

# Effetto del trattamento di cromatazione sull'accoppiamento galvanico tra ottone e diverse leghe metalliche in 3.5% NaCl

A. G. Settimi, L. Pezzato, M. Franceschi, K. Brunelli, M. Dabalà

Numerosi materiali metallici vengono impiegati nella produzione di elettrovalvole per caldaie e bruciatori. Tuttavia, la corrosione galvanica può comportare problematiche quando due metalli differenti vengono accoppiati in presenza di elettroliti. Per evitare ciò, sono stati applicati varie tipologie di rivestimenti protettivi. In questo lavoro, è stata valutata la corrosione galvanica tra ottone (cromatato e non cromatato) e tre tipologie diverse di metalli: AISI 430, Acciaio Zincato ed Alluminio (passivato e non passivato), in soluzioni aggressive (a 3.5 % NaCl) impiegando un potenziostato in modalità amperometro a resistenza zero. Successivamente sono state effettuate prove ZRA applicando un potenziale esterno di 0.7V CC.

**PAROLE CHIAVE:** CORROSIONE GALVANICA, OTTONE, AISI 430, ALLUMINIO, ACCIAIO ZINCATO

## INTRODUZIONE

La corrosione galvanica può avvenire sia in campo industriale, ma anche in applicazioni domestiche, rappresentando la maggior causa di malfunzionamenti [1]. Questa tipologia di corrosione, per esempio, è nota essere il principale danneggiamento delle valvole a solenoide a causa dei diversi materiali metallici impiegati nella costruzione di questi prodotti. Ciò comporta problematiche in varie applicazioni in ambiente domestico, come per esempio sistemi di accensione/spegnimento in caldaie a condensazione.

La corrosione galvanica nasce quando due materiali a differente potenziale elettrochimico sono connessi tra loro e posti in contatto con un elettrolita. Quando ciò accade, un metallo si comporterà preferenzialmente da anodo, mentre l'altro da catodo [2]. La forma di prevenzione più semplice nella corrosione galvanica consiste nell'evitare l'impiego di diversi metalli durante il processo di fabbricazione dei prodotti. Tuttavia, ciò non sempre è possibile. Quindi, un'altra forma di protezione può essere ottenuta rimuovendo il contatto elettrico tra i vari metalli oppure garantendo che non vi sia elettrolita a contatto con i metalli stessi. Per fare questo, si possono impiegare guarnizioni di gomma o plastica. Inoltre, varie tipologie di rivestimenti protettivi sono state sviluppate per evitare fenomeni di corrosione galvanica.

Un altro fattore importante nella regolazione della corro-

**A. G. Settimi, L. Pezzato, M. Franceschi,  
K. Brunelli, M. Dabalà**

Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII),  
Università degli Studi di Padova

sione galvanica è rappresentato dal rapporto tra le aree catodiche e quelle anodiche; le condizioni più sfavorevoli si realizzano quando l'area anodica è piccola rispetto a quella catodica, in quanto l'attacco corrosivo si concentra sull'area limitata [3,4]. La valutazione della corrosione galvanica avviene principalmente mediante i test misura della corrente galvanica, impiegando un amperometro a resistenza zero (ZRA) [5,6].

La presenza di schede elettroniche nelle valvole, necessarie per comandare l'apertura e la chiusura del solenoide può comportare delle problematiche nella resistenza a corrosione di materiali accoppiati. Infatti, queste schede mostrano fenomeni di dispersione di tensione (dovute a differenze nella tensione di alimentazione) che possono comportare la formazione correnti che vanno a scaricarsi in differenti zone dell'elettrovalvola. Ciò conduce a malfunzionamenti ed a danneggiamenti della valvola a solenoide. In questo lavoro, è stata studiata la corrosione galvanica tra l'ottone (cromatato e non cromatato) e tre differenti tipologie di metalli, in particolare AISI 430, acciaio zincato ed

alluminio (passivato e non passivato). 3.5 % NaCl è stato selezionato come elettrolita in modo tale da valutare l'effetto della cromatazione dell'ottone sulle correnti galvaniche tra le coppie. Successivamente, si è andato a polarizzare l'ottone con un potenziale esterno per verificare il valore della corrente che si genera negli accoppiamenti e verificare le differenze generate dalla cromatazione dell'ottone.

## MATERIALI E METODI

I campioni impiegati per la valutazione della resistenza alla corrosione galvanica sono stati forniti dall'Azienda SIT S.P.A., provenienti da materiali impiegati nella produzione delle elettrovalvole. Consistevano in ottone (cromatato e non cromatato), AISI 430, acciaio zincato [7] ed una lega di alluminio serie 4000 (passivata e non passivata). L'ottone e l'AISI 430 sono stati forniti come cilindri, l'acciaio zincato come lamierino, mentre l'alluminio sottoforma di prisma triangolare. Il trattamento di cromatazione e di zincatura sono stati ottenuti mediante processi commerciali.

