pp. 135-143.

5 Estensione del campo d'utilizzo della procedura di failure analysis



5.1 Approccio all'estensione del campo di utilizzo della procedura di failure analysis

Nel capitolo precedente sono stati esposti due esempi volti a mostrare come l'approccio sviluppato sia stato utilizzato per due casi di failure analysis riguardanti Electrolux. Tali esempi evidenziano come sia stato possibile individuare le cause dei cedimenti seguendo le procedure precedentemente descritte. In particolare, l'impiego del database consente all'operatore non esperto di ottenere indicazioni preliminari sull'effetto dell'ambiente sui componenti. Dalle analisi svolte è emersa la necessità di intraprendere delle attività di ricerca al fine di migliorare le prestazioni dei materiali impiegati. Nel presente lavoro di tesi tale aspetto è indicato come estensione del campo di utilizzo delle procedure di failure analysis. Questo aspetto è di particolare interesse per Electrolux che mira a sviluppare soluzioni innovative che possono portare a ricadute anche su componenti o macchine per diverse tipologie di applicazioni. Un esempio può essere il caso dello scambiatore a piastre. Si è infatti individuata una situazione in cui il materiale di cui è costituito, l'acciaio AISI 304, non è in grado di garantire una vita utile adeguata alle esigenze aziendali. Attraverso la procedura di failure analysis, si è dimostrato che questo è dovuto alle caratteristiche dell'acqua utilizzata nell'impianto analizzato che risultano più aggressive rispetto a quelle comunemente riscontrate in altre installazioni. Durante la fase di progettazione dell'impianto, questa evenienza non è stata presa in considerazione. Inoltre, come discusso nel Capitolo 4, è stato messo in evidenza che è necessario conoscere gli effetti dell'ambiente di lavoro sul materiale per poter effettuare una scelta valida riguardante il materiale più appropriato per una determinata installazione. Sulla base tali evidenze, essendo emerso l'interesse di valutare l'introduzione di una nuova lega nei prodotti di Electrolux Professional (AISI 204Cu), si è deciso di valutare l'effetto dei più comuni ambienti chimici sulla nuova soluzione considerata. Questa sarà la tematica esposta nella prima parte di questo capitolo. La seconda parte del capitolo tratterà invece un approfondimento effettuato sul degrado delle piastre di cottura in alluminio rivestito. Si è deciso di approfondire lo studio esposto nel capitolo precedente. perché sulla base dei risultati ottenuti Electrolux ha deciso di definire il componente come consumabile nel caso dei prodotti oggetto della failure analysis. Questo implica che il materiale rivestito in Teflon deve essere sostituito ripetutamente durante la vita della macchina. Di conseguenza, è sorto l'interesse di approfondire i fenomeni di degrado di tali rivestimenti al fine di poter ottenere delle informazioni sulla durabilità del componente e sui possibili meccanismi di degrado.

5.2 Studio del comportamento a corrosione degli acciai AISI 204Cu e AISI 304

5.2.1 Introduzione

Nel campo delle apparecchiature professionali per la ristorazione i materiali possono entrare a contatto con svariate tipologie di ambienti chimici. Tra questi ci sono sicuramente tutte le sostanze derivanti dagli alimenti. È però importante tenere in considerazione anche i prodotti per le pulizie. Questi composti possono avere un elevato grado di aggressività, anche per l'ampio spettro di pH che questi possono raggiungere [1].

L'acciaio austenitico inossidabile AISI 304 è largamente impiegato per le sue buone caratteristiche di resistenza alla corrosione. I principali alliganti di questo acciaio sono il Cr ed il Ni. Le funzioni di questi elementi sono, rispettivamente, il miglioramento delle caratteristiche di resistenza alla corrosione e la stabilizzazione della fase austenitica [2,3]. L'ottimo comportamento di questa tipologia di materiali è dovuta alla loro abilità di formare uno strato passivo che protegge la fase metallica dalle aggressioni degli ambienti [4,5]. Questo strato passivo è composto di due fasi, la parte esterna è composta di idrossidi di cromo e quella più interna di una miscela di ossidi di cromo e ferro [6,7]. I diagrammi di Pourbaix forniscono informazioni sul comportamento passivo di un metallo in soluzione acquosa in funzione del pH e possono, quindi, essere degli strumenti utili a dare indicazioni sulla stabilità dello strato passivo. In questi diagrammi è possibile individuare la specie termodinamicamente stabile in funzione di pH e potenziale [2]. Ad esempio, in Figura 5.1 è riportato il caso del sistema ternario Fe Cr Ni [3].

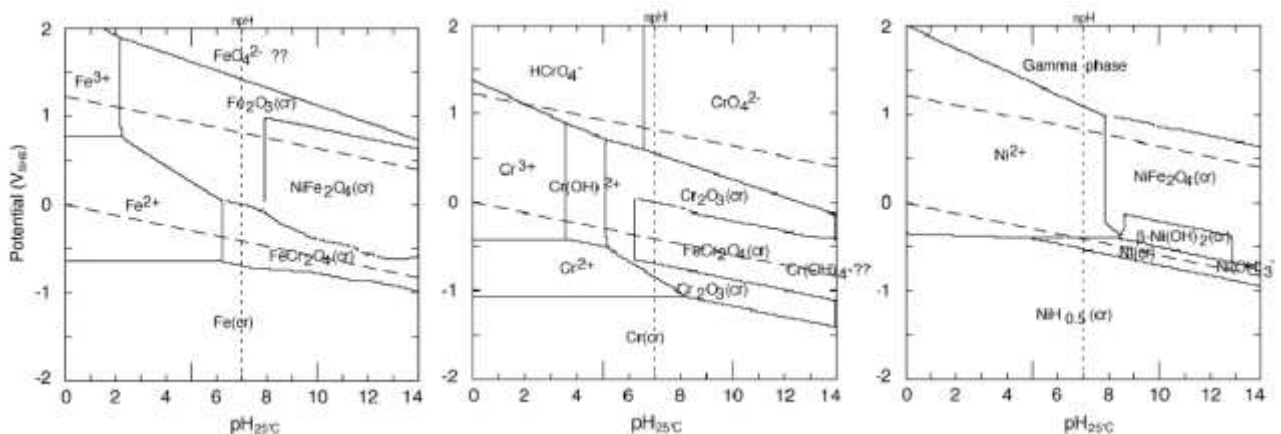


Figura 5.1 Diagramma di Pourbaix per ferro cromo e nichel nel Sistema ternario Fe-Cr-Ni a 25°C e $[Fe(aq)]_{tot}=[Ni(aq)]_{tot}=[Cr(aq)]_{tot}=10^{-6}$ molal [10].

Gli acciai della serie AISI 300 hanno lo svantaggio di essere relativamente costosi per il loro elevato contenuto di nichel. A causa di questo fatto, negli ultimi anni gli acciai a base di Cr-Mn (serie AISI 200) sono stati considerati in sostituzione di quelli

della serie AISI 300 [4]. Gli acciai della serie AISI 200 sono stati sviluppati, appunto, per trovare un'alternativa più economica ai tradizionali acciai inossidabili austenitici attraverso una riduzione del contenuto di nichel. Questa specie è stata parzialmente sostituita con l'introduzione in lega del manganese [5]. Il risultato è stato una lega con buone caratteristiche, come maggior resistenza agli sforzi e buona saldabilità, ma una minore resistenza alla corrosione localizzata rispetto alle leghe della serie AISI 300. Questo fenomeno sembra poter essere riconducibile alla presenza di solfuri ed ossidi di manganese nella microstruttura, che agiscono da punti preferenziali di inizio di processi corrosivi localizzati [12-15]. All'interno della famiglia degli acciai inossidabili austenitici al manganese l'AISI 204 Cu sembra essere un buon candidato per la sostituzione del AISI 304 negli ambienti non troppo aggressivi [16,17].

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è influenzata anche dai processi produttivi, come ad esempio la saldatura. Questo processo può alterare la composizione chimica e la microstruttura per effetto della sollecitazione termica [18,19], in particolare è può portare alla precipitazione di carburi di cromo e aumentare la suscettibilità a fenomeni di corrosione intergranulare [20,21]. Per evitare questo fenomeno i parametri di saldatura devono essere scelti in modo da garantire un rapido raffreddamento del metallo fuso e della zona termicamente alterata. Questo è necessario per evitare la formazione di fasi che possano andare a compromettere la resistenza alla corrosione del materiale [22,23]. Le tipiche alterazioni dovute al processo di saldatura sono la formazione di ferrite e la formazione di cricche [24,25].

In questo capitolo, si considera la resistenza a corrosione delle leghe AISI 304 e 204 Cu in diverse tipologie di ambiente cui possono essere esposti gli acciai impiegati per la realizzazione di apparecchiature professionali per la ristorazione. In particolare, gli ambienti considerati sono: acqua di rete, soluzioni di detergente e di brillantante per uso professionale. I detergenti sono solitamente utilizzati per eliminare residui di cibo indesiderati dopo l'utilizzo delle apparecchiature, mentre i brillantanti hanno la funzione di aiutare il processo di asciugatura rendendo le superfici idrofobiche. Questi ambienti sono stati selezionati in quanto nell'ambito della ristorazione professionale risultano essere quelli a cui più comunemente i materiali dovranno resistere. Anche il caso di materiali sottoposti a processo di saldatura è considerato in questo capitolo. Gli acciai AISI 204 e AISI304 sono stati caratterizzati mediante prove di polarizzazione potenziodinamica nei diversi tipi di ambiente al fine di evidenziare possibili criticità relativamente all'impiego dell'acciaio AISI 204 in sostituzione di quello AISI 304. Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente ed a 65°C. Infine, è stata valutato l'effetto dell'aumento della concentrazione dei cloruri nell'acqua di rete.

5.2.2 Procedure sperimentali

Per lo studio sono stati utilizzati gli acciai AISI 304 e 204 Cu di grado commerciale (composizione visibile in Tabella 5.1). I materiali sono stati ricevuti sotto forma di lamiere con finitura superficiale lucida Scotch Brite, di spessore pari a 0,8 mm. Sono stati effettuati dei tagli in modo da ottenere dei lamierini con dimensioni pari a 4X4 cm. Una parte di questi sono stati piegati con angolo pari a 90° in corrispondenza della mezzeria e successivamente saldati a coppie con metodologia TIG autogena.

Tabella 5.1 Composizioni degli acciai AISI 204 Cu e 304.

Designazione	%C (Max)	%Mn (Min- Max)	%P (Max)	%S (Max)	%Si (Max)	%Cr (Min- Max)	%Ni (Min- Max)	N (PPM) (Min- Max)	%Cu (Max)
204 Cu	0,100	6,5- 9,0	0,060	0,010	0,750	16,00- 17,50	1,50- 3,50	1000- 2000	2,0- 4,0
304	0,08	0- 2,00	0,045	0,030	0,75	18,0- 20,0	8,0- 10,5	0- 1000	-

Prima di effettuare i test ogni campione è stato sgrassato per mezzo di risciacquo con etanolo e successiva asciugatura.

Al fine di valutare il comportamento elettrochimico degli acciai AISI 304 e AISI 204 Cu, sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica in 3 diversi elettroliti:

- Acqua di rete
- Soluzione di acqua di rete con aggiunta di un detergente con concentrazione pari a 37.5 g/l
- Soluzione di acqua di rete con aggiunta di un brillantante con concentrazione pari a 7.5 g/l

L'acqua di rete è stata prelevata in Electrolux Professional ed è quella tipicamente utilizzata nelle prove eseguite internamente dall'azienda. Le sue principali caratteristiche sono riportate in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 Caratteristiche dell'acqua di rubinetto ottenute a 25°C.

Parametro	Valore
pH	8
Conducibilità (µS/cm)	220
Cloruri (mg/l)	8
Durezza totale (mg/l)	150

Le soluzioni di detergente e di brillantante sono ottenute impiegando prodotti commerciali tipicamente utilizzati per la pulizia di substrati in acciaio inossidabile in apparecchiature professionali per impiego nel settore della ristorazione. Le

concentrazioni di detergente e brillantante corrispondono alle indicazioni da scheda tecnica del produttore.

La soluzione di detergente contiene idrossido di sodio, metasilicato di disodio e carbonato di sodio nelle quantità riportate in Tabella 5.3. Il pH della soluzione di detergente è pari a 13.5.

Tabella 5.3 Composizione del detergente.

Composto chimico	Quantità (%)
Idrossido di sodio	20-50
Metasilicato di disodio	25-50
Carbonato di sodio	15-20

La soluzione di brillantante è costituita da acido citrico, acido maleico e acido metansulfonico (Tabella 5.4) e presenta un valore di pH pari a 2.

Tabella 5.4 Composizione del brillantante.

Composto chimico	Quantità (%)
Acido citrico	50-75
Acido maleico	20-25
Acido metansulfonico	5,0-10

Le curve di polarizzazione sono state acquisite con un potenziostato Elektroniklabor Peter Schrems (IPS) con risoluzione di corrente pari a 10 fA. Le misure sono state fatte partire ad un potenziale di 100 mV inferiore al potenziale di libera corrosione (OCP, open circuit potential) dopo un tempo di immersione dei campioni pari a 10 min nell'elettrolita di prova. La velocità di scansione è stata di 0.2 mV/s.

Poiché gli acciai inossidabili sono noti per essere suscettibili alla corrosione interstiziale (crevice corrosion [2]), tutte le prove elettrochimiche sono state realizzate impiegando una cella Avesta [2]. Tale cella consente di ridurre fortemente il rischio di corrosione interstiziale nella zona di contatto tra campione ed O-ring utilizzato per delimitare l'area di prova. La cella presenta una configurazione a tre elettrodi: elettrodo di lavoro (campione) con area definita dall'O-ring e pari a 1 cm²; elettrodo di riferimento Ag/AgCl con concentrazione 3M di KCl; e contro-elettrodo in platino.

Le prove polarizzazione sono state effettuate per acciai AISI 304 e AISI 204 Cu nei tre diversi elettroliti indicati sopra, a temperatura ambiente ed a 65°C, al fine di valutare anche l'effetto della temperatura sul comportamento elettrochimico dei materiali. Per la realizzazione delle prove a 65°C, la soluzione all'interno della cella Avesta è stata riscaldata per mezzo di un termostato che ha consentito di mantenere costante la temperatura dell'elettrolita durante la prova.

La stessa configurazione di prova è stata impiegata anche per le misure sui materiali saldati. In questo caso, l'area di misura, pari a 1 cm², contiene il cordone di

saldatura, la zona termicamente alterata ed il metallo base. Questa configurazione ha consentito di studiare eventuali criticità dal punto di vista elettrochimico nella regione della saldatura. I materiali saldati sono stati studiati solamente a temperatura ambiente.

Al fine di valutare la morfologia di corrosione, le superfici dei campioni sottoposti a prove di polarizzazione sono state osservate mediante microscopia ottica e stereoscopica.

5.2.3 Risultati e discussione

La Figura 5.2 riporta le curve di polarizzazione degli acciai AISI 304 acquisite a temperatura ambiente ed a 65°C nei tre diversi elettroliti considerati in questo lavoro: acqua di rete e soluzioni di detergente e brillantante.

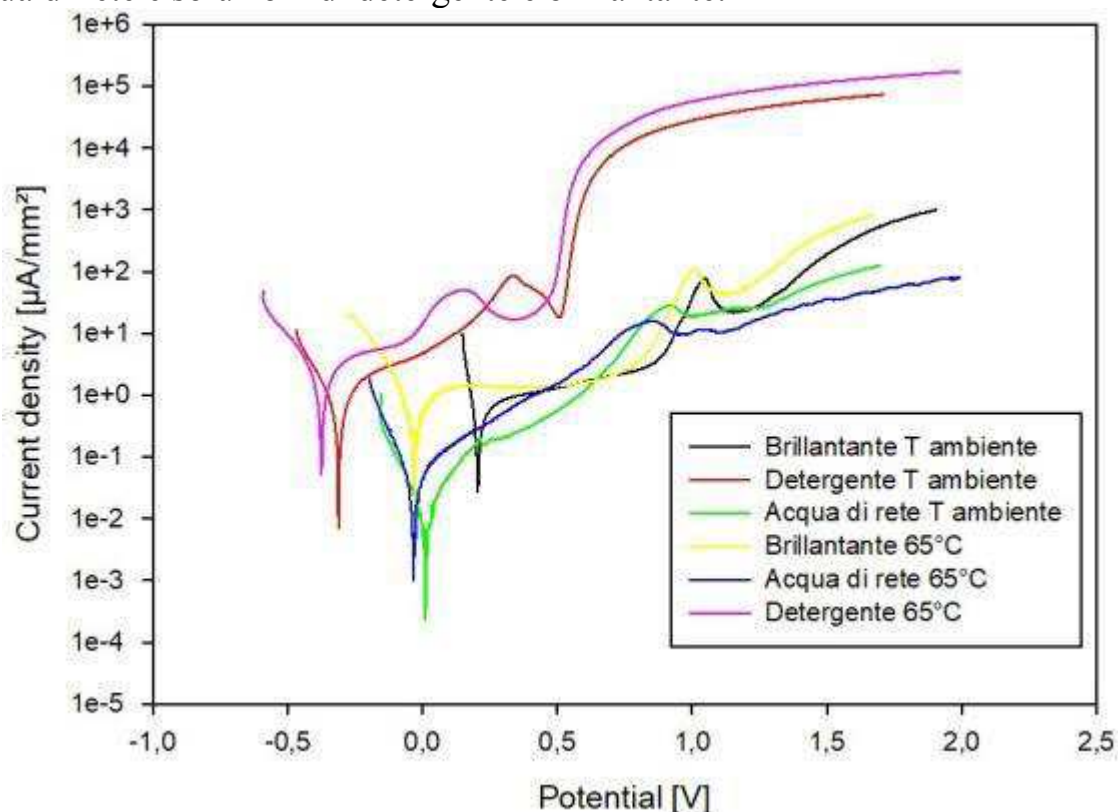


Figura 5.2 Scansione potenziodinamica dei campioni in AISI 304 non saldati nei tre ambienti ad entrambe le temperature.

La misura eseguita in acqua di rete mostra un potenziale di corrosione (E_{corr}) di +0.01 V rispetto all'elettrodo di riferimento (Ag/AgCl [3M KCl]). La corrente di corrosione è di circa $3 \cdot 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$. Il ramo anodico della curva di polarizzazione non evidenzia breakdown dello strato di passività ma un progressivo aumento della densità di corrente. Questo indica una progressiva transizione verso una condizione di transpassività dell'acciaio AISI 304, che avviene per potenziali superiori a +1 V rispetto all'elettrodo di riferimento. Questo è in linea con quanto previsto dai diagrammi di Pourbaix mostrati in Figura 1, che in condizioni neutre e potenziali superiori a circa 1.2 V rispetto all'elettrodo a H prevede la presenza di ossidi non

protettivi. Il comportamento transpassivo in acqua di rete dell'acciaio AISI 304 è confermato anche dalla morfologia del campione dopo polarizzazione in Figura 5.3C.

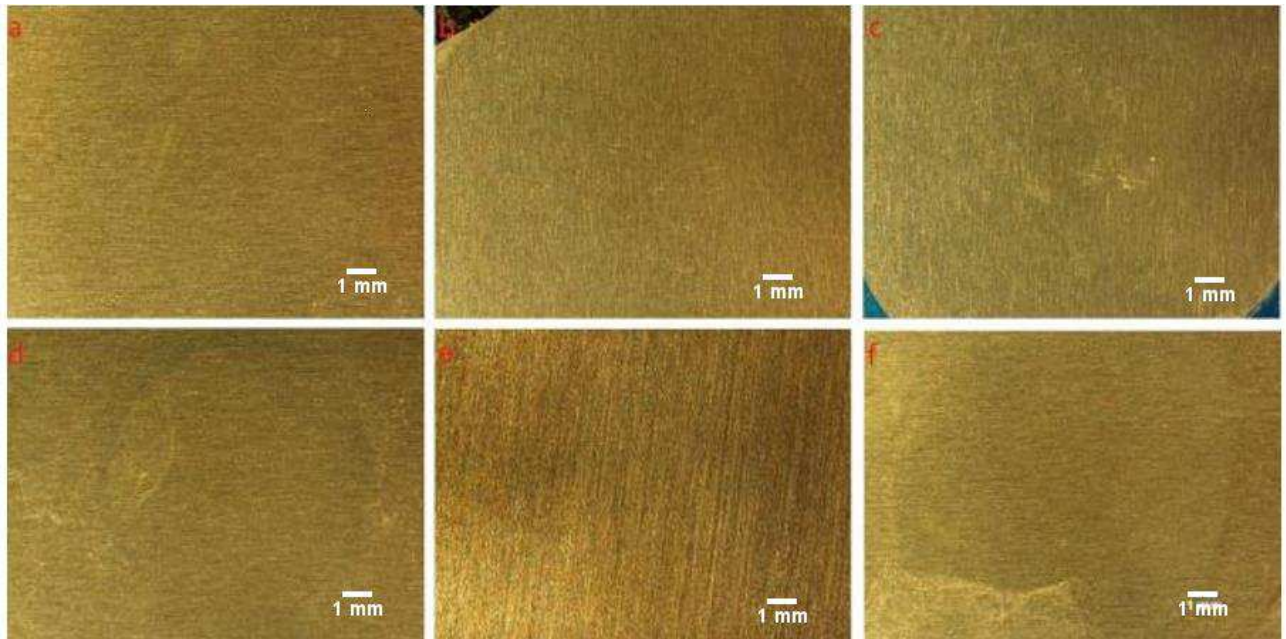


Figura 5.3 Morfologia superficiale dei campioni in AISI 304 dopo le scansioni potenziodinamiche; a) brillantante T ambiente, b) detergente T ambiente, c) acqua di rete T ambiente, d) brillantante 65 °C, e) detergente 65°C, f) acqua di rete 65°C.

