

Influenza dell'incrudimento, dello stato superficiale e del trattamento termico sulla cessione del nickel nelle principali leghe impiegate in occhialeria

G. M. Paolucci, P. Ramina, S. Di Girolamo, G. Sommariva

La molteplicità delle leghe e delle lavorazioni utilizzate nella fabbricazione di montature metalliche per occhiali ha suggerito di analizzarne l'influenza sulla cessione di nickel.

A tale scopo sono stati presi in considerazione alcuni acciai inossidabili austenitici (AISI 302, 304L, 304, 316L e un acciaio nickel-free di recente produzione) e ferritici (AISI 430), nonché le leghe tradizionalmente usate nel settore (alpacca 62-18 e monel 400), in differenti condizioni di trattamento termico, di incrudimento per trazione e martellatura, nonché di stato superficiale.

I risultati sperimentali della prova di rilascio di nickel evidenziano un pessimo comportamento delle leghe tradizionali in ogni condizione e un'ottima tenuta di tutti gli acciai inossidabili, con l'eccezione dell'AISI 302 dopo un riscaldamento che ne simulasse la brasatura. Sembra che la deformazione a freddo migliori il pur ottimo comportamento alla cessione di Ni, tranne che per l'acciaio austenitico senza nickel. Lo stato superficiale non influenza in alcun modo la prova di cessione.

Parole chiave: acciaio inox, corrosione, valutazione materiali

PREMESSA

La nota Direttiva europea sul rilascio del nickel[1], che ne fissa il valore massimo in $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{settimana}$ entro una soluzione di sudore sintetico^[a] da parte di oggetti a contatto continuo e prolungato con la pelle umana, ha costretto i produttori di casse e cinturini d'orologi, di bigiotteria e di montature per occhiali – grandi utilizzatori di acciai inossidabili al cromo-nickel – a trovare alternative o, quanto meno, rimedi al rilascio di tale elemento. La situazione delle aziende produttrici di occhiali metallici è ulteriormente aggravata dal persistente uso di leghe tradizionali (cupronickel e monel) che vantano una maggiore presenza di Ni e non resistono alla corrosione da sudore; aggrava ulteriormente il problema il cospicuo trattamento di nichelatura che conclude il processo tecnologico per assicurare alle montature la necessaria lucentezza. La soluzione che viene adottata è il ricorso finale a vernici (trasparenti o colorate) che conferiscono ai manufatti resistenza alla corrosione e un sufficiente effetto barriera alla migrazione del nickel, anche dopo averli sottoposti alla prescritta azione abrasiva[2][3].

A rigore di logica la verniciatura non è indispensabile per gli acciai austenitici al Cr-Ni – a meno che non siano necessarie operazioni di coloritura –, in virtù della loro capacità autoprotettiva, che costringe gli ioni nickel a superare lo strato passivo superficiale, mentre lo diventa per i cupronickel, che non sono passivabili, e neanche per il Monel 400 che

perde questa proprietà in ambiente acido ossidante[4], qual è quello del sudore.

Le aziende più previdenti fanno ricorso ad acciai inossidabili austenitici nickel-free, in cui tale elemento è contenuto solo come impurezza^[b] e, come tale, è incapace di perforare la barriera passiva; in essi il nickel viene sostituito da quantità diverse di manganese e azoto[5][6] ed anche di molibdeno[7].

In realtà il ciclo di lavorazione che una montatura metallica subisce prevede una serie di operazioni meccaniche (martellatura e coniatura) e termiche (brasatura) che i produttori temono possano modificare la capacità passivante degli acciai. Aggiungasi il fatto che le leghe vengono acquistate per lo più allo stato incrudito anziché solubilizzato oppure quest'ultimo trattamento non viene condotto in modo completo. La letteratura metallurgica riporta pochi studi relativi all'influenza di queste operazioni tecnologiche sul rilascio del nickel in sudore sintetico da parte di tali leghe, forse per il poco tempo trascorso dall'entrata in vigore della Direttiva. Scopo della presente ricerca è quello di analizzare i limiti del ciclo tecnologico sul rilascio del nickel degli acciai inossidabili utilizzati attualmente nella fabbricazione di montature metalliche per occhiali, o anche di oggetti similari.