Fig.

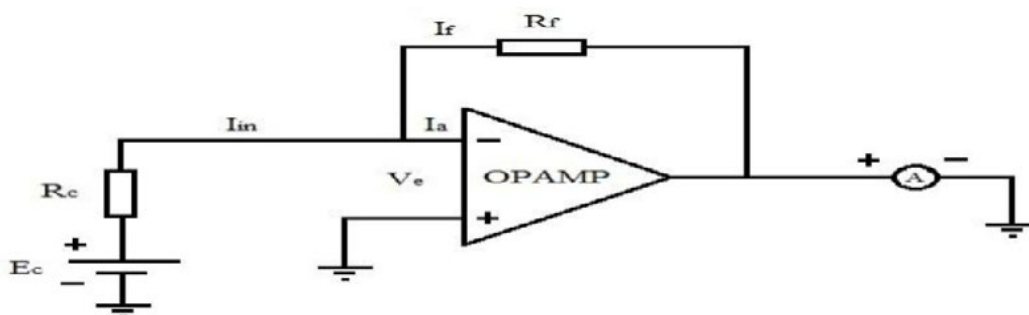


**Fig.1** - Forma dei campioni per i test di corrosione / Shapes of the samples employed in the corrosion tests.

I campioni rivestiti sono stati tagliati, inglobati in resina epossidica e lucidati con procedura metallografica standard. Le caratteristiche morfologiche del rivestimento sono state analizzate al SEM, impiegando un Cambridge Stereoscan 440 SEM, equipaggiato con sonda EDX Philips PV9800 EDS.

I test di corrosione galvanica sono stati effettuati nella so-

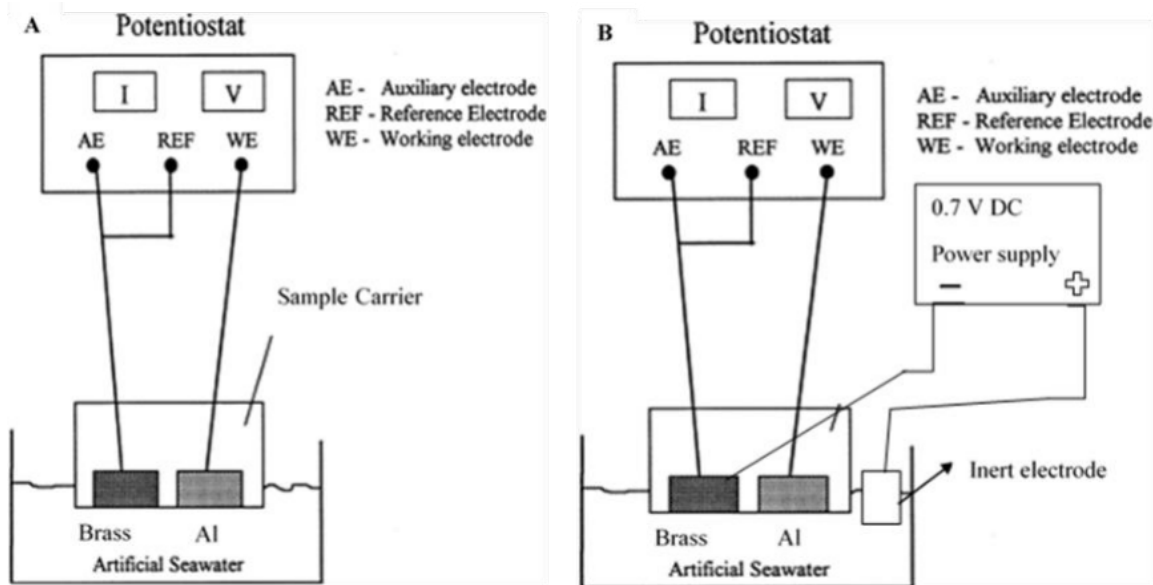
luzione al 3.5% NaCl, impiegando un potenziostato AMEL 2549 in modalità amperometro a resistenza zero (ZRA) [8] conformemente alla normativa ASTM G71-81 [9]. Ciò ha permesso simulare la corrosione galvanica delle varie coppie selezionate. Un esempio di schema elettrico di amperometro a resistenza zero (ZRA) è mostrato in figura 2 [8,10].



**Fig.2** - Schema semplificato di un amperometro a resistenza zero / Basic circuit diagram of a zero resistance ammeter.

Un campione di ciascuna coppia galvanica è stato impiegato come elettrodo di lavoro, mentre l'altro elemento

metallico è stato connesso contemporaneamente come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento (figura 3a).