L'immagine al microscopio stereoscopico evidenzia completa ossidazione nell'area di prova (Le immagini comprono all'incirca l'intera area di prova) e non presenta attacco localizzato (pitting). La curva dell'acciaio AISI 304 in soluzione di brillantante evidenzia un andamento molto simile a quella in acqua di rete con potenziale di corrosione pari a -0.3 V e densità di corrente di corrosione di $6 \cdot 10^{-7}$ A/cm². Anche in questo caso, si osserva una progressiva transizione verso una condizione di transpassività in accordo con i diagrammi di Pourbaix in Figura 1. In ambiente acido, questa transizione appare leggermente anticipata a valori di potenziale più bassi rispetto alla misura in acqua di rete. Questo potrebbe essere dovuto ad una maggiore aggressività dell'elettrolita acido ed è in linea con il valore più elevato di densità di corrente di corrosione rispetto a quella in acqua di rete. La morfologia di corrosione dopo polarizzazione in soluzione di brillantante (Figura 5.3A) è molto simile a quella in acqua di rete e conferma il comportamento transpassivo del materiale. La curva di polarizzazione in soluzione di detergente dell'acciaio AISI 304 mostra un potenziale di corrosione di -0.31 V con densità di corrente di corrosione di $3 \cdot 10^{-6}$ A/cm². Il ramo anodico della curva presenta un evidente picco di ossidazione tra 0 e 0.5 V seguito da un marcato aumento di corrente per potenziali maggiori di 0.5 V. La morfologia dopo polarizzazione del campione evidenzia marcata ossidazione dell'intera area di prova (Figura 5.3B), che appare significativamente più attaccata rispetto alle misure in acque di rete e soluzione di brillantante. In ambiente alcalino, l'attacco è generalizzato e non si osservano fenomeni di corrosione localizzata. La curva di polarizzazione in soluzione di

detergente presenta uno spostamento del potenziale di corrosione a valori più negativi e corrente di corrosione più elevata di circa un ordine di grandezza rispetto alle curve in acqua di rete e soluzione di brillantante. Questo è associato anche ad un comportamento più attivo e ad una transpassività anticipata per la misura in ambiente alcalino. Questo indica chiaramente che l'ambiente alcalino della soluzione di detergente risulta più aggressivo per l'acciaio AISI 304 rispetto ad acqua di rete e soluzione di brillantante.

Le misure eseguite a 65°C confermano l'andamento delle curve di polarizzazione osservato a temperatura ambiente. Per tutti gli elettroliti di prova si evidenzia un aumento della densità di corrente di corrosione e della corrente nel ramo anodico delle curve. Questo indica che l'aumento della temperatura dell'elettrolita di prova aumenta la cinetica del processo corrosivo. Le micrografie al microscopio stereoscopico mostrano lo stesso attacco generalizzato osservato a temperatura ambiente in tutti gli elettroliti.

Le curve di polarizzazione dell'acciaio AISI 204 Cu nei tre diversi elettroliti a temperatura ambiente ed a 65°C sono riportate in Figura 5.4.

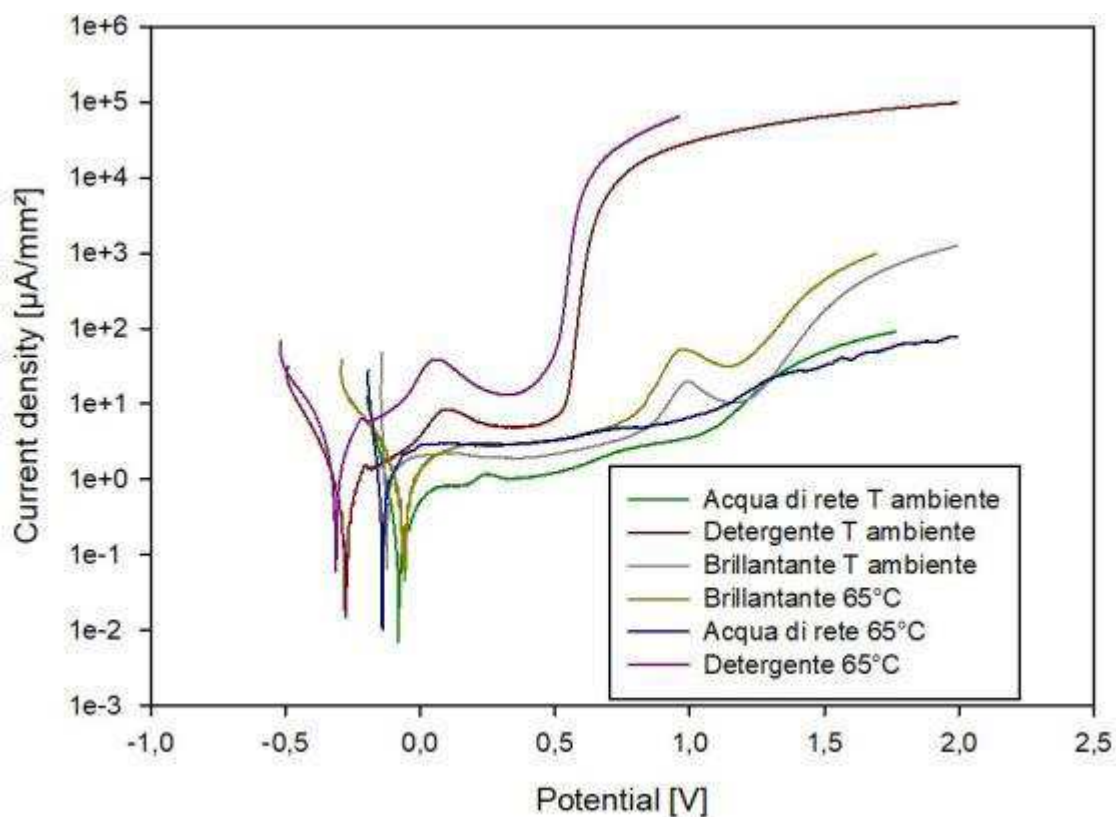


Figura 5.4 Scansione potenziodinamica dei campioni in AISI 204 Cu non saldati nei tre ambienti ad entrambe le temperature.

La curva in acqua di rete ha un potenziale di corrosione di -0.8 V ed una densità di corrente di corrosione pari a $8 \cdot 10^{-7}$ A/cm². Il ramo anodico della curva presenta un andamento molto simile a quello osservato per l'acciaio AISI 304 nello stesso ambiente di prova. L'acciaio AISI 204 Cu mostra il passaggio graduale ad una

condizione di transpassività per valori di potenziale intorno a circa 1 V. La curva in soluzione di brillantante evidenzia un trend molto simile a quella in acqua di rete. In ambiente acido la corrente di corrosione è di $3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ e il comportamento transpassivo sembra essere leggermente anticipato rispetto alla misura in acqua di rete. Analogamente a quanto osservato per l'acciaio AISI 304, la misura in soluzione di detergente evidenzia un comportamento maggiormente attivo dell'acciaio AISI 204 Cu (potenziale di corrosione di -0.28 V e densità di corrente di corrosione pari a $3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). Pertanto, la soluzione alcalina di detergente rappresenta l'ambiente più aggressivo anche per l'acciaio AISI 204 Cu. Le morfologie di corrosione in Figura 5.5 confermano la presenza di un attacco di tipo generalizzato in tutti gli ambienti di prova.

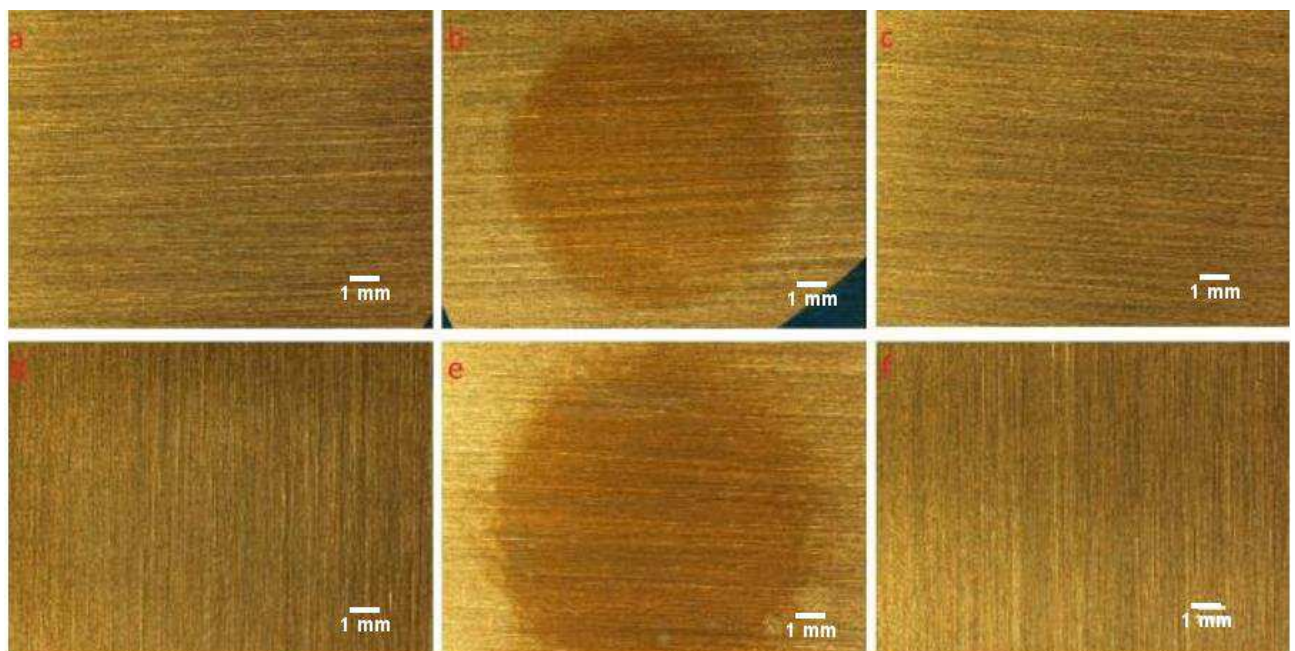


Figura 5.5 Morfologia superficiale dei campioni in AISI 204 Cu dopo le scansioni potenziodinamiche; a) brillantante T ambiente, b) detergente T ambiente, c) acqua di rete T ambiente, d) brillantante 65 °C, e) detergente 65°C, f) acqua di rete 65°C

Questo appare più marcato nel caso del campione sottoposto a polarizzazione in soluzione di detergente, in linea con l'andamento delle curve di polarizzazione in Figura 5.4. Le misure eseguite a 65°C e le relative morfologie dei campioni di acciaio AISI 204 Cu evidenziano lo stesso effetto della temperatura riscontrato per l'acciaio AISI 304.

Al fine di poter meglio confrontare il comportamento dei due acciai nei diversi ambienti di prova, le curve ottenute a temperatura ambiente di entrambi i materiali sono riportate in Figura 5.6.

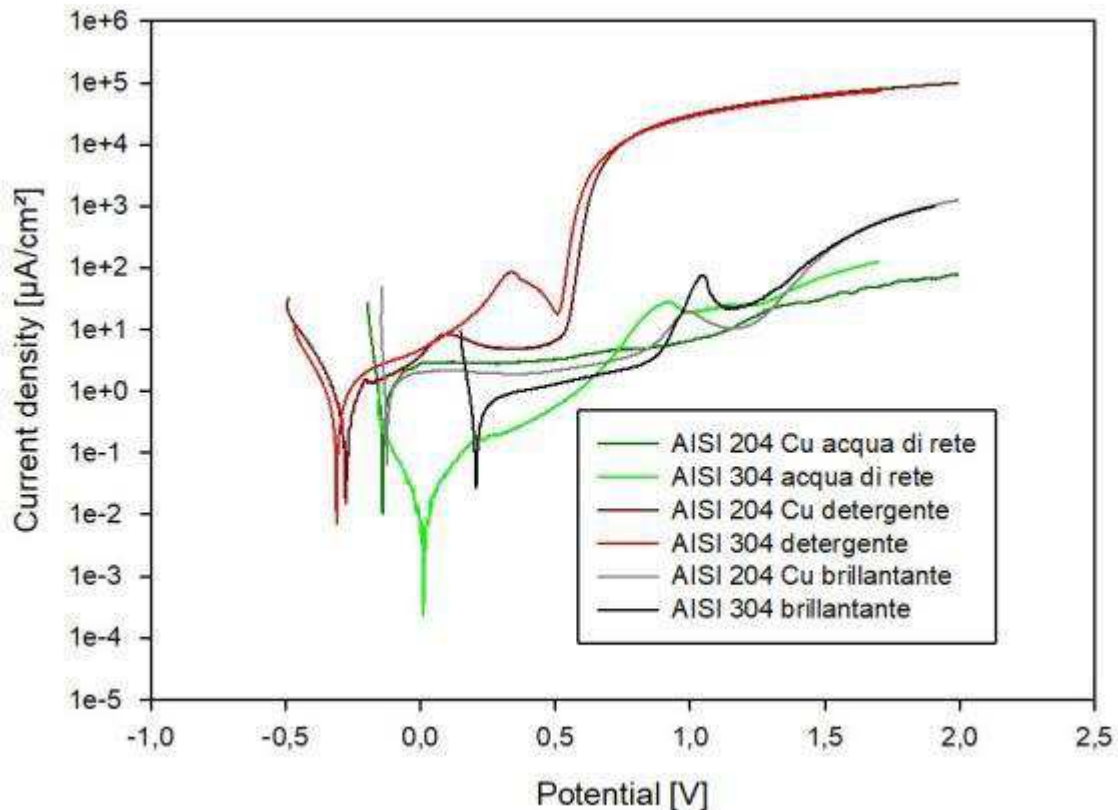


Figura 5.6 Confronto delle curve ottenute su campioni in AISI 304 and 204 Cu non saldati nei tre ambienti a temperature ambiente.

In acqua di rete, l'acciaio AISI 204 Cu presenta una densità di corrente di corrosione di circa un ordine di grandezza superiore rispetto all'acciaio AISI 304. Tuttavia, anche l'acciaio AISI 204 Cu è in condizioni di passività in tale ambiente e la transizione in condizioni di transpassività avviene per valori di potenziale (intorno a 1.0 V) simili per entrambi i materiali. Il comportamento dell'acciaio AISI 204 Cu in acqua di rete indica chiaramente che questo materiale può rappresentare una valida alternativa all'acciaio AISI 304 in ambiente neutro non aggressivo (a basso contenuto di cloruri). In ambiente acido (soluzione di brillantante), i due materiali presentano curve di polarizzazione molto simili. Ci si può quindi aspettare una resistenza alla soluzione di brillantante molto simile per entrambi i materiali. Le misure ottenute in ambiente alcalino (soluzione di detergente) mostrano chiaramente che tale ambiente di prova è maggiormente aggressivo per entrambi i materiali. Tuttavia, entrambi i materiali presentano una buona resistenza in tale ambiente anche se la densità di corrente di corrosione aumenta ed il fenomeno di transizione a condizioni di transpassività è anticipato rispetto alle misure in acqua di rete e soluzione di brillantante. Come evidenziato sopra, queste considerazioni sono da ritenersi valide sia per le misure eseguite a temperatura ambiente che per quelle ottenute a 65°C.

Come descritto nelle procedure sperimentali, le prove elettrochimiche sui materiali saldati sono state eseguite su un'area di prova (con diametro 1 cm²) che contiene il cordone di saldatura, la zona termicamente alterata ed il metallo base.

Le curve di polarizzazione sui giunti saldati in acciaio AISI 304 sono visibili in Figura 5.7.

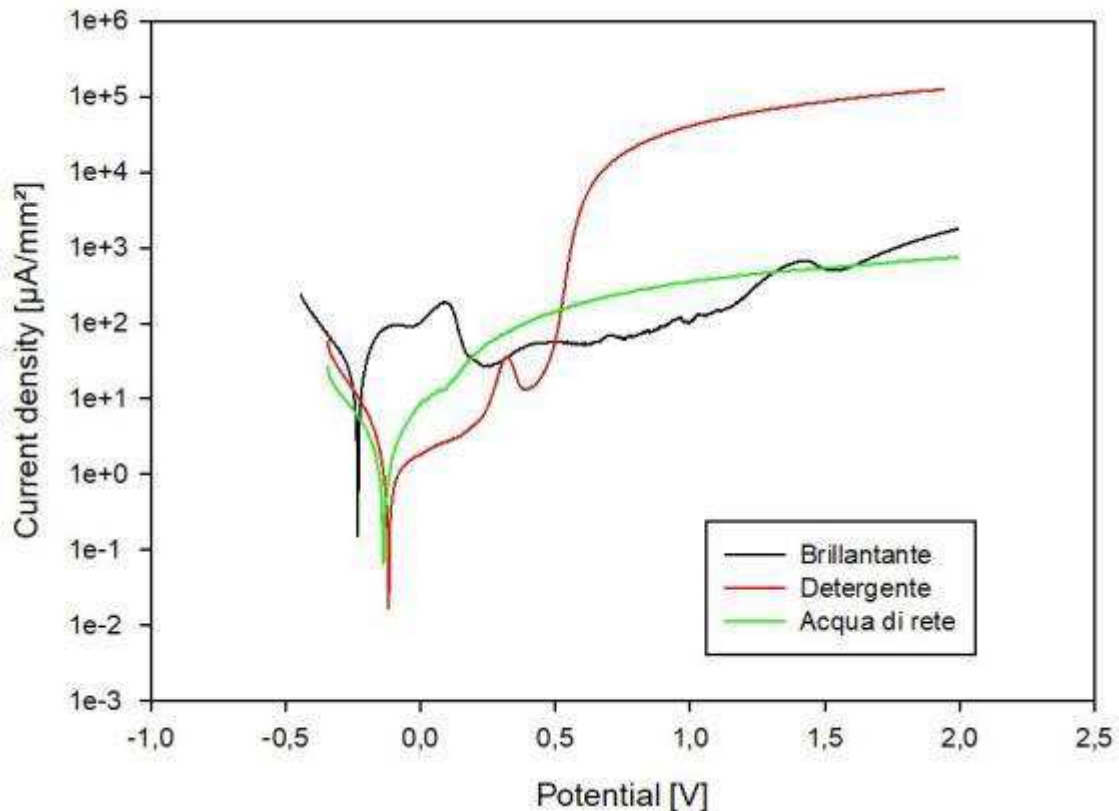


Figura 5.7 Scansioni potenziodinamiche effettuate sui campioni saldati in AISI 304 nei tre ambienti.

La curva ottenuta in acqua di rete evidenzia una corrente di corrosione pari a 10^{-6} A/cm² che risulta essere più elevata di circa un ordine di grandezza rispetto alla misura ottenuta sul metallo base. Anche il ramo anodico della curva presenta valori di densità di corrente più elevati rispetto al materiale base. La morfologia del giunto saldato dopo polarizzazione in acqua di rete è visibile in Figura 5.8C.

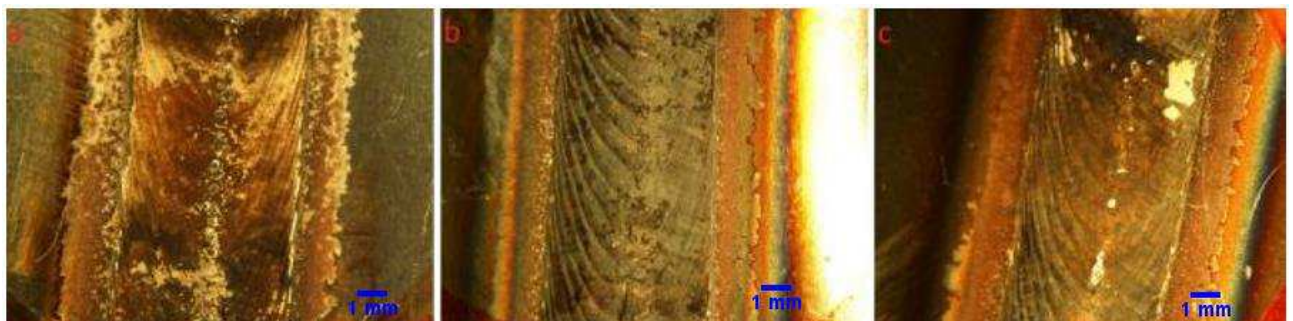


Figura 5.8 Morfologia superficiale dei campioni saldati in AISI 304 dopo le scansioni potenziodinamiche; a) brillantante, b) detergente, c) acqua di rete.