PARTE SPERIMENTALE

I materiali metallici presi in considerazione (ved. tabella 1) sono gli acciai inossidabili austenitici tradizionali utilizzati nella fabbricazione delle montature metalliche, nella fattispecie gli AISI 302, 304, 304L e 316L che costituiscono la maggior parte delle leghe impiegate attualmente; a queste,

^[a] Soluzione acquosa contenente 0.5% di cloruro sodico, 0.1% di acido lattico, 0.1% di urea e una quantità di ammoniaca all'1% fino a raggiungere un pH = 6.5.

^[b] La fabbricazione di una lega industriale che sia realmente priva di nickel risulta dispendiosa, in quanto richiede l'utilizzo di materie prime alquanto pure. Molto più economico risulta l'impiego di materiali che contengano Ni a livello di impurezza, il cui rilascio, però, non superi il limite fissato dalla D.E. 94/27 CEE. È questo il significato che viene attribuito ad una lega nickel-free.

G. M. Paolucci – Università di Padova

P. Ramina, S. Di Girolamo – Acciaierie Valbruna, Vicenza

G. Sommariva – Certottica S.c.a.r.l., Longarone (BL)

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

AISI	Designazione numerica	alfanumerica	C [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]	Mo [%]	Altri [%]
AISI 302	1.4310	X10CrNi18-08	0.10	18	8			
AISI 304	1.4301	X6CrNi18-10	0.05	18	10			
AISI 304L	1.4307	X2CrNi18-09	0.02	18	9			
AISI 316L	1.4404	X2CrNiMo17-11-2	0.02	17	11		2	
AIMRM			0.10	18		2	2	N = 0.40 Mn = 13
AISI 430	1.4016	X6Cr17	0.08	17				
Alpacca 62-18					18	62		Zn = 20
Monel 400					67	30		Fe = 1.5

Tabella 1 – Composizione nominale delle leghe testate.

Legha	Condizione di TT		Incrudimento		Superficie
	(stato 1)	(stato 2)	(stato 1)	(stato 2)	
AISI 302	solubilizzato	700° x 5'	30.5%		
AISI 304	solubilizzato	700° x 5'	30.3%	38.8%	martellata
AISI 304L	solubilizzato	700° x 5'	30.0%	37.0%	
AISI 316L	solubilizzato	700° x 5'	30.4%		
AIMRM	solubilizzato	700° x 5'	18.0%		
AISI 430	ricristallizzato		19.0%		
Alpacca 62-18	ricotto		10.2%	30.1%	non lucidata
Monel 400	ricotto		23.2%		non lucidata

Tabella 2 – Condizioni di trattamento termico, incrudimento e stato superficiale delle leghe testate.

Tutti i campioni sono stati sottoposti a lucidatura ($R_a \approx 0.2$ mm) tranne quelli non lucidati ($R_a \approx 1.5$ mm).

Legha	Condizione di TT		Incrudimento		Superficie
	(stato 1)	(stato 2)	(stato 1)	(stato 2)	
AISI 302	0.11 ± 0.006	1.045 ± 0.368	0.003 ± 0.0001		
AISI 304	0.003 ± 0.0002	0.063 ± 0.009	0.005 ± 0.0001	0.003 ± 0.0001	0.003 ± 0.0002
AISI 304L	0.002 ± 0.0001	0.011 ± 0.0013	0.024 ± 0.0014	0.011 ± 0.007	
AISI 316L	0.032 ± 0.0015	0.010 ± 0.0006	0.0025 ± 0.0001		
AIMRM	0.0006 ± 0.0001	0.016 ± 0.0002	0.023 ± 0.0006		
AISI 430	0.016 ± 0.0009		0.001 ± 0.0001		
Alpacca 62-18	2.434 ± 0.040		2.710 ± 0.052	1.943 ± 0.028	2.540 ± 0.030
Monel 400	0.647 ± 0.033		1.871 ± 0.027		1.335 ± 0.040

Tabella 3 – Rilascio di nickel (in $\mu\text{g}/\text{cm}/\text{settimana}$) delle leghe analizzate.