L'attacco appare di tipo generalizzato e maggiormente concentrato nella zona della saldatura. In particolare, l'attacco tende ad essere maggiormente evidente nella zona termicamente alterata. Questo è in linea con il comportamento di giunti saldati in AISI 304 riportati in letteratura [6]. La curva di polarizzazione misurata in soluzione di brillantante evidenzia un trend simile a quella in acqua di rete anche se la densità di corrente di corrosione è più elevata in ambiente acido. La morfologia del campione è molto simile a quella del campione sottoposto a polarizzazione in acqua di rete. La misura in ambiente alcalino, pur mostrando un valore piuttosto basso di densità di corrente di corrosione, evidenzia una tendenza più marcata alla corrosione rispetto alle misure eseguite in acqua di rete ed in soluzione di brillantante. Anche in questo caso l'attacco è più evidente nella regione del giunto saldato. Le curve di polarizzazione per i giunti saldati in AISI 204 Cu (Figura 5.9) mostrano un comportamento molto simile a quello dei giunti in AISI 304 (Figura 5.7) per tutti gli ambienti di prova.

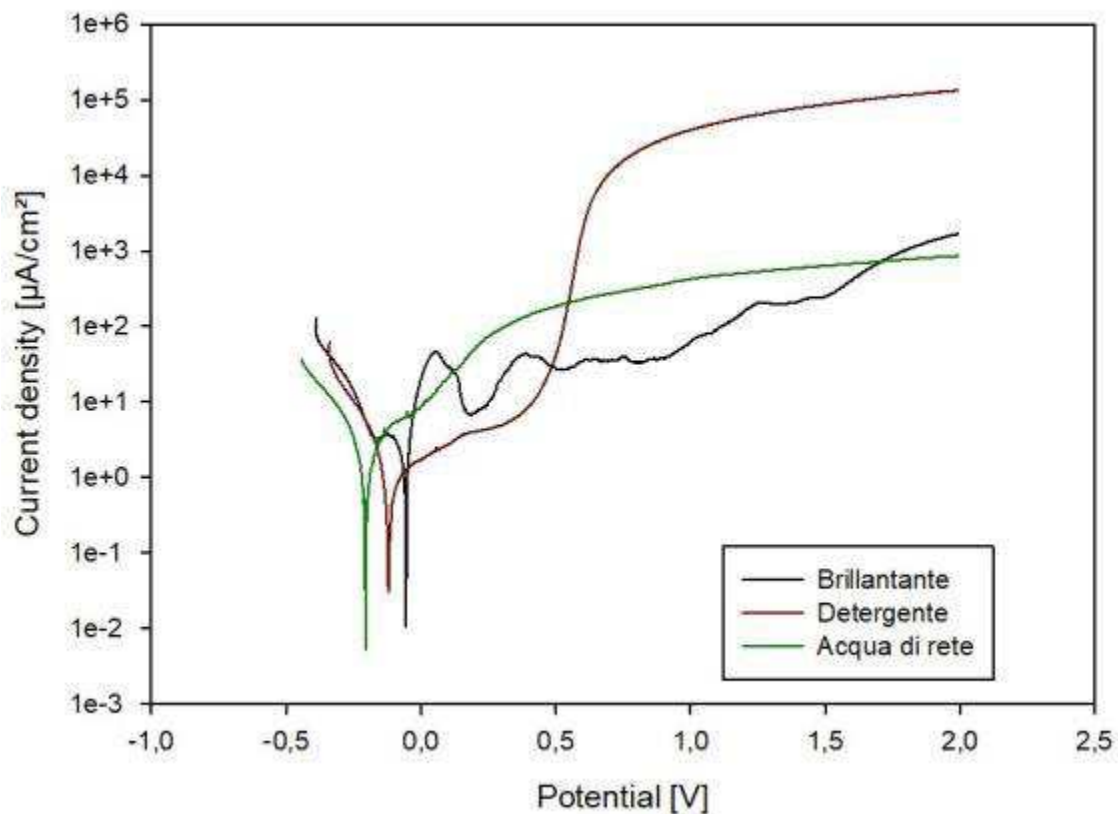


Figura 5.9 Scansioni potenziodinamiche effettuate sui campioni saldati in AISI 204 Cu nei tre ambienti.

Le densità di corrente di corrosione sono sostanzialmente simili in tutti gli ambienti di prova. Le morfologie dei campioni dopo polarizzazione (Figura 5.10) evidenziano nuovamente la maggiore reattività del cordone di saldatura e della zona termicamente alterata rispetto al metallo base.

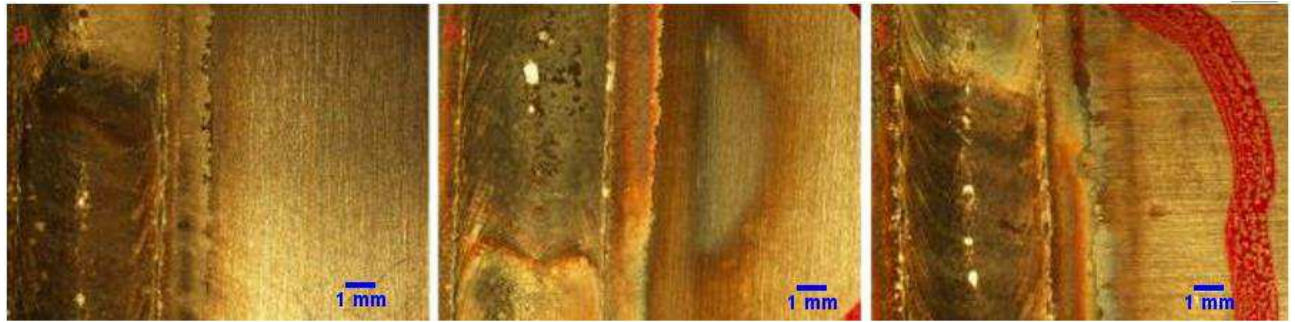


Figura 5.10 Morfologia superficiale dei campioni saldati in AISI 204 Cu dopo le scansioni potenziodinamiche; a) brillantante, b) detergente, c) acqua di rete.

Le misure ottenute sui giunti saldati in acciaio AISI 304 e AISI 204 Cu hanno evidenziato, come atteso, una maggiore reattività della zona della saldatura (cordone e zona termicamente alterata) rispetto al metallo base. Questo indica che la presenza di saldature rappresenta una criticità per entrambi i materiali considerati. Tuttavia, le misure elettrochimiche discusse in questa sezione indicano che l'acciaio AISI 204 Cu può rappresentare una valida alternativa all'acciaio AISI 304 anche nel caso di giunti saldati. Lo studio dei giunti saldati potrebbe essere ulteriormente approfondito impiegando tecniche elettrolitiche di tipo localizzato, come ad esempio la microcella elettrochimica al fine di meglio discriminare le modificazioni termiche indotte dal trattamento di saldatura. Tale approccio sperimentale non è stato impiegato in questo lavoro in quanto lo scopo principale dell'attività di ricerca sul comportamento elettrochimico degli acciai AISI 304 e 204Cu è stato quello di evidenziare differenze di comportamento di tipo macroscopico ed ottenere indicazioni preliminari sull'effetto del processo di saldatura.

L'effetto della concentrazione dei cloruri sul comportamento elettrochimico degli acciai AISI 304 e AISI 204 Cu è stato studiato aumentando progressivamente il contenuto dei cloruri nell'acqua di rete. La Figura 5.11 riporta le curve di polarizzazione per i due acciai in acqua di rete con diverso contenuto di cloruri, da 8 mg/l fino a 15992 mg/l.

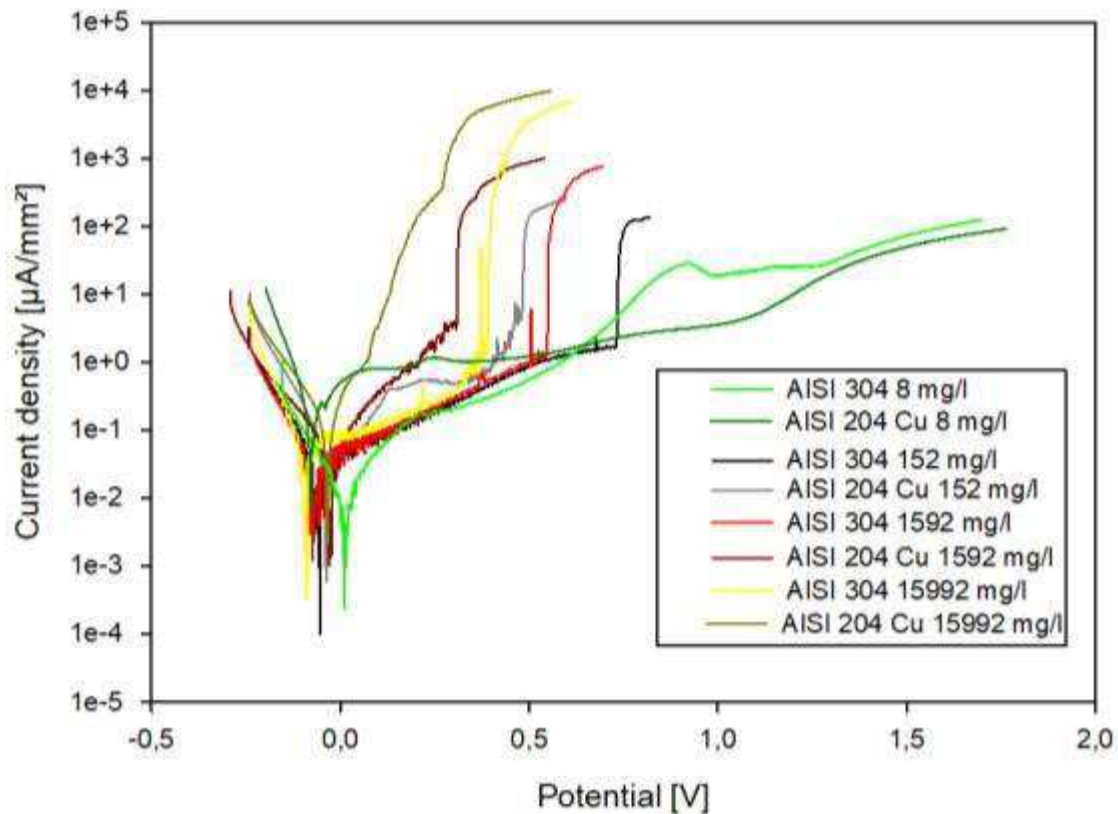


Figura 5.11 Scansioni potenziodinamiche dei campioni in AISI 304 e 204 Cu non saldati a varie concentrazioni di Cl⁻.

Le curve in acqua di rete con contenuto di cloruri pari a 8 mg/l (misure mostrate anche in Figura 5.2 e Figura 5.4) mostrano comportamento passivo seguito da una transizione ad una condizione di transpassività per entrambi gli acciai, come discusso sopra. Quando il contenuto di cloruri è aumentato a 152 g/l, entrambi gli acciai evidenziano il fenomeno della rottura della passività (breakdown) nelle curve di polarizzazione. Questo è associato ad un repentino aumento della densità di corrente (fino a più di due ordini di grandezza). Il breakdown della passività è associato ad un attacco di tipo localizzato, come visibile in Figura 5.12 A e B per entrambi gli acciai. La formazione di pit è chiaramente visibile nei campioni sottoposti a polarizzazione.

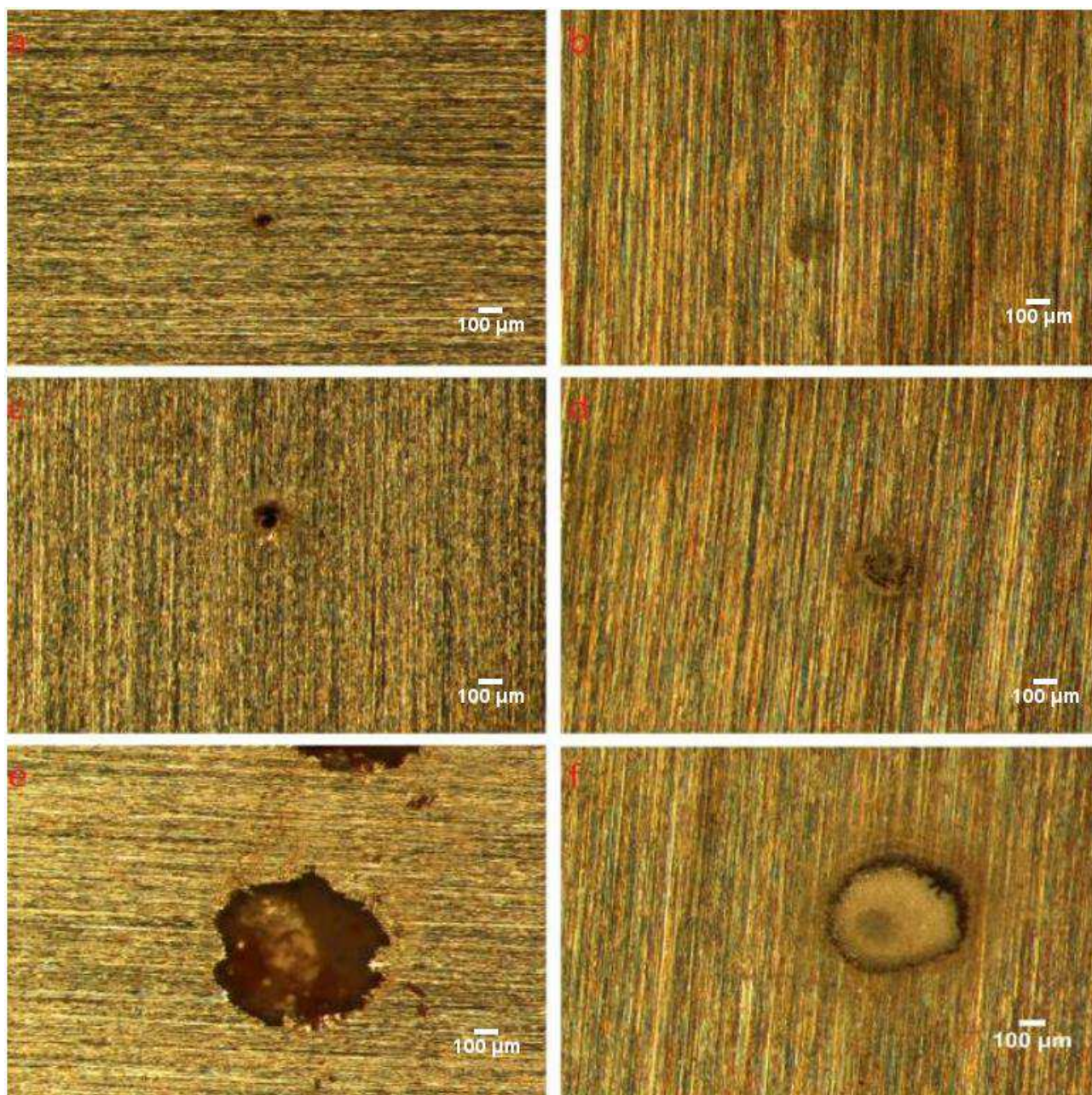


Figura 5.12 Danni dovuti a vaiolatura riscontrati nei campioni non saldati testati con acqua di rete a varie concentrazioni di Cl⁻; a) AISI 204 Cu a 152 mg/l di Cl⁻, b) AISI 304 a 152 mg/l di Cl⁻, c) AISI 204 Cu a 1592 mg/l di Cl⁻, d) AISI 304 a 1592 mg/l di Cl⁻, e) AISI 204 Cu a 15992 mg/l di Cl⁻, f) AISI 304 a 15992 mg/l di Cl⁻.

Come si può osservare in Figura 5.11, la rottura della passività (breakdown) avviene ad un potenziale di +0.72 V per l'acciaio AISI 304 e di +0.43 V per l'acciaio AISI 204 Cu. Questo evidenzia che l'acciaio AISI204 Cu è meno resistente alla corrosione localizzata rispetto all'acciaio AISI 304, in linea con quanto riportato in letteratura [5]. Aumentando la concentrazione di cloruri a 1592 g/l, la maggiore suscettibilità dell'acciaio AISI 204 è confermata. Il potenziale di breakdown è pari a +0.36 V per l'acciaio AISI 204 Cu e 0.56 V per l'acciaio AISI 304. I potenziali di breakdown sono ulteriormente spostati verso potenziali più bassi nel caso delle curve ottenute in soluzione contenente 15992 g/l di cloruri (rispettivamente, 0.06 V per l'acciaio AISI 204 Cu e 0.31 V per l'acciaio AISI 304). Le morfologie di corrosione

evidenziano che i pit appaiono di dimensioni maggiori e più profondi aumentando il contenuto di cloruri a 1592 g/l e 15992 g/l per entrambi gli acciai (Figura 5.12).

Il progressivo spostamento dei potenziali di breakdown nella direzione dei potenziali negativi all'aumentare del contenuto di cloruri (Figura 5.11) e le morfologie dei campioni (Figura 5.12) indicano che entrambi gli acciai sono suscettibili alla corrosione localizzata (pitting) in presenza di cloruri. Tale suscettibilità aumenta marcatamente con la concentrazione di cloruri nell'acqua di rete. L'acciaio AISI 204 Cu evidenzia una maggiore suscettibilità all'attacco localizzato dovuto ai cloruri rispetto all'acciaio AISI 304. In particolare, le misure in Figura 5.11 evidenziano che l'impiego dell'acciaio AISI 204 potrebbe essere critico in quanto concentrazioni relativamente basse di cloruri (152 g/l e 1592 g/l) possono portare ad una rottura della passività fortemente anticipata rispetto all'acciaio AISI 304.

La Figura 5.13 riporta le curve di polarizzazione di giunti saldati in AISI 204 Cu e AISI 304 in acqua di rete contenente diverse quantità di cloruri.

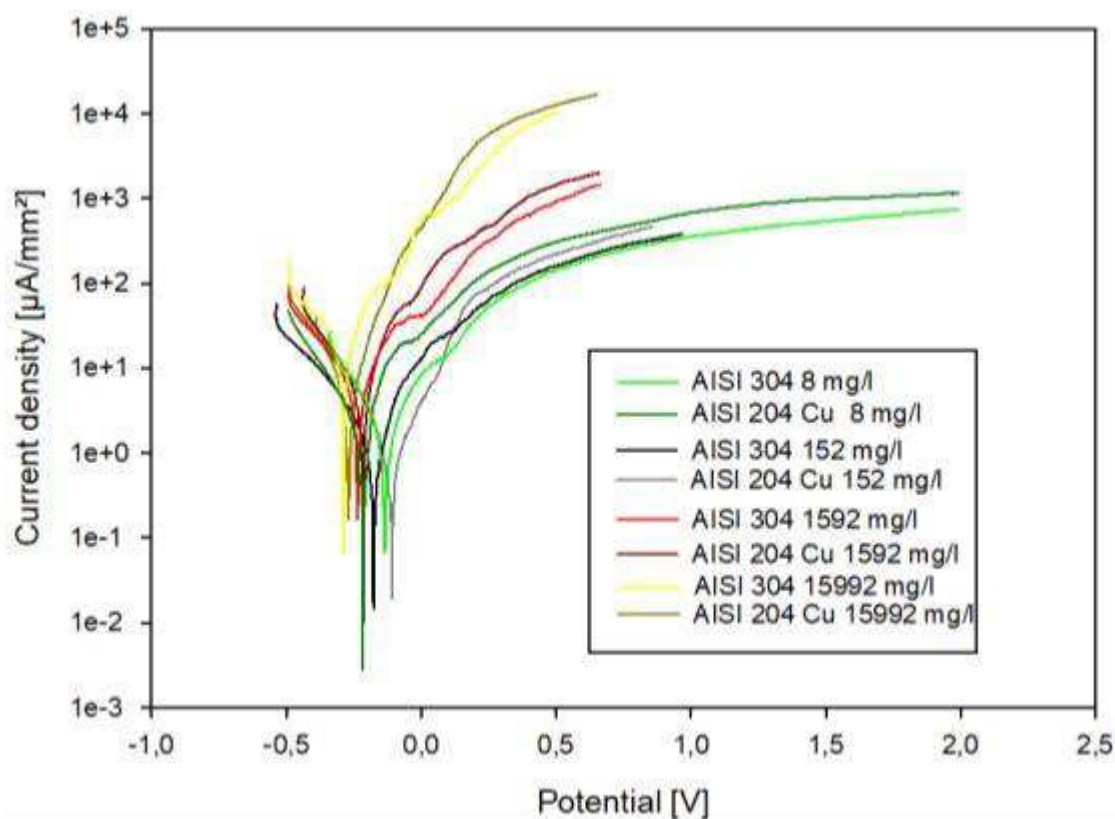


Figura 5.13 Scansioni potenziodinamiche dei campioni in AISI 304 e 204 Cu saldati a varie concentrazioni di Cl^- .

Le curve sono state ottenute con la stessa procedura utilizzata per le misure mostrate in Figura 5.7. Tutte le curve ottenute sui giunti saldati evidenziano comportamento attivo con valori di densità di corrente di corrosione che aumentano progressivamente in funzione del contenuto di cloruri per entrambi gli acciai. Come osservato in precedenza, l'attacco risulta più evidente nella regione del cordone di saldatura e della zona termicamente alterata (morfologie non mostrate). Le curve in

Figura 5.13 non consentono di discriminare in modo chiaro il comportamento dei due acciai. A tal fine, potrebbe essere utile ricorrere a misure di tipo localizzato. Tale approccio sperimentale è al di fuori dello scopo di questo lavoro di tesi. I risultati ottenuti sui giunti saldati evidenziano ulteriormente la criticità del processo di saldatura dal punto di vista della resistenza alla corrosione per entrambi gli acciai, in linea con quanto riportato in letteratura [6].

5.2.4 Comportamento elettrochimico degli acciai AISI 304 e AISI 204 Cu in diverse tipologie di ambiente

Il comportamento elettrochimico degli acciai AISI 204 Cu e AISI 304 è stato studiato in questo capitolo al fine di valutare il possibile impiego dell'acciaio AISI 204 in sostituzione del AISI 304 in apparecchiature professionali per la ristorazione. Il comportamento degli acciai è stato valutato in tre diverse tipologie di elettrolita che tipicamente possono entrare a contatto con l'acciai in questo specifico settore di applicazione: acqua di rete, soluzione di detergente (alcalina) e soluzione di brillantante (acida). Le prove di polarizzazione eseguite in questo lavoro e la caratterizzazione della morfologia di corrosione hanno evidenziato alcuni aspetti molto importanti relativamente al comportamento dei due acciai:

- In acqua di rete, gli acciai AISI 204 Cu e AISI 304 evidenziano comportamento passivo. La transizione a condizioni di transpassività avviene per valori di potenziale (intorno a 1.0 V) simili per entrambi i materiali. L'acciaio AISI 204 Cu può rappresentare una valida alternativa all'acciaio AISI 304 in ambiente neutro non aggressivo (acqua di rete a basso contenuto di cloruri).
- In soluzione di brillantante (ambiente acido), i due acciai evidenziano comportamento molto simile con comportamento passivo. La transizione a condizioni di transpassività è leggermente anticipata in ambiente acido rispetto all'acqua di rete. Anche in soluzione di brillantante, l'acciaio AISI 204 Cu può ritenersi un valido sostituto dell'acciaio AISI 304.
- La soluzione di detergente (ambiente alcalino) è maggiormente aggressiva rispetto ad acqua di rete e soluzione di brillantante per entrambi i materiali. La densità di corrente di corrosione aumenta ed il fenomeno di transizione a condizioni di transpassività è favorito per entrambi i materiali in ambiente alcalino.
- Il comportamento dei due acciai nei tre elettroliti, alla temperatura di 65°C, evidenzia un andamento simile a quello osservato a temperatura ambiente. L'aumento della temperatura di prova aumenta la cinetica di processi corrosivi.
- Il comportamento elettrochimico di giunti saldati in AISI 204 Cu e AISI 304 evidenzia la marcata suscettibilità ad attacco corrosivo del cordone di saldatura e della zona termicamente alterata.
- Per entrambi gli acciai si osserva rottura della passività (breakdown) in presenza di cloruri nell'acqua di rete. In particolare, questo lavoro

evidenza una maggiore suscettibilità alla corrosione localizzata (pitting) dell'acciaio AISI 204 Cu rispetto a quello AISI 304 per contenuti di cloruri anche inferiore ad 1 mg/l. Tale suscettibilità restringe l'utilizzo dell'acciaio AISI 204 Cu in sostituzione dell'acciaio AISI 304 ad ambienti scarsamente aggressivi con basso contenuto di cloruri.

5.3 Studio del meccanismo di degrado del rivestimento a base di Teflon in piastre di cottura

5.3.1 Introduzione

Il politetrafluoroetilene (PTFE) è un polimero ingegneristico che è ampiamente impiegato come materiale antiaderente nell'industria del servizio alimentare. Le sue proprietà principali includono l'autolubrificazione anti-aderenza, la stabilità termica temperatura, la resistenza chimica e il basso coefficiente di attrito. Nell'industria alimentare è ampiamente utilizzato per conferire alle superfici proprietà anti-aderenti. Infatti per l'elevata energia di legame del F con il C questo materiale ha un'elevata inerzia chimica che favorisce la non adesione di depositi carboniosi e ne facilita la pulizia [7]. A seguito dell'esposizione ad alte temperature questo polimero può subire un degrado termo ossidativo [8]. Un altro fenomeno di degrado che può instaurarsi durante il normale utilizzo di superfici di cottura rivestite in teflon è l'usura. Al fine di aumentarne la resistenza il polimero viene additivato di opportune cariche [29-31]. L'uso di materiali compositi si è quindi dimostrata essere una buona soluzione per migliorare la pulizia e la durabilità dei materiali in contatto con cibo. Infatti aumentandone la resistenza verso possibili danni superficiali se ne esaltano le proprietà di anti-aderenza [32-34]. In letteratura sono presenti lavori in cui viene studiato il comportamento del PTFE ad elevate temperature [35,36] Da questi lavori si evince una che la perdita di massa può avvenire a temperature al di sopra dei 400°C. La dinamica del processo è tanto veloce quanto più è alta la temperatura. IL fenomeno di perdita di massa è associabile alla depolimerizzazione del PTFE, infatti il suo monomero è il principale prodotto dovuto a degrado termico [9]. Inoltre, Huang et al. [10] ha dimostrato che il degrado termico del PTFE potrebbe indurre cambiamenti irreversibili nella morfologia dei rivestimenti, in particolare per temperature superiori a quelle del punto di fusione delle regioni cristalline (327°C). L'invecchiamento termico può influenzare il grado di cristallinità del polimero, la temperatura di fusione e di cristallizzazione del polimero a causa della scissione delle catene e del ri-arrangiamento durante l'invecchiamento. In questa parte della tesi sarà esposta lo studio dei meccanismi di degrado alla base dei risultati del paragrafo 4.2. I fenomeni di degrado osservati sembrano essere il risultato di un complesso meccanismo di degrado. I fenomeni di degrado termico sono, verosimilmente, dovuti ad un prolungato periodo di utilizzo dei componenti. Questi fenomeni possono essere promossi da altri fenomeni, come l'usura meccanica che può avere luogo durante l'utilizzo dell'apparecchiatura. In questa seconda parte del capitolo, si è studiato il meccanismo di degrado di un rivestimento composito a base Teflon considerando in dettaglio il degrado di tipo termico, di tipo meccanico (scratch test) ed i fenomeni di adesione di residui di prodotti alimentari per rivestimenti invecchiati e non.

5.3.2 Materiali e metodi

Le superfici di cottura utilizzate per effettuare la presente indagine sono costituite degli stessi materiali di quelle discusse nel capitolo 5.2. Queste sono realizzate in alluminio AA1050 rivestite con uno strato composito a base di PTFE di spessore tra 20 e 30 μm . I campioni utilizzati in questo caso sono di tipo piano. La scelta di utilizzare lastre piane è legata alla maggior facilità di eseguire la caratterizzazione dei materiali successivamente ad invecchiamento termico. Inoltre, questo approccio ha permesso di studiare i diversi meccanismi di degrado escludendo l'effetto della geometria della piastra di cottura. Per questioni legate a segreto industriale il fornitore non ha dato informazioni specifiche sul rivestimento. Alcuni campioni hanno subito invecchiamento termico per mezzo di un forno. Il processo di invecchiamento ha avuto luogo mantenendo a 300°C per due e quattro settimane. Con l'ausilio del forno, ma ad una temperatura di 80°C , sono state effettuate delle prove di cottura sia su campioni invecchiati che non. Durante queste prove è stata misurata la temperatura delle piastre per mezzo di una termocoppia. Ogni test di cottura si è svolto seguendo il seguente procedimento:

1. Impostazione della temperatura della camera climatica 90°C ;
2. Inserimento della piastra in test fino al raggiungimento di 80°C sulla piastra stessa;
3. Estrazione della piastra e aggiunta di un uovo sulla superficie di cottura;
4. Reinserimento nella camera per 10 minuti;
5. Estrazione della piastra e rimozione dell'uovo per mezzo di una paletta.
6. Pulizia con spugna inumidita;
7. Ripetizione dal punto 1 al 6.

As received



After thermal aging



Figura 5.14 Set up di prova per i test di cottura.

Al termine del test è stata effettuata un'ispezione visiva al fine di individuare eventuali residui di cibo.

Per effettuare analisi morfologiche e chimiche sui è stato utilizzato un SEM equipaggiato con EDXS. Alcuni dei campioni analizzati per mezzo di queste tecniche sono stati inglobati al fine di poter effettuare misurazioni lungo lo spessore delle piastre. Inoltre sono state effettuate analisi morfologiche anche per mezzo di un profilometro a stilo al fine di valutare eventuali variazioni di rugosità dei rivestimenti dovuti a fenomeni di degrado. Per valutare la temperatura di degrado del polimero è stata effettuata una prova per mezzo di TGA. Per valutare le proprietà meccaniche del rivestimento si è deciso di eseguire degli scratch test sia su rivestimenti intatti che per rivestimenti sottoposti ad invecchiamento termico. Un tribometro CETR serie UMT-3 è stato utilizzato per eseguire gli scratch test e valutare l'adesione al substrato dei rivestimenti compositi a base Teflon. Il test è stato condotto facendo riferimento alla norma EN 1071-3-2005 utilizzando un indentatore Rockwell-C con raggio in punta di 200 μm . Durante la prova il carico è stato fatto aumentare progressivamente da 0 e 70 N con lunghezza dello scratch pari a 10 mm. Durante il test di graffio sono state monitorate le forze F_x e F_z oltre che la penetrazione dell'indentatore. Tali dati sono utili per valutare il danneggiamento del rivestimento. Per effettuare un'analisi chimica sui campioni è stato utilizzato un XRD. Gli spettri sono stati acquisiti per mezzo di un diffrattometro Philips X'Pert (equipaggiato con un rilevatore di banda

multicanale in tempo reale) operando a 40 kV e 40 mA utilizzando radiazione Cu-K α e filtro Ni. Gli spettri sono stati raccolti utilizzando un incremento di 0,02° e un tempo di conteggio di 10 s per ascissa angolare nell'intervallo 5°-80°. Per l'identificazione delle fasi è stato utilizzato il software Philips X'Pert HighScore. I campioni sono stati inoltre caratterizzati per mezzo di test STD (Simultaneous Thermal Analyzer). Questi esperimenti sono stati eseguiti per mezzo di una macchina modello Q600 (TA Instruments), utilizzando aria come atmosfera. Il campione (circa 10 mg) è stato posto in un piccolo crogiolo investito da un flusso d'aria (100 ml/min). Ogni campione è stato riscaldato a una velocità costante (10° C/min) fino a 500° C. Sono state registrate la perdita di peso osservata e il flusso di calore. I campioni su cui è stata effettuata la prova di cottura sono stati analizzati solo per mezzo di SEM equipaggiato con EDXS.

5.3.3 Proprietà del rivestimento non invecchiato

Inizialmente è stato caratterizzato un campione rivestito e non invecchiato al fine di ottenere informazioni sulla struttura del rivestimento e delle cariche presenti nello stesso. In Figura 5.15 è riportate un'immagini SEM ottenute mediante elettroni secondari (A) e retrodiffusioni (B) ed una mappa topografica del rivestimento composito a base Teflon ottenuta mediante profilometro a stilo.

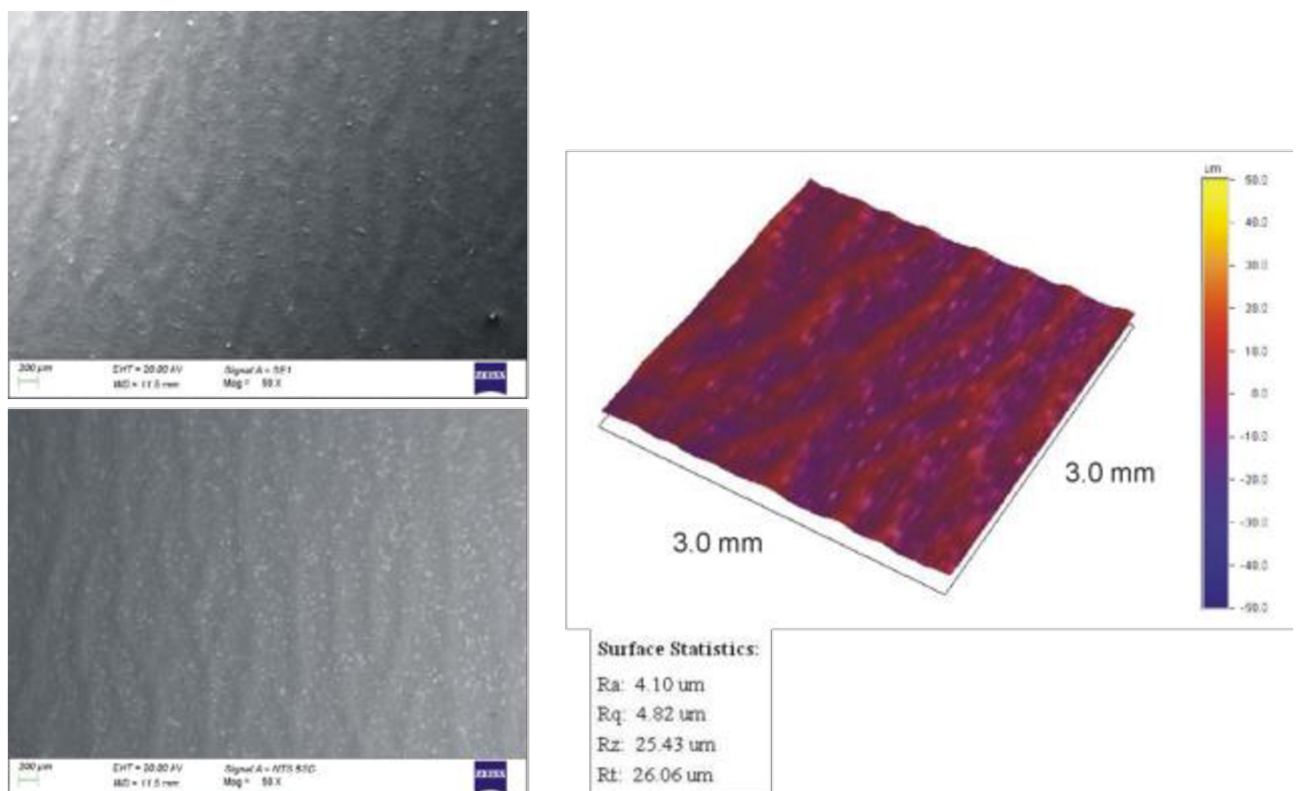


Figura 5.15 Morfologia della superficie delle piastre non invecchiate.

La mappa agli elettroni secondari evidenzia la presenza di una morfologia tipica del processo di rullatura con cui è stato applicato il rivestimento. Tale morfologia è

ben visibile anche nella mappa topografica della superficie del campione. La rugosità superficiale del rivestimento (R_a) è pari a $5\ \mu\text{m}$. Nell'immagine SEM ottenuta con gli elettroni retro-diffusi, la presenza di cariche nel rivestimento risulta evidente in quanto queste appaiono più chiare (con numero atomico più elevato) rispetto al rivestimento. La Figura 5.16 riporta una sezione del rivestimento composito a base Teflon. Come si può vedere in Figura 5.16A, il rivestimento è costituito da due strati distinti. Il più esterno di questi (top coat) è caricato con lamelle che sono orientate parallelamente al substrato in seguito all'applicazione del rivestimento. Lo strato più interno del rivestimento (primer) è caricato con particelle di dimensione submicrometrica. Queste sono visibili con maggior ingrandimento in Figura 5.16B.

Al fine di ottenere informazioni sulla composizione chimica nelle cariche presenti nel primer e nel top-coat sono state eseguite analisi EDXS nelle zone indicate in Figura 5.16. Le composizioni chimiche relative agli spettri EDXS sono riportate in Tabella 5.5.

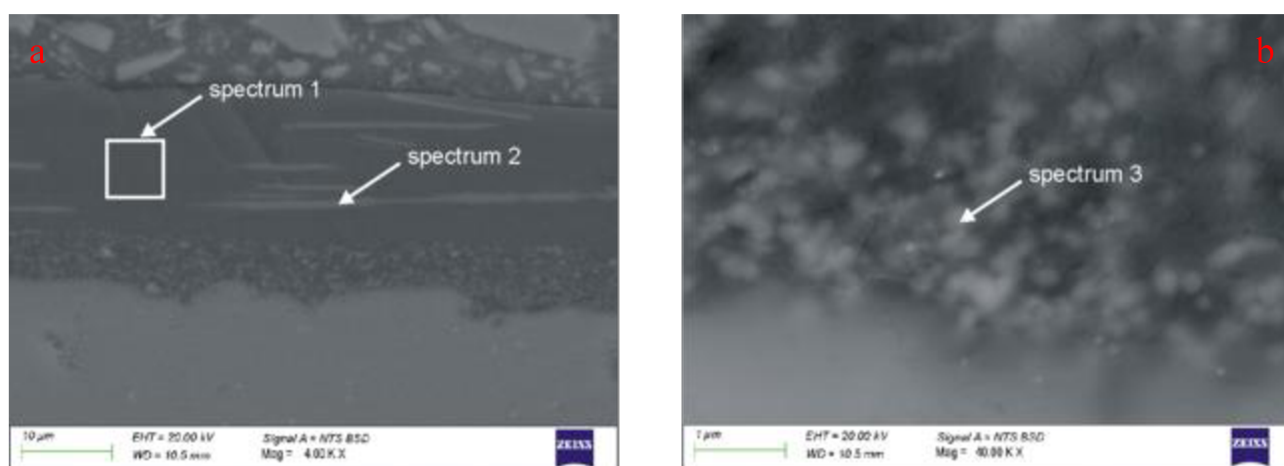


Figura 5.16 Micrografie SEM dello spessore del rivestimento di un campione non invecchiato, sono indicate le zone dove sono stati raccolti degli spettri EDXS. a) immagine di tutto lo spessore del rivestimento, dall'alto: polimero di inglobamento strato esterno rivestimento, strato interno rivestimento, alluminio; b) ingrandimento dello strato interno del rivestimento.

Lo spettro 1 è stato acquisito in una zona in cui non sono presenti cariche e corrisponde alla matrice in Teflon del rivestimento come evidenziato dalla sola presenza dei segnali del C e del F nello spettro. Lo spettro 2 è stato acquisito su una carica con geometria lamellare presente nel top-coat. Lo spettro evidenzia la presenza di C e F attribuibili ancora alla matrice polimerica del rivestimento ed i segnali di Si, O, Ti, Fe e K. Tale composizione è compatibile con quella delle miche che sono impiegate come cariche in rivestimenti a base PTFE al fine di migliorare la resistenza al ritiro termico del rivestimento. Lo spettro 3 è stato acquisito sulle nanoparticelle presenti nel primer. Vista la dimensione delle particelle ($\ll 1\ \mu\text{m}$), la composizione dello spettro deve essere considerata puramente di tipo qualitativo. Lo spettro evidenzia la presenza dei segnali del Ti, O, Al, Ca oltre a quelli di C e F attribuibili al polimero. L'elevata quantità di Ti (20.94 wt%) e O (21.66 wt%) indica che le nanoparticelle visibili in Figura 5.16 B sono ossido di titanio. Il segnale dell'alluminio è verosimilmente dovuto al contributo del substrato.

Tabella 5.5 Composizione degli spettri EDXS di Figura 5.16.

	C	O	F	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Total
Spectrum 1	19.54	-	80.46	-	-	-	-	-	-	100.00
Spectrum 2	17.22	15.59	48.05	5.60	5.60	1.77		5.88	0.30	100.00
Spectrum 3	25.37	21.66	21.54	10.28	-	-	0.21	20.94	-	100.00

Il rivestimento è anche stato analizzato mediante tecnica XRD. In Figura 5.17 è visibile il diffrattogramma XRD ottenuto su di un campione non invecchiato. Sono ben visibili i picchi dovuti alla matrice polimerica in Teflon. La presenza di tali picchi indica che la matrice polimerica presenta un elevato grado di cristallinità. Nella regione compresa tra 15 e 18° (immediatamente prima del picco principale del Teflon) è presente una piccola gobba che è attribuibile alla frazione amorfa della matrice polimerica. Il diffrattogramma presenta inoltre i picchi relativi alla presenza della mica e dell'ossido di titanio confermando quanto ottenuto mediante tecnica EDXS. Inoltre, è stata evidenziata nel diffrattogramma la presenza di grafite, che non era stato possibile individuare mediante SEM-EDXS. È probabile che la grafite sia presente, in quantità piuttosto ridotte all'interno del rivestimento. I picchi relativi all'Al sono dovuti probabilmente al contributo del substrato, visto l'elevato potere penetrante delle radiazioni X.