Ciascun valore è la media di 6 determinazioni.

per confronto abbiamo aggiunto quelle “storiche” (alpacca 62-18 e il monel 400), nonché gli acciai nickel-free attualmente usati, come l’AISI 430, con cui vengono realizzati i cerchi per le lenti, e un nuovo acciaio austenitico al cromo-manganese-azoto[7], che verrà designato con la sigla AIMRM in quanto non risulta oggetto di normazione.

Le leghe austenitiche, in forma di filo trafilato con diametro compreso fra 3 e 5 mm, sono state solubilizzate a 1080°C per 10 minuti in un forno elettrico, l’acciaio ferritico è stato ricristallizzato a 820°C, mentre le leghe non ferrose non sono state sottoposte a trattamento termico in quanto già allo stato ricotto.

Per simulare le azioni meccaniche effettuate nel ciclo tecnologico delle montature metalliche tutte le leghe sono state sottoposte a incrudimento mediante trazione, con i gradi di deformazione riportati in tabella 2.

Poiché le montature per occhiali vengono realizzate con giunzioni brasate a 620÷720°C ed è nota sugli acciai austenitici l’influenza negativa di un riscaldamento sulla precipitazione intergranulare dei carburi di cromo e sulla depassivazione che ne consegue, tale influenza è stata simulata con un riscaldamento a 700°C per 5 minuti; generalmente la brasatura viene eseguita a induzione, e quindi in un tempo di al-

cune decine di secondi, per cui un riscaldamento così eseguito aveva lo scopo di verificare l’influenza di una giunzione male eseguita. Ovviamente il riscaldamento non è stato effettuato sulle leghe diverse dagli acciai austenitici.

Il rilascio del nickel è stato determinato con lo specifico test previsto dalla Normativa europea[8]. I risultati sono riportati in tabella 3, che fa riferimento alle condizioni menzionate in tabella 2.

ANALISI DEI RISULTATI

La varietà delle condizioni esaminate si presta a molte considerazioni.

Circa la composizione si può affermare che le leghe tradizionali (alpacca 62-18 e monel 400) non superano la prova di rilascio in alcuna delle condizioni testate; poiché per esse la cessione di nickel può essere considerata rilevante, ben si comprende la necessità di effettuare sulle montature un ricoprimento anticorrosivo e antirilascio di nickel. Paradossalmente si può dire che tali leghe possono essere trattate galvanicamente con uno strato di nickel lucido in quanto la situazione non potrebbe peggiorare.

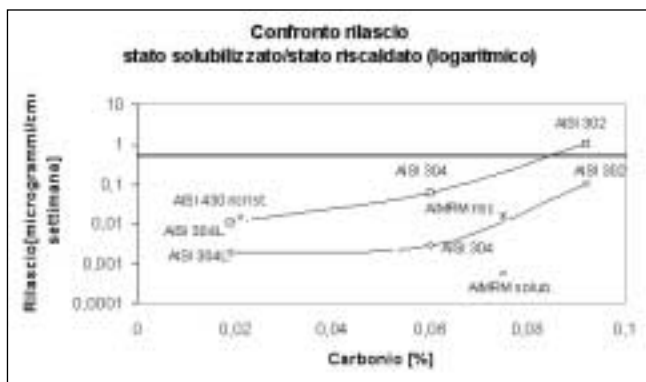


Fig. 1 – Rilascio di nickel contro il % C degli acciai 302, 304 e 304L allo stato solubilizzato e dopo riscaldamento a 700°C per 5'.

Fig. 1 –

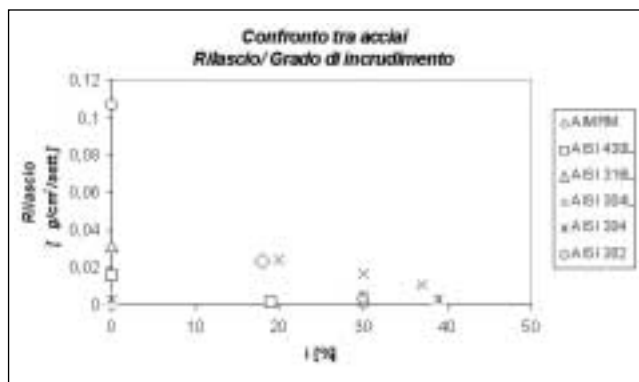


Fig. 3 – Rilascio di nickel in funzione del grado di incrudimento per tutti gli acciai testati.