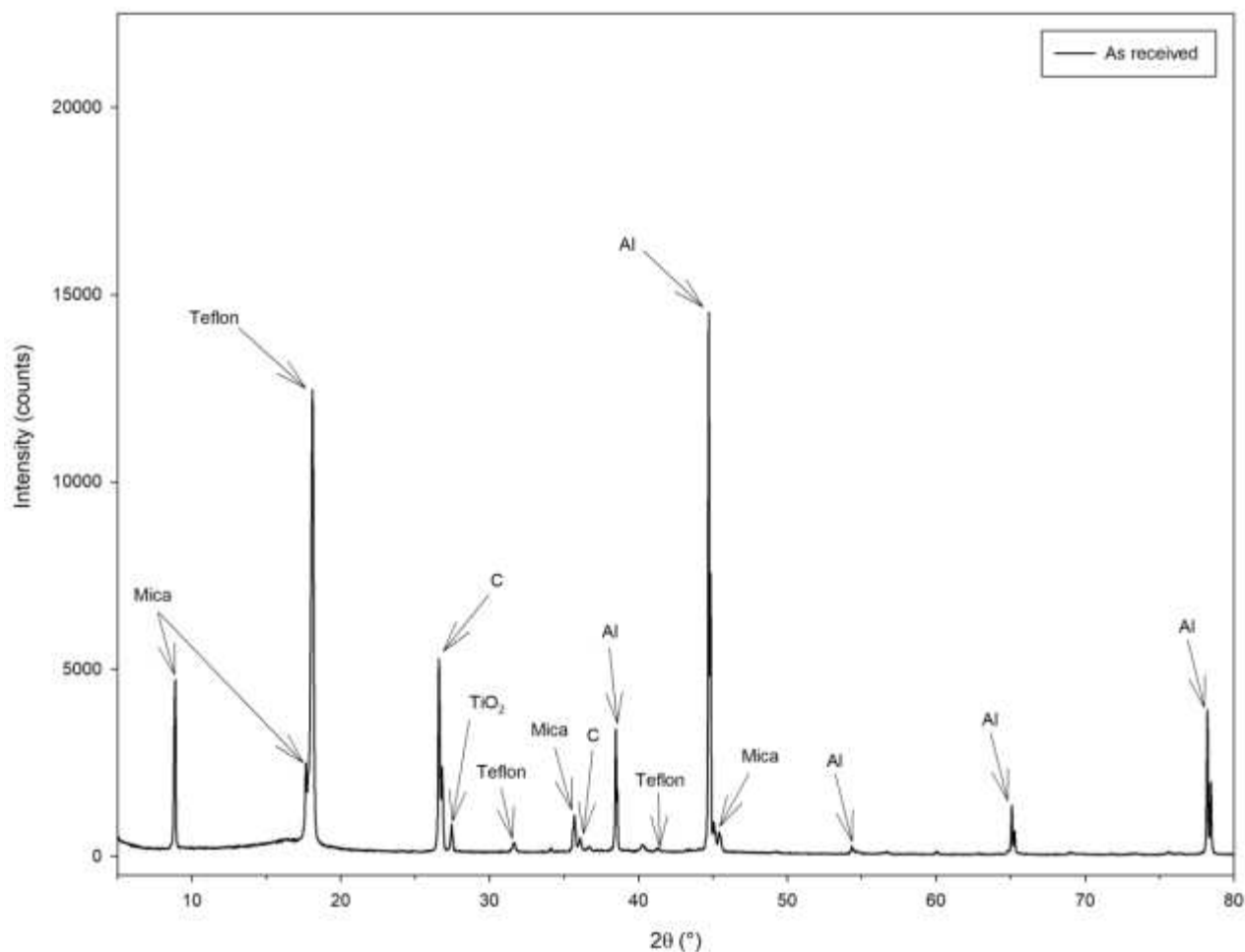


Figura 5.17 Difrattogramma XRD ottenuto su di un campione non invecchiato.

Il rivestimento composito a base Teflon è stato sottoposto ad analisi termica mediante termogravimetria (TGA) al fine di valutare a quale temperatura inizia la decomposizione termica del polimero. Come si può osservare nel termogramma in Figura 5.18, la perdita in peso del campione analizzato risulta trascurabile fino ad una temperatura di 450°C. questo indica che la velocità di decomposizione termica del campione è trascurabile fino a tale temperatura. Questo è in accordo con i dati di letteratura che evidenziano marcata decomposizione termica solamente per temperature superiori a 450°C [38,39]. La temperatura massima cui il rivestimento è sottoposto in esercizio (scaldavivande) è di 300°C. Tale aspetto è importante ai fini di questo studio, in quanto le prove di invecchiamento eseguite in questo lavoro (a 300°C) permettono di studiare fenomeni di degrado termo-ossidativo del rivestimento al di sotto della temperatura di fusione della fase cristallina del PTFE (327°C).

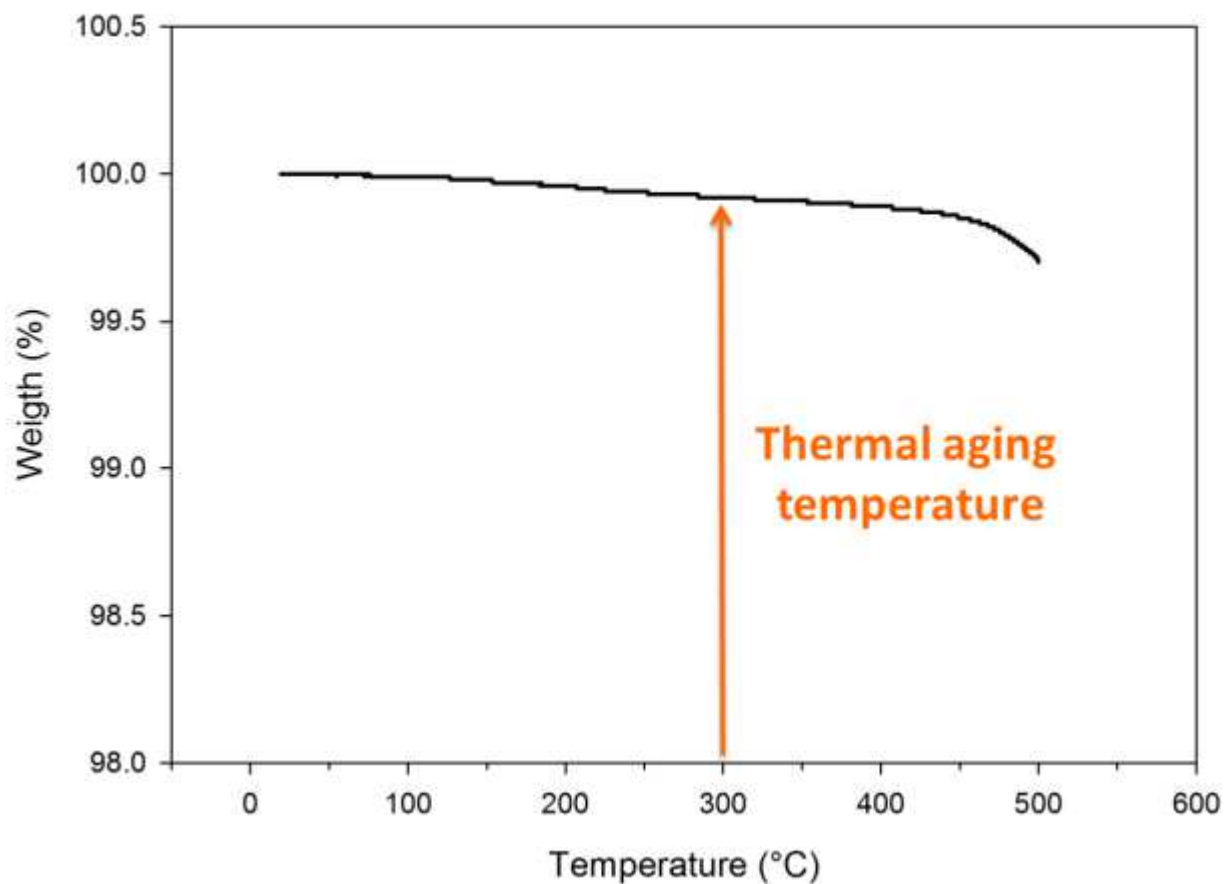


Figura 5.18 Misura TGA effettuata sul materiale di rivestimento di un campione non invecchiato.

5.3.4 Proprietà del rivestimento invecchiato

Il trattamento termico di invecchiamento dei campioni a 300°C per due e quattro settimane provoca una variazione del colore del rivestimento a base Teflon. In Figura 5.19 si può notare che il rivestimento assume colorazione chiara dopo invecchiamento termico.



Figura 5.19 Stato di un campione dopo il processo di invecchiamento termico.

La Figura 5.20 riporta immagine SEM agli elettroni retrodiffusi del rivestimento (A e B) ed una mappa topografica della superficie dello stesso (C). nell'immagine a basso ingrandimento si nota una morfologia simile a quella del rivestimento tal quale in cui si rileva la presenza delle lamelle di mica nel rivestimento. Nella immagine a maggiore ingrandimento si osserva la presenza di numerose cricche nel rivestimento. Queste tendono ad essere localizzate prevalentemente nella matrice polimerica del rivestimento nelle zone in cui non sono presenti lamelle di mica. In particolare, si può notare che le particelle di mica tendono a bloccare la propagazione di tali cricche. Come si può vedere nella mappa topografica in Figura 5.20 C, la morfologia del rivestimento non cambia significativamente per effetto dell'invecchiamento termico e la rugosità superficiale del rivestimento si può ritenere molto simile a quella del rivestimento tal quale. La formazione di cricche nel rivestimento è dovuta ad un fenomeno di crazing della matrice polimerica, come si può vedere nelle immagini SEM riportate in Figura 5.20. Lo stretching delle catene polimeriche è chiaramente identificabile in Figura 5.20B.

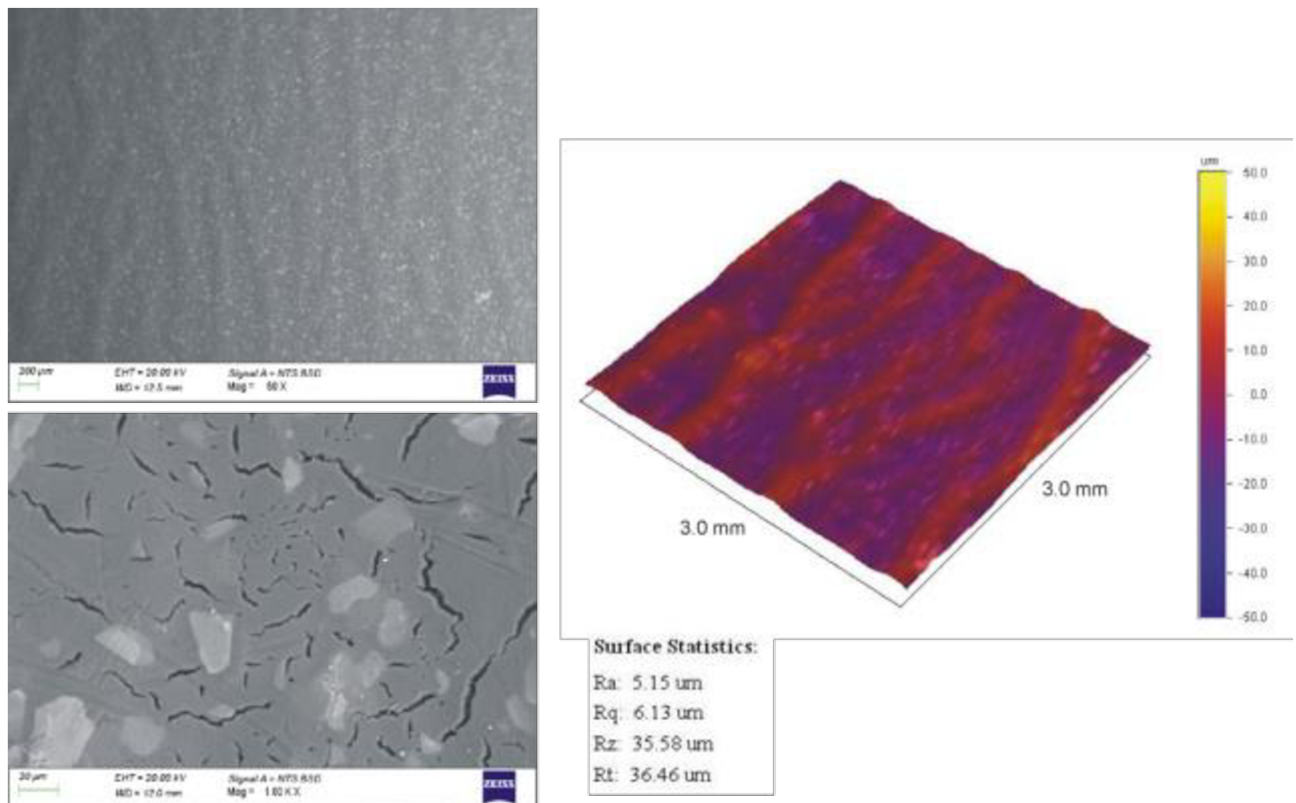


Figura 5.20 Morfologia della superficie delle piastre invecchiate per quattro settimane.

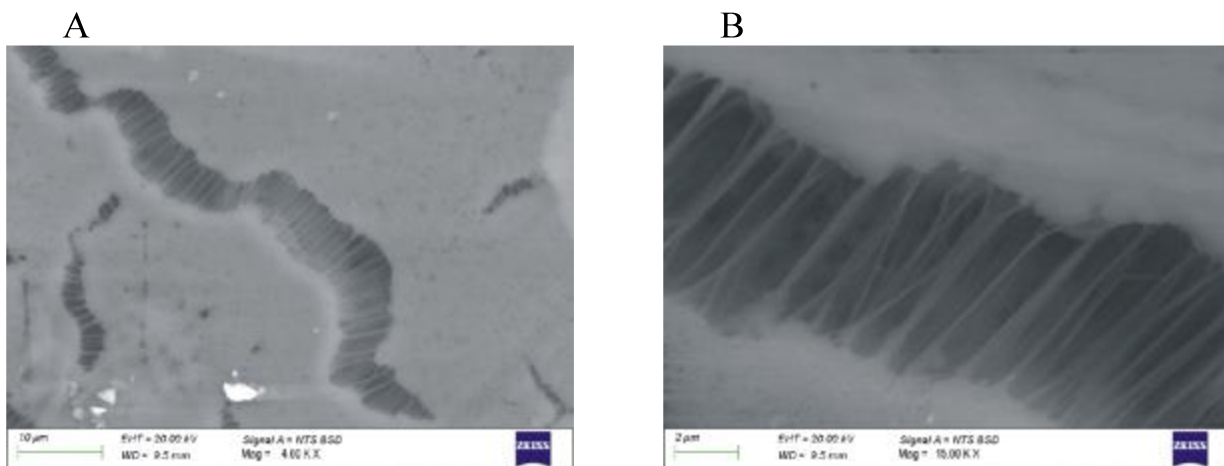


Figura 5.21 fenomeno di crazing delle catene polimeriche in corrispondenza delle cricche osservate nel rivestimento.

Il rivestimento invecchiato per quattro settimane è anche stato osservato in sezione (Figura 5.21). Il fenomeno di crazing è confinato nello strato più esterno del rivestimento (top-coat) mentre lo strato interno (primer) non è interessato da tale fenomeno. Questo è stato riscontrato su tutta la superficie del campione analizzato e la Figura 5.21 A ne mostra un esempio rappresentativo. Inoltre si è osservato che le lamelle di mica presenti nel top-coat del rivestimento tendono a bloccare lo sviluppo delle cricche. Queste tendono a bloccarsi quando incontrano una lamella di mica o si

propagano lungo il loro bordo seguendo un cammino di propagazione in direzione orizzontale (Figura 5.22B).

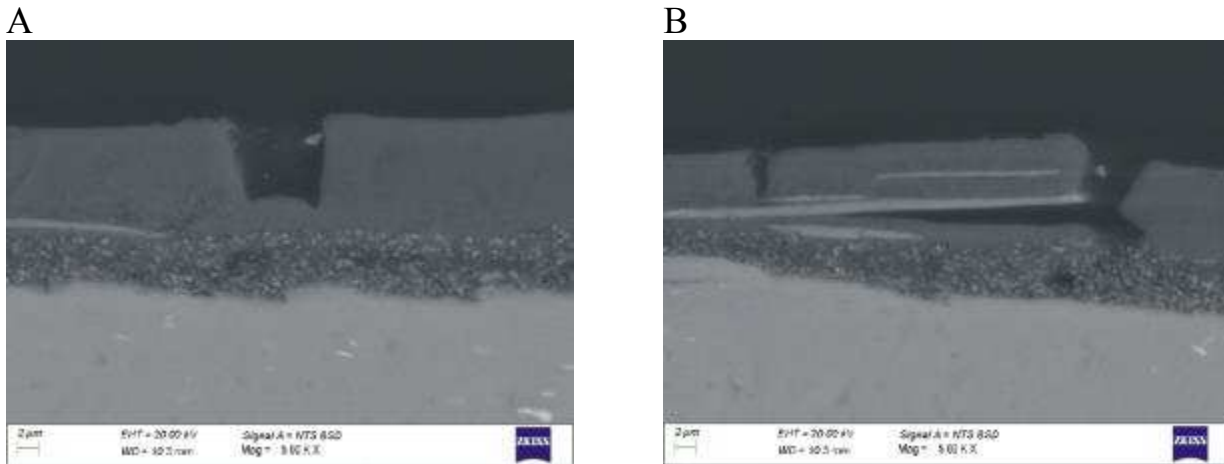


Figura 5.22 Micrografie SEM dello spessore del rivestimento di un campione invecchiato per due settimane, dall'alto: polimero di inglobamento strato esterno rivestimento, strato interno rivestimento, alluminio.

La Figura 5.23 riporta lo spettro XRD di un rivestimento invecchiato per 4 settimane (rosso) e quello del rivestimento tal quale (nero). Come si può osservare, l'invecchiamento termico non modifica i valori di angolo dei picchi caratteristici del rivestimento ma ne varia significativamente le intensità relative. In particolare, il picco relativo alla matrice polimerica evidenzia un marcato aumento di densità rispetto al rivestimento tal quale. Tale fenomeno è associato ad una diminuzione piuttosto marcata della intensità del segnale di fondo nella regione per angoli 2θ compresi tra 15° e 18° . L'occorrenza dei picchi relativi al teflon per gli stessi angoli prima e dopo invecchiamento indica che la struttura del rivestimento non è alterata significativamente dal trattamento termico. L'aumento di intensità dei picchi relativi alla matrice polimerica e la riduzione di intensità del segnale di fondo sono attribuibili ad un aumento del grado di cristallinità della matrice polimerica in seguito ad invecchiamento termico. Tale fenomeno è ben noto per rivestimenti in Teflon [11].

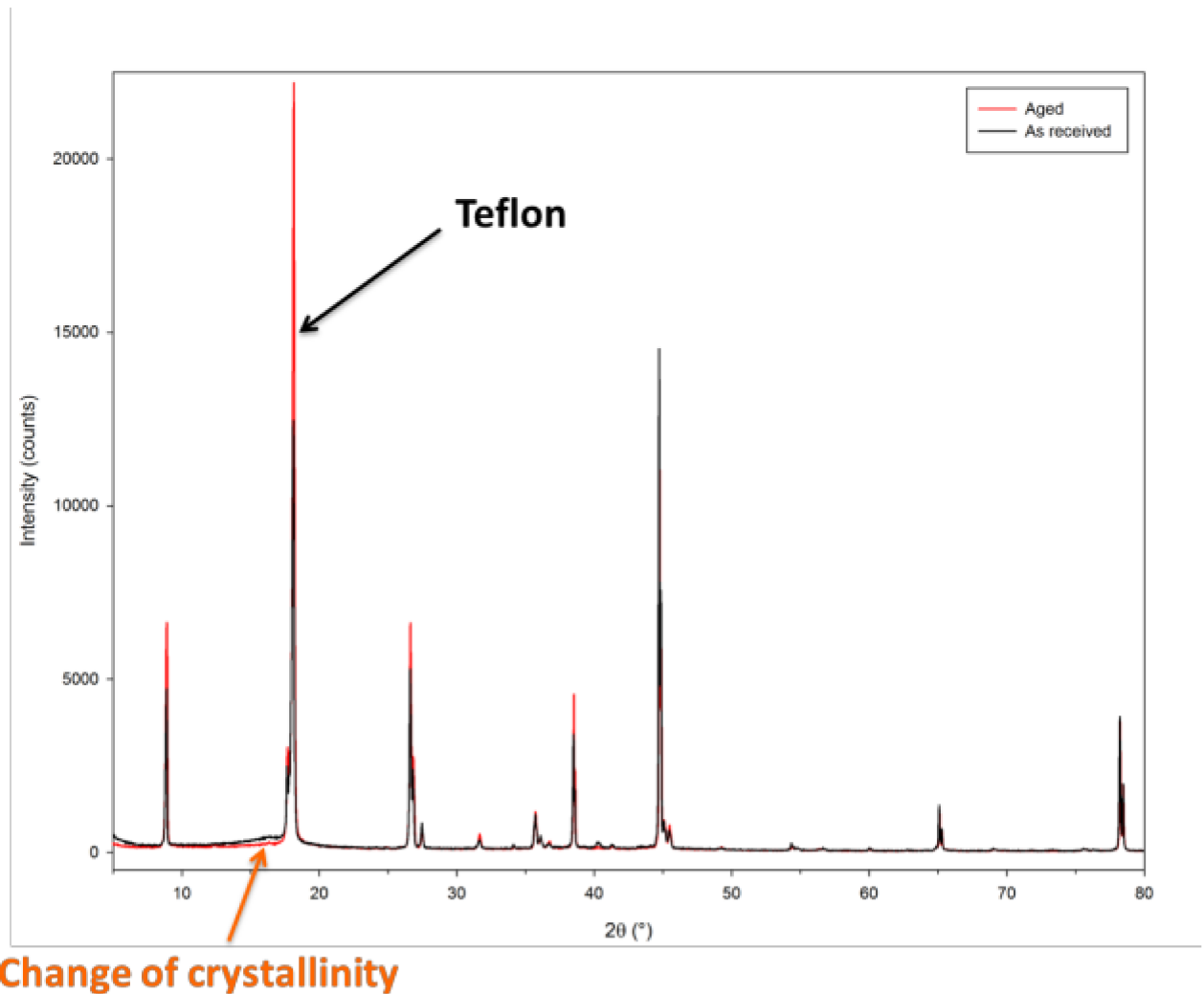


Figura 5.23 Difrattogramma XRD ottenuto su di un campione invecchiato due settimane (rosso) in comparazione con un campione non invecchiato (nero).

L'aumento del grado di cristallinità della matrice polimerica del rivestimento è stato studiato anche tramite tecnica SDT. La Figura 5.23 riporta il flusso termico misurato per un riscaldamento di un campione rivestito fino ad una temperatura di 500°C. L'ampio picco endotermico presente sino a 200°C è associabile a transizioni di primo e secondo ordine della molecola di Teflon [12]. Inoltre, si osserva un picco esotermico in corrispondenza della temperatura di fusione della fase cristallina (327°C). Tale picco è più evidente per il campione sottoposto ad invecchiamento termico rispetto al campione non invecchiato. Questo indica che il grado di cristallinità del polimero è maggiore nel caso del rivestimento sottoposto a invecchiamento termico. Tale risultato è in linea con quanto riportato in letteratura [36,38,41] e con quanto osservato mediante tecnica XRD. Infine, il diagramma DSC riportato in Figura 5.23 evidenzia che il degrado termico del rivestimento diviene significativo solamente per temperature superiori a 500°C sebbene la misura sia stata fermata non appena il picco esotermico legato a tale fenomeno iniziasse ad essere visibile.

Sulla base delle analisi morfologiche, XRD e DSC discusse in questa sezione, si può concludere che il fenomeno di crazing osservato in seguito ad invecchiamento

termico del rivestimento sia imputabile ad un aumento del grado di cristallinità della matrice polimerica. Si può considerare che tale fenomeno interessi sia il primer che il top coat del rivestimento. Poiché le cricche sono osservate solamente nel top coat contenente lamelle di mica orientate parallelamente al substrato, si può ritenere che il primer caricato con nanoparticelle di ossido di titanio sia maggiormente resistente a tale fenomeno rispetto al top-coat. Infine, le morfologie discusse sopra indicano chiaramente che il fenomeno di crazing è localizzato nelle zone in cui non sono presenti lamelle di mica.

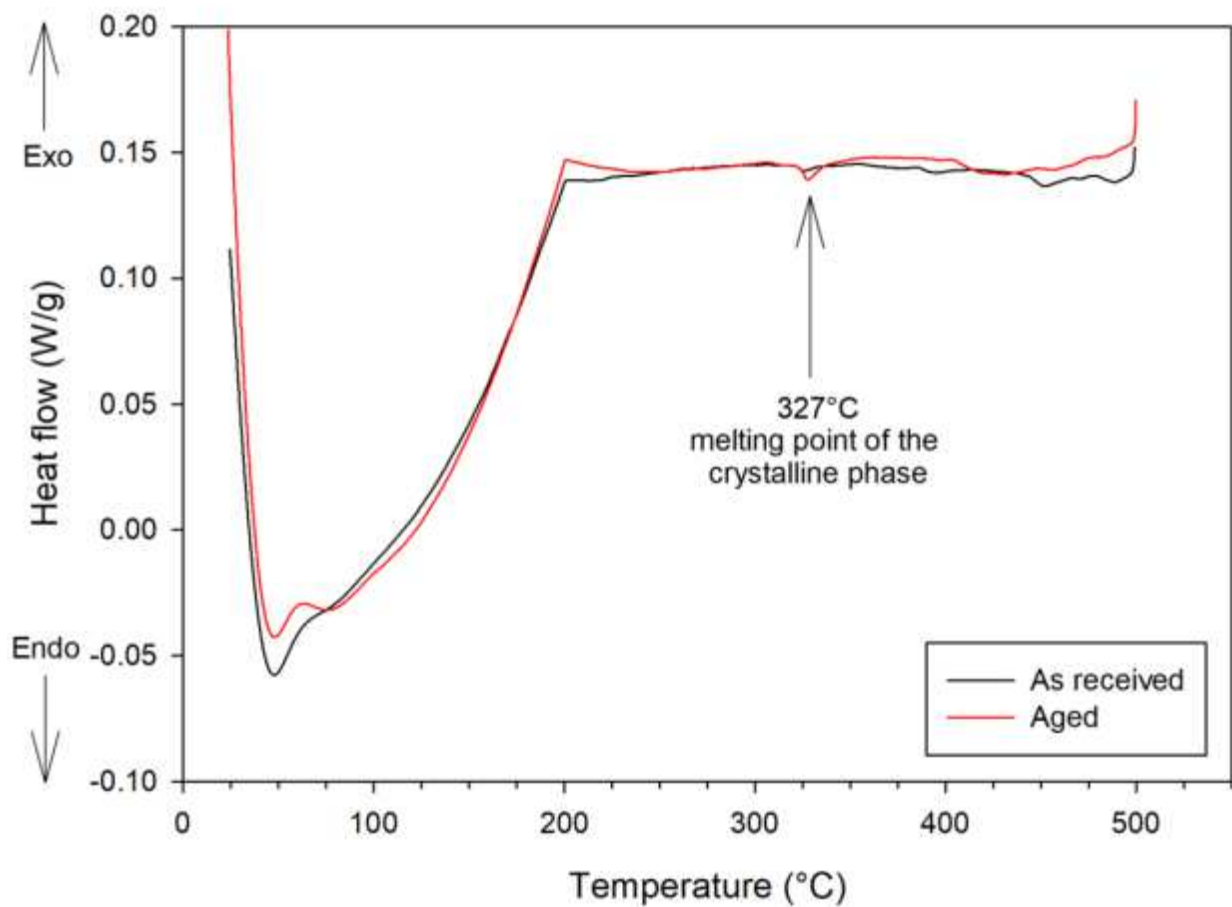


Figura 5.24 Analisi DSC comparativa di un campione non invecchiato (nero) e di un campione invecchiato per due settimane

5.3.5 Scratch test

Al fine di valutare se l'invecchiamento termico del rivestimento potesse variare le proprietà meccaniche del rivestimento, sono stati eseguiti scratch test su rivestimenti tal quali e su rivestimenti invecchiati per 4 settimane. In Figura 5.25 è visibile la morfologia del solco ottenuto tramite scratch test su di un campione non invecchiato. La Figura riporta sia l'immagine agli elettroni secondari (A) che quella ottenuta con elettroni retrodiffusi (B).

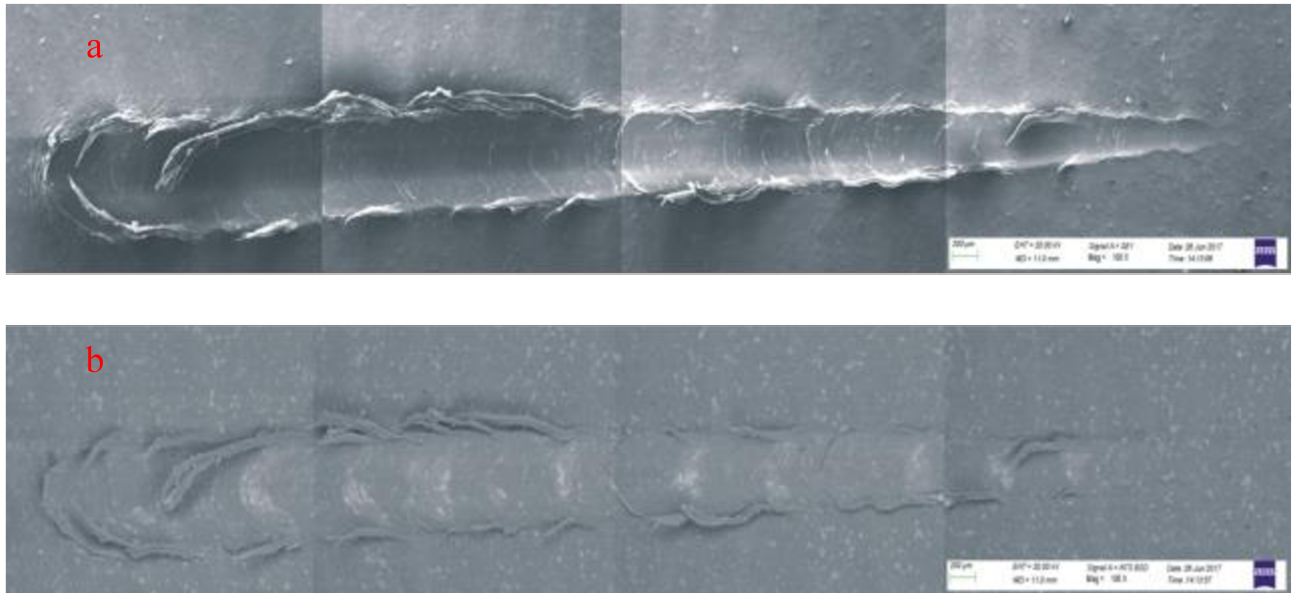
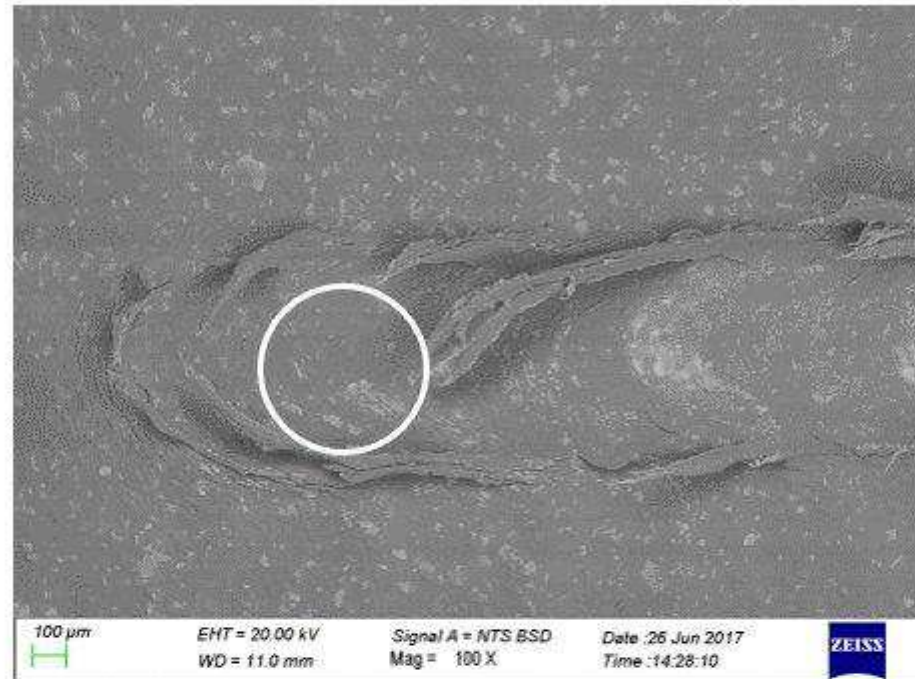


Figura 5.25 Immagini SEM dopo scratch test su di un campione non invecchiato: a) elettroni secondari e b) retro-diffusi

L'immagine agli elettroni secondari in Figura 5.25 A mostra la progressiva deformazione del rivestimento all'aumentare del carico applicato (da 0 a 50 N passando da destra a sinistra). Il rivestimento, seppur danneggiato, non evidenzia sfondamento durante lo scratch test. Nell'immagine ottenuta con gli elettroni retro-diffusi, si può vedere che il rivestimento è ancora presente e ben aderente al substrato. A riporta un dettaglio della zona finale dello scratch dove il carico applicato risulta massimo (50 N). La Figura 5.25B mostra la zona indicata dal cerchio dove il danneggiamento del rivestimento appare maggiormente marcato. In tale figura sono inoltre indicate le zone in cui sono stati acquisiti spettri EDXS, la cui composizione chimica è riportata in Tabella 5.6.

A



B

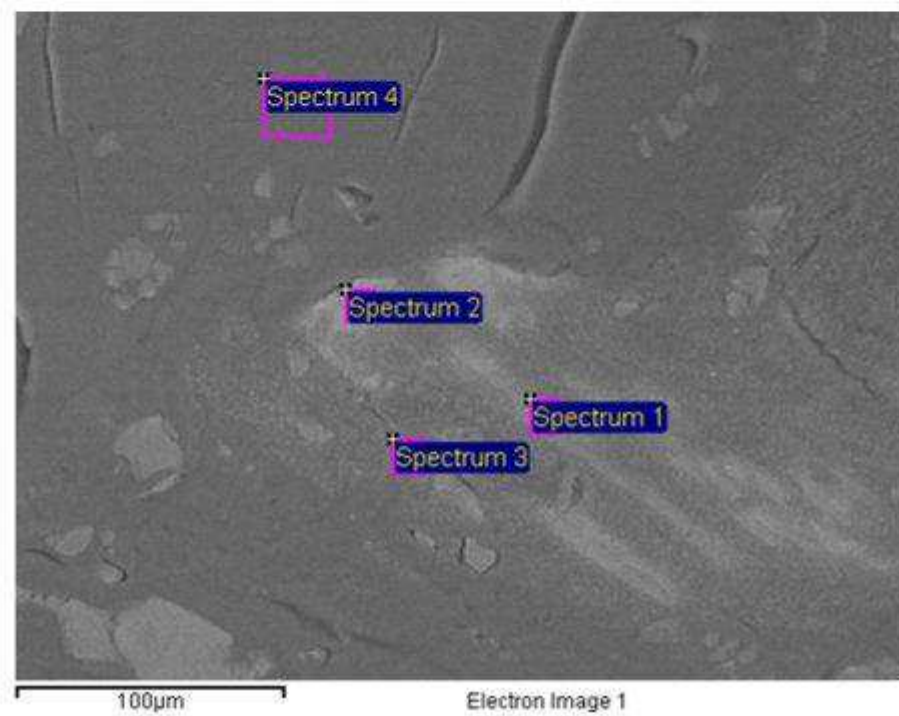


Figura 5.26 A) dettaglio della parte finale del solco di Figura 5.25 e B) zone dove sono stati acquisiti gli spettri EDXS.

Tabella 5.6 Composizione degli spettri EDXS di Figura 5.26 B

	C	O	F	Al	Si	S	Ti	Total
Spectrum 1	35.11	6.62	18.33	36.64			3.30	100.00
Spectrum 2	24.07		9.86	64.30			1.78	100.00
Spectrum 3	30.40		48.54	3.25		1.80	16.01	100.00
Spectrum 4	19.33		78.74	0.40	0.39		1.14	100.00

Gli spettri 1 e 2 sono stati acquisiti dove il danneggiamento del rivestimento appare più marcato. In entrambi gli spettri si osserva la presenza del F che indica che nel caso del rivestimento non invecchiato termicamente non si arriva alla completa esposizione del substrato nella prova di scratch test. Gli spettri 1 e 2 presentano inoltre il segnale del Ti legato alla presenza di particelle di ossido di titanio all'interno dello strato di primer. La presenza di Al in quantità piuttosto elevate è dovuta al contributo del substrato. Lo spettro 3 è stato misurato nella zona di transizione tra la regione in cui il rivestimento appare danneggiato e una zona in cui il rivestimento appare intatto, dove invece si è acquisito lo spettro 4. Lo spettro 3, ed in particolare lo spettro 4, evidenziano quantità molto più elevate di F rispetto agli spettri 1 e 2. Inoltre, il segnale dell'alluminio è molto basso negli spettri 3 e 4. I risultati in Tabella 5.6 indicano che nelle zone in cui il rivestimento appare maggiormente danneggiato è presente solamente lo stato di primer. Nelle altre zone dello scratch il top coat è presente e appare non danneggiato. Non si può escludere che in alcuni punti, come in corrispondenza dello spettro 2, il substrato possa essere localmente esposto visto il basso segnale relativo al F e l'elevato segnale dell'alluminio nello spettro EDXS.

Nel caso del campione sottoposto ad invecchiamento termico per 4 settimane, il rivestimento appare significativamente danneggiato lungo tutta la lunghezza dello scratch (Fig. 5.27 A e B). In particolare, l'immagine agli elettroni retrodiffusi mette ben in evidenza la possibile esposizione del substrato (zone che appaiono chiare) già a partire dalla regione dello scratch a bassi carichi (zona a destra nell'immagine) per poi essere particolarmente evidente nella regione a carico elevato (zona a sinistra nell'immagine). La zona maggiormente danneggiata è visibile a ingrandimento più elevato nella immagine in Figura 5.28 A, mentre l'immagine in Figura 5.28 B indica le zone dove sono state eseguite analisi con la tecnica EDXS (Tabella 5.7). Lo spettro 1 evidenzia una quantità elevata di F e Ti, indicando che in tale zona è presente molto probabilmente solamente lo stato di primer. Questo è ulteriormente supportato dal fatto che non sono visibili lamelle di mica nell'immagine in Figura 5.28 A. Lo spettro 2 è acquisito su una zona dove il substrato di alluminio è completamente esposto.

I risultati in Figura 5.28 ed i dati in Tabella 5.7 indicano chiaramente che il primer ed il substrato di alluminio sono esposti in ampie regioni dello scratch, mentre il top-coat è completamente rimosso durante la prova. Pertanto, si può concludere che

l'invecchiamento termico comporta un marcato degrado del comportamento meccanico del rivestimento. Tale comportamento è da attribuire alla variazione del grado di cristallinità della matrice polimerica durante invecchiamento termico sulla base delle analisi discusse nella sezione precedente. L'invecchiamento termico ed il fenomeno di crazing ad esso correlato comportano un marcato infragilimento della matrice polimerica. Durante le prove di scratch test, tale infragilimento causa la completa delaminazione del rivestimento nella regione dello scratch.

Infine, si può osservare che il rivestimento non invecchiato, seppur danneggiato durante scratch test, non venga quasi mai completamente distaccato dal substrato. Tale comportamento indica che il rivestimento tal quale è in grado di garantire la funzionalità di anti-aderenza anche in presenza di graffi. In contrasto, il rivestimento invecchiato termicamente evidenzia estesi fenomeni di distacco del rivestimento (primer e top-coat) con conseguente rischio della perdita della capacità di anti-aderenza. Pertanto, le prestazioni del rivestimento potrebbero essere fortemente compromesse nel caso di marcato degrado termico.