Fig. 3 –

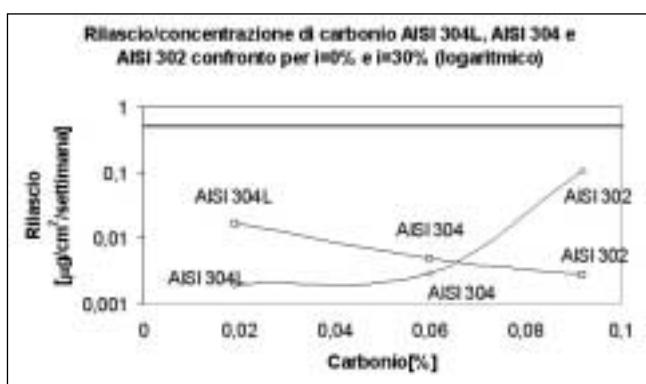


Fig. 2 – Rilascio di nickel contro il % C degli acciai 302, 304 e 304L incruditi del 30%.

Fig. 2 –

Per quanto riguarda gli acciai inossidabili, in generale si nota un ottimo comportamento allo stato solubilizzato per gli austenitici o ricristallizzato per la lega ferritica (ved. Fig. 1). Si deve ritenere che in queste condizioni lo strato passivo costituisca un ostacolo assai efficace per la migrazione degli ioni nickel nella soluzione di sudore sintetico. Si nota tuttavia una leggera crescita della tendenza al rilascio all'aumentare del tenore di C.

Il riscaldamento a 700°C per 5 minuti, a simulazione dell'operazione di brasatura, non pregiudica il comportamento degli acciai AISI 304, 316L, né di quello austenitico designato con la sigla AIM RM, mentre penalizza il 302 che non supera la prova di rilascio (ved. Fig. 1). Ciò è dovuto al fatto che in quest'ultimo acciaio la combinazione temperatura-tempo prescelta per il riscaldamento è sufficiente a provocare un effetto di sensibilizzazione, a causa della maggiore presenza di carbonio, mentre non risulta penalizzante per gli altri acciai, che probabilmente richiedono una temperatura superiore.

Analizzando l'influenza dell'incrudimento sul rilascio di nickel si nota come la deformazione a freddo non pregiudica l'utilizzo degli acciai analizzati, che superano tutti la prova di cessione. Prendendo in esame gli acciai con il nickel incruditi del 30%, si osserva come la cessione dello ione Ni (ved. Fig. 2) diminuisce al crescere del tenore di carbonio; tale comportamento risulta opposto a quello relativo allo stato solubilizzato. In altri termini, mentre per tenori bassi di C (AISI 304L) l'incrudimento rende meno stabile lo strato passivo, nel caso dell'AISI 304 e più ancora in quello del 302 accade l'opposto. Ciò può avere una sua spiegazione se consideriamo la prova in sudore sintetico non un test di cor-

rosione, ma una semplice prova di cessione, in cui gli ioni Ni devono attraversare una barriera (lo strato passivo): quest'ultimo risulterebbe meno permeabile al crescere del tenore di carbonio, anche se la matrice risulta destabilizzata dall'incrudimento. Si potrebbe pensare che l'incrudimento renda più instabile la matrice, ma più stabile lo strato passivo, come se la presenza crescente di carbonio aumentasse la reattività della matrice alla passivazione elevando la densità o lo spessore dello strato stesso.

Riportando in uno stesso diagramma (ved. Fig. 3) i valori di rilascio nickel di tutti gli acciai inossidabili in funzione del grado di incrudimento, si vede come anche le leghe 430 e 316L denotano lo stesso comportamento (leggera diminuzione della cessione) all'aumentare dell'incrudimento. Unica eccezione è l'acciaio AIMRM, in cui il pur scarso tenore di Ni presente tende ad aumentare la migrazione, pur rimanendo largamente entro il valore limite della prova di rilascio.