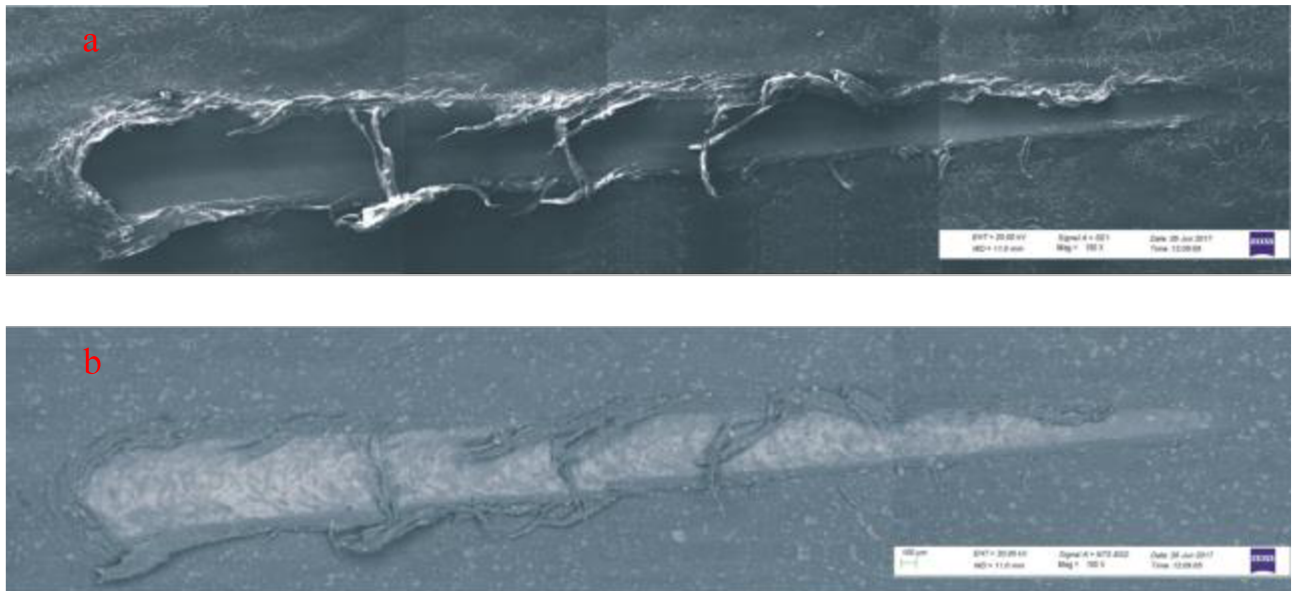
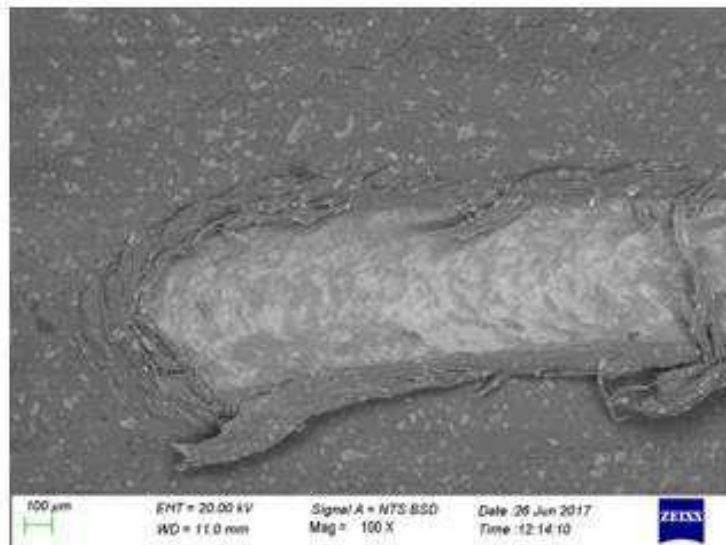


Figura 5.27 Immagini SEM dopo scratch test su di un campione invecchiato per due settimane: a) elettroni secondari e b) retro-diffusi.

A



B

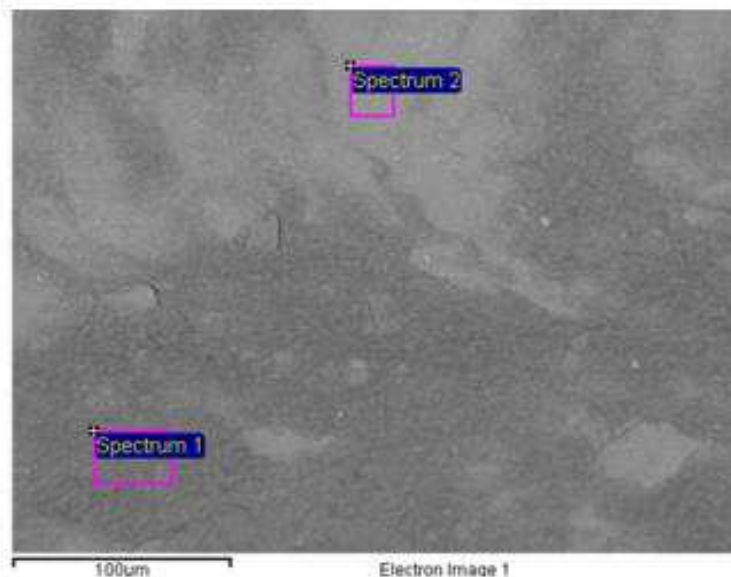


Figura 5.28 A) Dettaglio del solco lasciato durante lo scratch test sul campione di Figura 5.27. B) Zone dove sono stati acquisiti gli spettri EDXS

Tabella 5.7 Composizione degli spettri EDXS di Figura 5.28 B.

	C	O	F	Al	Si	S	Ti	Total
Spectrum 1	24.04	6.70	50.90	5.95	3.41	0.35	8.64	100.00
Spectrum 2	7.99		2.33	89.21			0.47	100.00

5.3.6 Prove di cottura a contatto con cibo

Poiché le prove di scratch test hanno evidenziato il rischio di esposizione del substrato nel caso di rivestimenti sottoposti ad invecchiamento termico, sono state realizzati dei test di cottura mettendo del cibo (uova) a contatto con rivestimenti

invecchiati e non. La Figura 5.29 A indica che è possibile individuare macroscopicamente delle regioni in cui residui di cibo sul campione invecchiato termicamente. La morfologia in Figura 5.29 indicano che le proprietà di anti-aderenza del rivestimento tendono ad essere modificate dal trattamento di invecchiamento. Le superfici dei campioni sottoposti a prove di cottura a contatto con cibo mostrano dei graffi che sono dovuti alla azione meccanica esercitata dalla paletta con cui si è distaccato il cibo dopo la prova di cottura. Tali graffi appaiono più marcati sulla superficie del campione invecchiato, in linea con quanto osservato nella sezione precedente (scratch test).



Figura 5.29 Superficie delle piastre dopo la prova di cottura con cibo: a) campione invecchiato per due settimane, b) campione non invecchiato.

La Figura 5.30 riporta immagini SEM ottenute con gli elettroni secondari (A e C) e retrodiffusi (B e D) a due diversi ingrandimenti (50 x e 1000x) del rivestimento non invecchiato sottoposto a prova di cottura. Come si può osservare nelle immagini a basso ingrandimento (A e B) la morfologia del rivestimento è del tutto analoga a quella del rivestimento tal quale. L'immagine in Figura 5.30 C mette bene in evidenza i graffi dovuti alla rimozione meccanica del cibo mediante paletta, mentre l'immagine in Figura 5.30 D mette in evidenza la presenza delle lamelle di mica nel rivestimento.

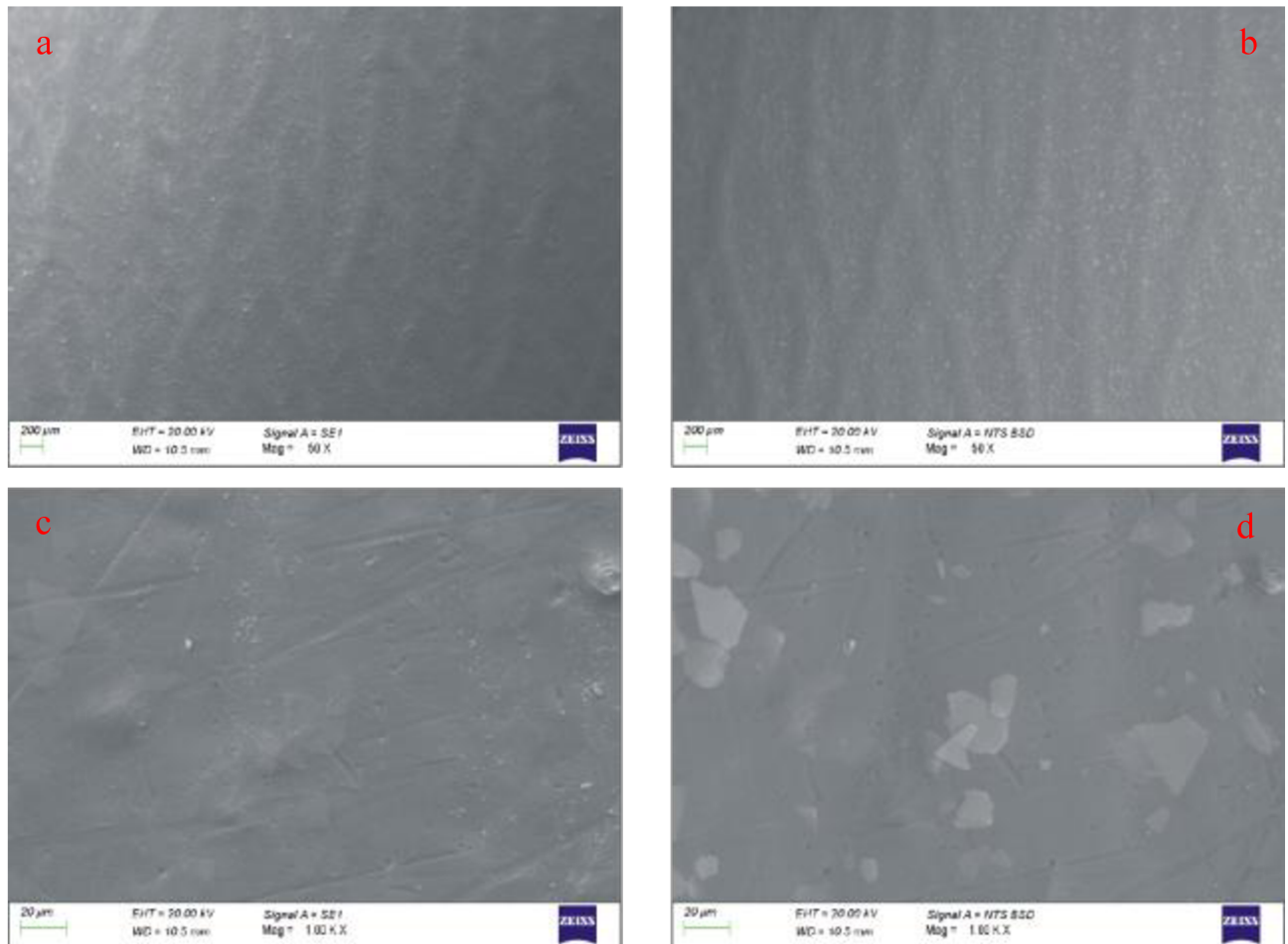


Figura 5.30 Immagini SEM del campione non invecchiato sottoposto a test di cottura con cibo a diversi ingrandimenti ottenute a) con elettroni secondari e b) con elettroni retro-diffusi.

La Figura 5.31 riporta le immagini SEM del rivestimento invecchiato sottoposto a prova di cottura. Come si può osservare in Figura 5.31 A e B, la superficie del rivestimento appare ricoperta in diverse zone con residui di cibo che restano ben aderenti al rivestimento anche dopo la rimozione meccanica del cibo mediante paletta. Le immagini ad elevato ingrandimento in Figura 5.31 C e D mostrano che i fenomeni di adesione del cibo tendono ad essere localizzati in corrispondenza delle cricche presenti nel rivestimento per effetto del fenomeno di crazing causato dall'invecchiamento termico. In particolare, le frecce in figura evidenziano un fenomeno di adesione in corrispondenza di una di queste cricche. Il fenomeno di

adesione e visibile anche nell'immagine in Figura 5.32 con maggiore ingrandimento della zona in cui è presente una cricca.

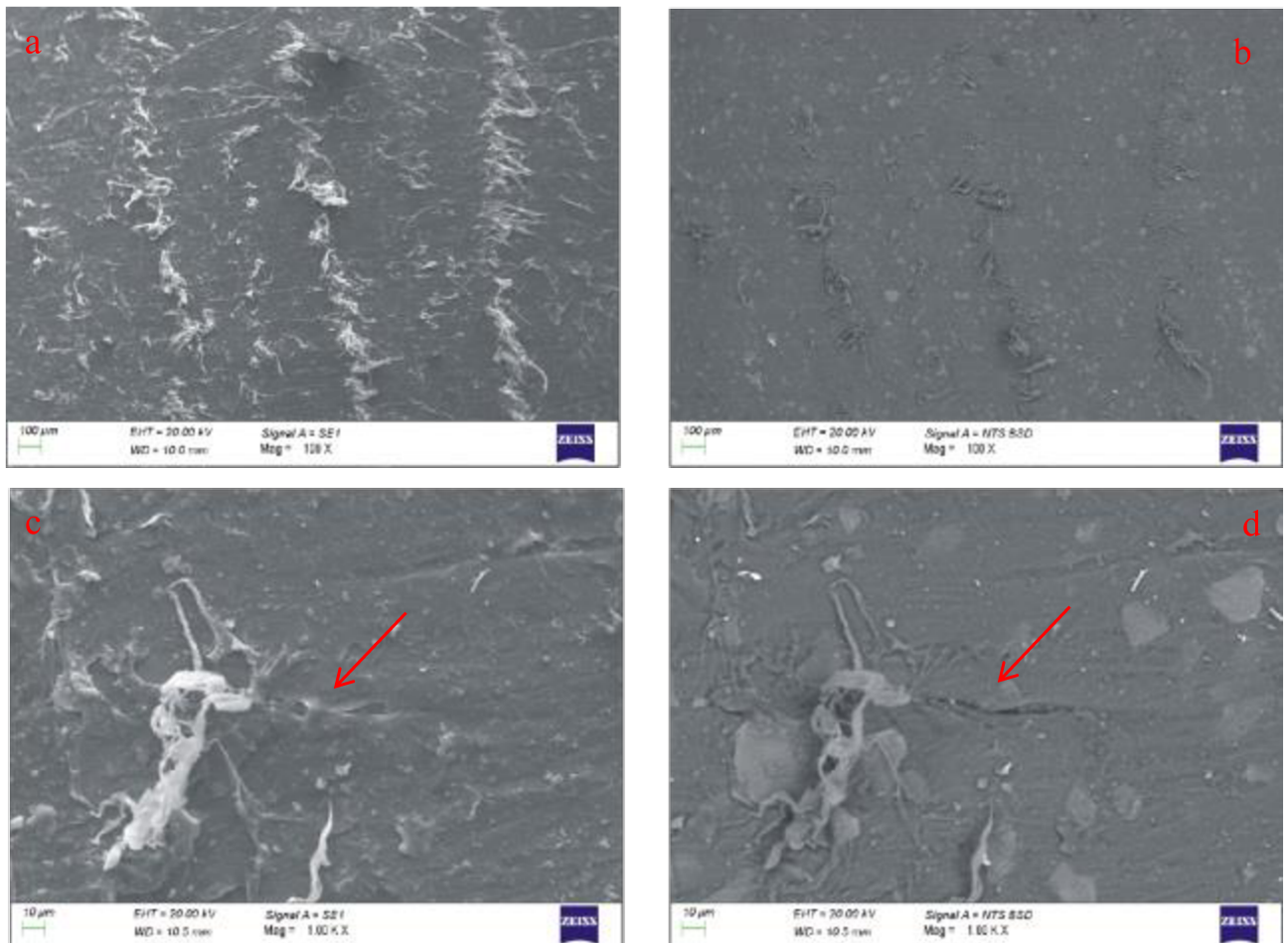


Figura 5.31 Immagini SEM del campione invecchiato per due settimane sottoposto a test di cottura con cibo a diversi ingrandimenti ottenute a) con elettroni secondari e b) con elettroni retro-diffusi. Le frecce indicano la cricca in corrispondenza della quale si è individuato un deposito

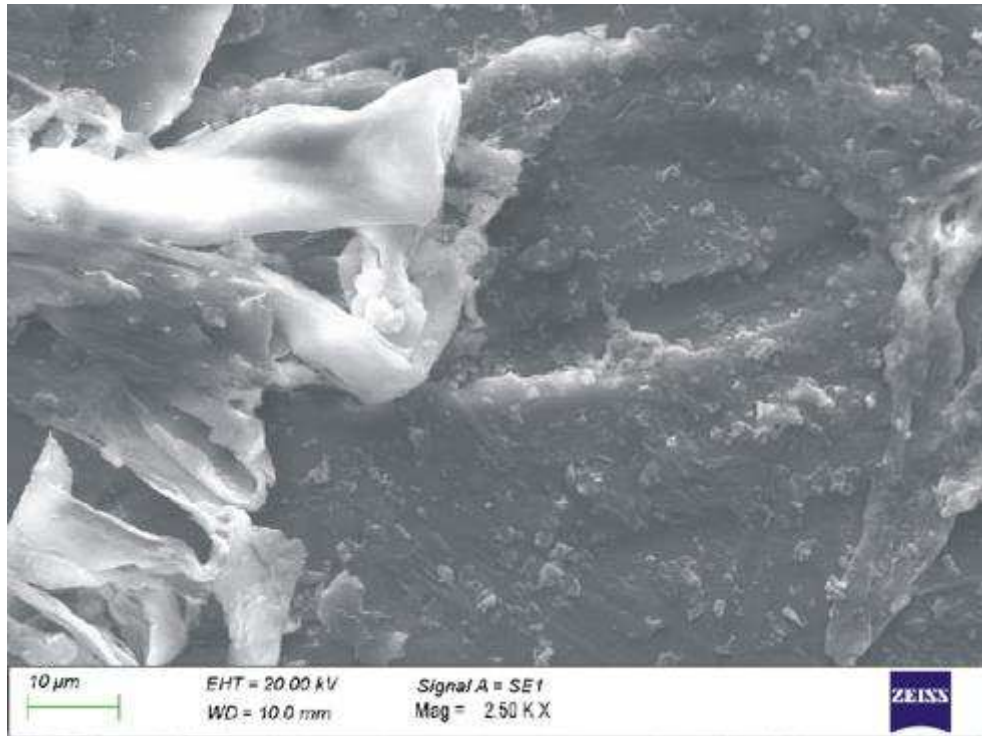


Figura 5.32 Dettaglio di un deposito su di una piastra invecchiata per due settimane sottoposta a test con cibo.

La presenza di residui di cibo sulla superficie del rivestimento è stata studiata anche mediante tecnica EDXS al fine di valutare qualitativamente la composizione chimica dei residui di cibo sul rivestimento a base teflon.

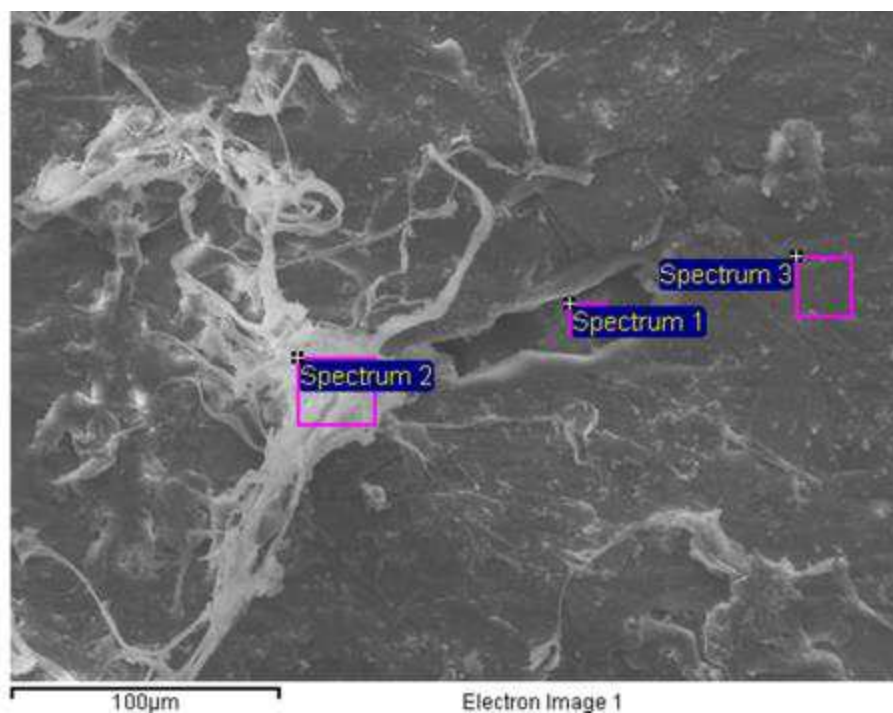


Figura 5.33 Zona dove sono stati acquisiti degli spettri EDXS su di un campione invecchiato termicamente e sottoposto a prove di cottura.

Tabella 5.8 Composizione dello spettro EDXS di Figura 5.33

	C	O	F	Al	Si	S	Ti	Zn	Total
Spectrum 1	52.38	8.20	20.95	1.74	0.26	6.72	9.75		100.00
Spectrum 2	29.00		69.74	0.35	0.35		0.19	0.37	100.00
Spectrum 3	19.58		79.46	0.31	0.23		0.41		100.00

La Figura 5.32Figura 5.33 riporta alcuni spettri EDXS acquisiti in una regione dove si osserva un fenomeno di adesione localizzata di residui di cibo in corrispondenza di una cricca dovuta a crazing in seguito ad invecchiamento termico del rivestimento. In particolare, lo spettro 1 è stato acquisito su una regione dove il residuo appare più spesso, lo spettro 2 in corrispondenza della cricca e lo spettro 3 su una zona dove non si notano residui sulla superficie del rivestimento. Come si può osservare in Tabella 5.8, il segnale del C nello spettro 1 è pari a 52.38 wt%. Tale segnale molto elevato per il C conferma la natura organica dei depositi osservati sul rivestimento. Nello spettro 2, il segnale del C rimane piuttosto elevato (29.00 wt%). Lo spettro 3 presenta una quantità di C pari a 19.58 wt%, che è simile a quanto osservato sul campione tal quale (senza depositi organici). I risultati in Tabella 5.8 indicano che i fenomeni di adesione di composti organici durante la prova di cottura tende ad essere localizzata in corrispondenza delle cricche dovute a crazing, mentre tali fenomeni si possono ritenere assenti o fortemente ridotti nelle regioni del rivestimento dove non sono presenti cricche. I risultati discussi in questa sezione evidenziano che il fenomeno di crazing è associato ad una perdita della funzionalità anti-stick del rivestimento. Tale aspetto rappresenta una criticità dal punto di vista dell'applicazione del componente.

5.3.7 Meccanismo di degrado di rivestimenti compositi a base teflon

Nella seconda parte di questo capitolo, si è studiato il degrado del rivestimento in PTFE composito applicati a piastre di cottura in alluminio. Al fine di indurre il degrado del rivestimento si è cercato di ricreare le principali condizioni operative (degrado termico, meccanico e prove a contatto con il cibo). La morfologia del rivestimento è stata studiata mediante SEM e profilometria a stilo. Questa indagine è stata effettuata prima e dopo un processo di invecchiamento termico, per valutare l'evoluzione della struttura del rivestimento a causa del degrado. Il rivestimento presenta una struttura a due strati: lo strato esterno è rinforzato con lamelle di mica; lo strato interno contiene particelle con dimensioni sub micrometriche. Questo lavoro ha portato alle seguenti evidenze:

- Si è confermata la suscettibilità del rivestimento a base fluoro al degrado termico nelle condizioni operative. Questo si manifesta nel crazing della

matrice polimerica. Le cricche sono localizzate prevalentemente nello strato più esterno del rivestimento nelle zone in cui non sono presenti lamelle di mica. Per effetto dell'invecchiamento termico si ha un aumento del grado di cristallinità del polimero. Tale aumento di cristallinità è responsabile dell'infragilimento della matrice a base teflon.

- A causa dell'infragilimento della matrice polimerica si ha la formazione delle cricche probabilmente per dilatazione differenziale con il substrato.
- L'aumento del grado di cristallinità della matrice in teflon ed il fenomeno di crazing comporta un netto peggioramento nel comportamento meccanico del rivestimento invecchiato nelle prove di scratch test. Questo lavoro ha evidenziato in oltre la necessità di svolgere test d'invecchiamento per tempi inferiori a due settimane per evidenziare meglio la fase di innesco dei fenomeni riscontrati.
- La formazione di cricche nel rivestimento in seguito ad invecchiamento termico promuove l'adesione del cibo. Sul rivestimento Ne consegue la progressiva perdita delle caratteristiche di anti-aderenza da parte del rivestimento.

5.4 Conclusioni

In questo capitolo sono stati esposti due approfondimenti dei corrispondenti casi del capitolo precedente. Come mostrato, a partire dai risultati ottenuti durante gli studi di failure analysis si è ampliato lo studio andando ad ottenere dei risultati che potranno essere impiegati da Electrolux Professional. In particolare le conclusioni degli studi del capitolo precedente permettono di individuare i meccanismi di cedimento dei relativi componenti.

Più precisamente:

- Nel caso riguardante lo scambiatore di calore si è evidenziato che l'acciaio inossidabile AISI 304 non è in grado di resistere per il tempo desiderato all'aggressività dell'acqua impiegata nell'impianto. Essendo questa lega impegnata con successo in molte altre installazioni si è desunto che caratterizzando adeguatamente il comportamento delle leghe nell'ambiente di lavoro è possibile studiare soluzioni ottimizzate. Quindi, come esposto nella prima parte di questo capitolo, si è studiato il comportamento elettrochimico delle leghe AISI 304 e 204 Cu. Dai risultati ottenuti si evince che l'AISI 204 Cu può essere un'alternativa valida per quei componenti che lavoro in ambienti non aggressivi.
- Nel caso delle lamine in alluminio rivestito si è individuato, nel capitolo precedente, che la perdita della proprietà di anti-aderenza è dovuta per lo più alla formazione di crazing. È emerso che il degrado termico che subisce il rivestimento porta ad un aumento della cristallinità, che a sua volta porta alla formazione di crazing. Questi fenomeni promuovono l'adesione dei residui di

cibo e la diminuzione della resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Il componente è stato quindi “declassato” a componente consumabile. Per quanto ottenuto si è mostrato come i risultati degli studi di failure analysis possano essere fondamentali informazioni per studi successivi volti ad individuare soluzioni alle problematiche riscontrate nei componenti oggetto d’indagine.

5.5 Bibliografia

1. *Study of chemical environment for washing and descaling of food processing appliances: An insight in commercial cleaning products.* **M. Basso, M. Simonato, R. Furlanetto, L. De Nardo.** (23-36), s.l. : Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, Vol. 53.
2. **Richardson, Tony.** *Shreir's Corrosion.* s.l. : Elsevier, 2009.
3. *Purbaix Diagrams for the Ternary System of Iron-Chromium-Nickel.* **B. Beverskog, I. Puigdomenech.** 11 (1077-1087), s.l. : Corrosion, 1999, Vol. 55.
4. *Role of stainless steel to combat corrosion in the Indian sugar industry.* **Goel P., Khosla, R., Singhal L.K., Goyal R.K.** 1303 (449-453), s.l. : International Sugar Journal, 2007, Vol. 109.
5. *Influence of Mn-Ni alloying elements on surface film and pitting resistance of Cr-Mn austenitic stainless steels.* **H.P. Qu, H.T. Chen, Y.P. Lang.** (427-437), s.l. : Construction and Building Materials, 2016, Vol. 125.
6. *Corrosion of the heat-affected zone of stainless steel weldments.* **S.N. Santillan, S.B. Valdez, W.M. Schorr, R.A. Martinez, S.J. Colton.** 4, 2010, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 57, p. 180-184.
7. *Evaluating non-stick properties of different surface materials for contact frying.* **Saranya Ashokkumar, Jens Adler-Nissen.** 2011, Journal of Food Engineering, Vol. 105, p. 537-544.
8. *Morphological Evolution of Polytetrafluoroethylene in Extreme Temperature Conditions for Aerospace Applications.* **Xiao Lin Huang, Juan Martinez-Vega, David Malec.** 3, 2014, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 131, p. 39841-39847.
9. *Pyrolysis of polytetrafluoroethylene.* **Lewis EE, Naylor MA.** 8, 1947, Journal of American Chemical Society, Vol. 69, p. 1968-1970.
10. *Morphological evolution of polytetrafluoroethylene in extreme temperature conditions for aerospace applications.* **Huang XL, Martinez-Vega J, Malec D.** 3, 2014, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 131, p. Article number 39841.
11. *Effect of thermal aging on the crystal structural characteristics of poly(tetra fluoro ethylene) (pages 1724–1729).* **Vijayan, Anjana Jain and Kalyani.** 11, 2007, Polymer Engineering & Science, Vol. 47, p. 1724-1729.
12. *Superhydrophobic coatings fabricated with polytetrafluoroethylene and SiO₂ nanoparticles by spraying process on carbon steel surfaces.* **Haibin Wang, Eryu Chen, Xianbu Jia, Lijun Liang, Qi Wang.** 2015, Applied Surface Science, Vol. 349, p. 724-732.
13. *AL 201HP (UNS S20100) alloy: a high-performance, lower-nickel alternative to 300 series alloys.* **S.B. David, A.B. Cheryl.** (191-198), Maastricht : Stainless Steel World Conference & Expo 2005, 2005, Vol. 1 .
14. **Forum, International Stainless Steel.** *New 200-series Stainless Steel: An opportunity or a Threat to the Image of Stainless Steel.* Brussels : s.n., 205.

15. *Comparative study of passive films of different stainless steels developed on alkaline medium.* **C.M Abreu, M.J Cristóbal, R Losada, X.R Nóvoa, G Pena.** 17-18 (3049-3056), s.l. : Electrochimica Acta, 2004, Vol. 49.
16. *High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium.* **C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena.** 2 (335-345), s.l. : Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, Vol. 572.
17. **C.R. Clayton, I. Olefjord.** Passivity of Austenitic Stainless Steels. [aut. libro] Philippe Marcus. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition.* New York : CRC Press, 1995.
18. *XPS study of passive films formed on molybdenum-implanted austenitic stainless steels.* **E. De Vito, P. Marcus.** 1-12 (403-408), s.l. : Surface and Interface Analysis, 1992, Vol. 19.
19. *Real time pit initiation studies on stainless steel: the effect of sulfide inclusions.* **T.L. Sudesh, L. Wijesinghe, D.J. Blackwood.** (1755-1764), s.l. : Corrosion Science, 2007, Vol. 49.
20. *Corrosion behavior of low-manganese stainless steel.* **A. Szummer, M. J-Czachor.** (317-327), s.l. : Corrosion science, 1993, Vol. 35.
21. *Discontinuity of the passivating film at nonmetallic inclusions in stainless steels.* **A. Szummer, M. J-Czachor, S. Hofmann.** (181-183), s.l. : Materials Chemistry and Physics, 1993, Vol. 34.
22. *Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and.* **A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina.** 1796-1806, s.l. : Corrosion Science, 2008, Vol. 50.
23. *SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection.* **B. Vuillemin, X. Philippe, R. Oltra, V. Vignal, L. Coudreuse, L.C. Dufour, E. Finot.** (1143-1159), s.l. : Corrosion Science, 2003, Vol. 45.
24. *A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes.* **B. Lin, R.G. Hu, C.Q. Ye, Y. Li, C.J. Lin.** (6542-6545), s.l. : Electrochimica Acta, 2010, Vol. 55.
25. *Effects of Heat Input on Microstructure, Corrosion and Mechanical Characteristics of Welded Austenitic and Duplex Stainless Steels: A Review.* **Ghsoon Ridha Mohammed, Mahadzir Ishak, Syarifah N. Aqida, Hassan A. Abdulhadi.** 2 (39), s.l. : Metals, 2016, Vol. 7.
26. *The effect of welding heat input on the weldpool behavior in MIG welding.* **J. Sun, W. Chuansong.** (291-299), s.l. : Science China Technological Sciences, 202, Vol. 45.
27. *Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding.* **A. Urena, E. Otero, M. Utrilla, C. Munez.** (624-631), s.l. : Journal of Materials Processing Technology, 2007, Vol. 182.
28. *Effects of temperature and pressure on stress corrosion cracking behavior of 310s stainless steel in chloride solution.* **Y. Zhong, C. Zhou, S. Chen, R. Wang.** (1-7), s.l. : Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2016, Vol. 29.

29. *The Effects of Phenyltrimethoxysilane Coupling Agents on the Properties of PTFE/Silica Composites.* **Yung-Chih Chen, Hsueh-Chen Lin, and Yu-Der Lee.** 2004, Journal of Polymer Research, Vol. 11, p. 1-7.
30. *Effect of filler surface properties on structure, mechanical and tribological behavior of PTFE-carbon black composites.* **V.N. Aderikha, V.A. Shapovalov.** 2010, Wear, Vol. 268, p. 1455-1464.
31. *To Investigate the Wear Mechanism on Cryogenic Treatment of PTFE-Mica Filled Composite Coatings in Cookware.* **V. S. Damdhar, K. N. Pande, D. R. Peshwe, C. L. Gogte.** 4, 2015, Transactions of the Indian Institute of Metals, Vol. 68, p. 611-621.
32. *Study of PTFE composites tribological behavior.* **M. Conte, A. Igartua.** 2012, Wear, Vol. 296, p. 568-574.
33. *Hygiene and Cleanability: A Focus on Surfaces.* **Jean G. Detry, Marianne Sindic, Claude Deroanne.** 7, 2014, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, Vol. 50, p. 583-604.
34. *Adhesion and cleaning of foods with complex structure: Effect of oil content and fluoropolymer coating characteristics on the detachment of cake from baking surfaces.* **Magens OM, Liu Y, Hofmans JFA, Nelissen JA, Ian Wilson D.** 2017, Journal of Food Engineering, Vol. 197, p. 48-59.
35. *Factors affecting the wettability of different surface materials with vegetable oil at high temperatures and its relation to cleanability.* **Ashokkumar S, Adler-Nissen J, Moller P.** 2012, Applied Surface Science, Vol. 263, p. 86-94.
36. *Effect of thermal aging on the crystal structural characteristics of poly(tetra fluoro ethylene).* **Jain A., Vijayan K.** 11, 2007, Polymer Engineering Science, Vol. 47, p. 1724-1729.
37. *Microstructural development and solidification cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds.* **Thompson A. W., J. A. Brooks.** 1, 1991, International Materials Reviews, Vol. 36, p. 16-43.
38. *Ferrite morphology and variations in ferrite content in austenitic stainless steel welds.* **David, S.A.** 1981, Welding Journal, Vol. SUPPLEMENT , p. 63-71.
39. *The Effects of Phenyltrimethoxysilane Coupling Agents on the Properties of PTFE/Silica Composites.* **Yung-Chih Chen, Hsueh-Chen Lin, Yu-Der Lee.**
40. *Sensitisation behaviour of grain boundary engineered austenitic stainless steel.* **Jones R, Randle V.** 16-17, 2010, Materials Science and Engineering, Vol. 527, p. 4275–4280.
41. *Prevention of weld-decay in austenitic stainless steel by using surface mechanical attrition treatment.* **Majid Laleh, Farzad Kargar, Alireza Sabour Rouhaghdam.** 1, 2012, International Nano Letters, Vol. 2, p. 1-6.

6 Conclusioni



In questo lavoro di dottorato è stato esposto come sia stato implementato un approccio strutturato per la trattazione dei casi di failure analysis in contesto aziendale. Per fare ciò si è partiti analizzando lo stato dell'arte mediante un'analisi di letteratura, dalla quale è emerso quanto segue:

- Per effettuare questo tipo di studi è necessario collezionare tutte le informazioni riguardanti il caso. Queste comprendono: le caratteristiche del componente, le condizioni di lavoro dello stesso, i processi produttivi impiegati per la realizzazione.
- L'analisi dei danni del componente è un altro aspetto chiave al fine di individuarne le cause;
- È necessario sviluppare un piano sperimentale al fine di verificare le ipotesi formulate sulla base di quanto descritto nei punti precedenti;
- Sulla base del piano sperimentale vanno collezionati ed esposti nel modo più chiaro possibile i dati utili a verificare o confutare le ipotesi.

Questa è stata la base di partenza per lo sviluppo della procedura in cinque fasi esposta nel capitolo 3, costituita da:

- Anamnesi: collezione di tutte le informazioni necessarie allo studio;
- Ispezione visiva: individuazione di tutti i danni presenti sul componente;
- Pianificazione delle indagini: formulazione delle ipotesi e dei piani sperimentali utili a verificarle.
- Caratterizzazione di laboratorio: collezione dei dati delle analisi preventivamente pianificati;
- Conclusioni: verifica o confutazione delle ipotesi per mezzo dei dati ottenuti durante la fase precedente.

Per aiutare gli operatori nella collezione dei dati durante l'anamnesi è stato sviluppato un form utile a guidare e dare una struttura a queste informazioni. È stato inoltre sviluppato un database in grado di restituire informazioni riguardanti la compatibilità chimica tra materiali e composti chimici. Questo strumento ha la funzione di aiutare gli operatori durante la fase di formulazione delle ipotesi. Per avere indicazioni sul possibile effetto dell'ambiente di lavoro sulla durabilità dei componenti.

Per assecondare le necessità in termini di tempi e costi degli studi sono stati individuati tre livelli di approfondimento:

- Alto: lo studio viene portato a termine nella sua interezza per arrivare ad avere tutte le informazioni necessarie ad effettuare azioni correttive con la massima affidabilità possibile.
- Medio: per valutare il caso viene effettuata anche la caratterizzazione di laboratorio ma solo per la parte di analisi strumentale di base. In questo caso le ipotesi potrebbero essere verificate solo in parte, con annesso rischio.
- Basso: in questo caso verrà eliminata la parte riguardante l'analisi di laboratorio e le successive azioni correttive dovranno essere prese sulla base delle ipotesi assumendosi il rischio associato.

Sono quindi stati esposti due casi studio a diversi livelli di approfondimento (capitolo 4). Questi casi hanno permesso di mostrare come la procedura ben si adatti alle necessità aziendali pur dando la possibilità di effettuare degli studi che permettano di ottenere risultati utili. Si è inoltre mostrato come questi risultati siano utili per successivi studi volti ad individuare soluzioni anche innovative. Sono quindi stati esposti due esempi di approfondimenti basati sugli studi precedentemente menzionati (capitolo 5). Sinteticamente i risultati degli studi sono stati:

- Nel caso riguardante lo scambiatore di calore si è evidenziato che l'acciaio inossidabile AISI 304 non è in grado di resistere per il tempo desiderato all'aggressività dell'acqua impiegata nell'impianto. Essendo questa lega impegnata con successo in molte altre installazioni si è desunto che caratterizzando adeguatamente il comportamento delle leghe nell'ambiente di lavoro è possibile studiare soluzioni ottimizzate. Quindi, come esposto nella prima parte di questo capitolo, si è studiato il comportamento elettrochimico delle leghe AISI 304 e 204 Cu. Lo studio è stato effettuato in modo comparato tra una nuova soluzione (204 Cu) ed una lega che ha dimostrato caratteristiche adeguate in numerose soluzioni (304). Dai risultati ottenuti si evince che l'AISI 204 Cu può essere un'alternativa valida per quei componenti che lavorano in ambienti non aggressivi.
- Nel caso delle lamine in alluminio rivestite con uno strato composito a base Teflon si è individuato, durante la failure analysis, che la perdita della proprietà di anti-aderenza è dovuta per lo più alla formazione di creazing. Dallo studio si è riscontrato che la vita utile del componente non è compatibile con quella desiderata. Sulla base di ciò si è approfondito lo studio per studiare i fenomeni di degrado. Da ciò è emerso che il degrado termico che subisce il rivestimento porta ad un aumento della cristallinità, che a sua volta porta alla formazione di creazing. Questi fenomeni promuovono l'adesione dei residui di cibo e la diminuzione della resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Il componente è stato quindi "declassato" a componente consumabile.

I risultati ottenuti sono risultati utili per Electrolux Professional al fine di gestire ed effettuare studi di failure analysis, ed i risultati del capitolo 6 sono risultati di interesse per l'azienda al fine di valutare futuri sviluppi dei propri prodotti.

Ringraziamenti

Numerose sono le persone che sento la necessità di ringraziare per il lavoro di questi tre anni. In primis ringrazio Elettrolux Professional e l'Università di Udine per avermi dato questa possibilità. In particolare vorrei ringraziare Michele Simonato, Francesco Andreatta, Riccardo Furlanetto e Lorenzo Fedrizzi per l'insostituibile supporto. Ringrazio tutte le persone che in questi tre anni si sono avvicinate all'interno dell'I&T. Un grande ringraziamento va a tutti gli altri dottorandi che come me hanno collaborato con Elettrolux Professional in questo periodo. Oltre ad essere degli ottimi collaboratori si sono dimostrate delle persone splendide. In particolare: Agnese Piselli, Margherita Basso, Fabio Burlon, Valentino Cucit, Giulia Diamante, Nicola Battistella, Emidio Tiberi. Vorrei ringraziare tutti gli amici che mi hanno accompagnato in questo periodo. In alcuni casi le strade si sono separate in altri ho fatto delle splendide conoscenze ma tutti hanno lasciato una traccia indelebile. Un profondo ringraziamento va alla mia famiglia, per il supporto senza il qual probabilmente non sarei riuscito a portare a termine questo percorso. Su tutti i parenti ringrazio Chiara che indirettamente continua a spronarmi a mettere tutto in discussione (sei fantastica così come sei). Ringrazio anche chi è uscito dalla mia vita perché, nonostante tutto, anche questo mi ha insegnato qualcosa. Ma il ringraziamento forse più grande va a Lisa che con il suo atteggiamento verso la vita, e la sua leggerezza, è riuscita a farmi vedere il mondo sotto una nuova luce, accompagnandomi fino ad oggi in un modo che mai avrei potuto immaginare.