Confrontando in tabella 3 le leghe AISI 304L e 316L allo stato solubilizzato si nota la maggiore cessione da parte di quest'ultimo, probabilmente a causa della maggiore quantità di Ni presente in lega; per contro allo stato incrudito il comportamento si inverte in virtù dell'azione inibitrice esercitata dal molibdeno entro lo strato passivo.

L'operazione di martellatura non pregiudica minimamente l'ottimo comportamento degli acciai austenitici o almeno di quello AISI 304 da noi testato con questa prova.

CONCLUSIONI

Le leghe alpaca 62-18 e monel 400, tradizionalmente impiegate nella fabbricazione di occhiali, presentano un pessimo comportamento in ogni condizione (stato ricotto o incrudito o lucidato) agli effetti del rilascio di nickel. Si comprende in questo caso la preoccupazione dei produttori di montature di proteggerne la superficie sia contro la corrosione da sudore, sia contro la diffusione dello ione nickel.

Gli acciai inossidabili austenitici, con o senza nickel, si comportano assai bene anche dopo un riscaldamento a 700°C (come avviene nella loro brasatura) o un incrudimento, con l'eccezione dell'AISI 302; in quest'ultimo caso si verifica un effetto di sensibilizzazione lungo le zone intergranulari che pregiudica la passivazione della superficie e, dunque, rende possibile la cessione del nickel.

L'azione dell'incrudimento provoca un leggero effetto migliorativo su tutti gli acciai ad eccezione della lega AIMRM (che però rimane entro i limiti di Norma). Occorre pensare a una influenza generale positiva sulla stabilità del film passivo esercitata dalla deformazione a freddo, favorita a

sua volta dalla composizione e in particolare del tenore di carbonio. Lo diversità di stato superficiale non esercita alcuna influenza sulla tendenza al rilascio, almeno per l'acciaio da noi testato (AISI 304).

BIBLIOGRAFIA

- 1) Direttiva Europea 94/27 CEE, dodicesima modifica della D.E. 76/769 CEE
- 2) EN 12472/1988: "Metodo per la simulazione dell'usura e della corrosione per la determinazione del rilascio del nickel da prodotti rivestiti".
- 3) ISO TS 24348/2003: "Method for simulation of wear and detection of nickel from coated metal and combina-

tion spectacle frames".

- 4) L. L. SHREIR, R. A. JARMAN, G. T. BURSTEIN, Corrosion Metal / Environment Reactions, 3rd ed., vol.1st, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford (1994), p. 4.121.
- 5) P. MINOLA, E. CHAUVEAU, C. TROMBERT, P. PEDARRE, Proc. of 4th European Stainless Steel, June 10-13 (2002), Paris, p. 196.
- 6) M.O. SPEIDEL, Stainless Steels World 2001, Conference Papers, The Hague, The Netherlands, 13-15 November 2001, p. 98.
- 7) G.M. PAOLUCCI, G. SOMMARIVA, L. PAZIENZA, M. GAIO, Trattamenti e finiture, 6, ed. Tecniche nuove, Milano (2003) p. 104.
- 8) EN 1818, 1998 "Metodo di prova per la determinazione del contenuto di nickel per mezzo della spettrometria ad assorbimento atomico".

A B S T R A C T

THE EFFECT OF WORK HARDENING, SURFACE QUALITY AND HEAT TREATMENT ON NICKEL RELEASE OF ALLOYS ON GLASSES

Keywords:
stainless steel, nickel release, glasses' frames

This study assessed the effect of Nickel release on different alloys used for glasses' frames. Austenitic, ferritic and nickel-free stainless steels were compared with Nickelsilver and Cupronickel alloys and the effect of heat treatment, cold working and surface quality was studied.

Stainless steels exhibited an exceptional behaviour in comparison with the other alloys tested. Only grade 1.4310 (AISI 302) suffered from brazing, simulated by heating at 700°C, because of boundary carbide precipitation, whereas the other stainless steels were not affected and the other alloys produced a very poor result. Cold working improved the excellent behaviour of stainless steels, while no effect was detected in the nickel-free stainless. A hypothesis on the better stability of the passive layer was formulated. No effect of surface condition was observed in the nickel release test.