**Fig.3** - Applicazione del potenziostato come amperometro a resistenza zero per la misura della corrente: A) corrente galvanica circolante tra due metalli e B) corrente misurata tra metalli accoppiati e potenziale esterno di 0.7 V / The application of a potentiostat as zero-resistance ammeter for the measurement of current: A) galvanic current circulating between two metals and B) measured current of two metals coupled and 0.7 V external voltage.

Il rapporto d'area selezionato per condurre le prove è indicato nella tabella 1 ed è corrispondente al valore presente nell'applicazione reale all'interno di valvole di controllo gas. La corrente galvanica circolante nella coppia è

stata monitorata per 2 ore secondo normativa ASTM G71-81. Dalla curva ottenuta è stato poi estrapolato il valore della corrente galvanica.

**Tab.1** - Rapporto d'area selezionato per ciascun test di accoppiamento galvanico (P: Passivato, NP non passivato) – Surface area ratio of each couple for ZRA tests. (P: Passivated, NP not Passivated).

	Ottone NP/ Alluminio P Ottone NP/ Alluminio NP Ottone P/ Alluminio NP Ottone P/ Alluminio P	Ottone/ Acciaio Zincato Ottone P/ Acciaio Zincato	Ottone/ AISI 430 Ottone P/ AISI 430
Rapporto d'area	26	17	2.25

Successivamente, ulteriori prove di accoppiamento sono state effettuate applicando un potenziale esterno di 0.7 V CC, in modo tale da valutarne l'effetto sulla corrente registrata dal potenziostato nelle singole coppie testate. Il valore di 0.7 V CC è stato selezionato in quanto simula le tensioni di ritorno generate dalla scheda elettronica di

controllo quando l'elettrovalvola è alimentata dalla rete domestica. Queste tensioni di ritorno comportano un la formazione di un flusso di elettroni che si muove dalla scheda verso la valvola andandosi a "scaricare" sulla superficie dell'ottone, quando questo è a contatto con l'elettrolita.

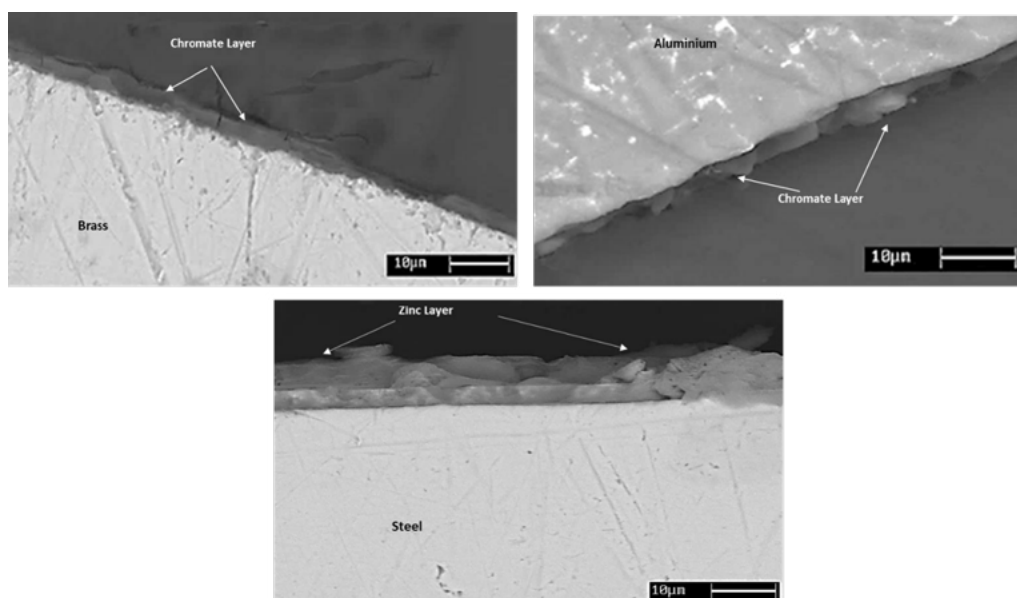
Il polo negativo dell'alimentatore da 0.7V CC è stato connesso all'ottone, elemento fisso di tutte le coppie galvaniche oggetto di analisi, mentre il polo positivo ad un elettrodo inerte posto in soluzione (figura 3b). In questo modo è stato possibile polarizzare catodicamente l'ottone. Un microcontrollore (Arduino) [11], dotato di sensore di corrente, è stato impiegato come alimentatore CC e come misuratore della corrente rilasciata dall'alimentatore stesso [12]. Si tratta quindi di una condizione diversa dal classico accoppiamento galvanico secondo ASTM G71-

81, rappresentando una condizione di interesse dal punto industriale. Dalla curva misurata col potenziostato è stato estrapolato il valore della corrente circolante.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Analisi dei Rivestimenti

La figura 4 mostra i risultati delle analisi SEM sui campioni rivestiti (i campioni sono stati analizzati considerando la sezione).

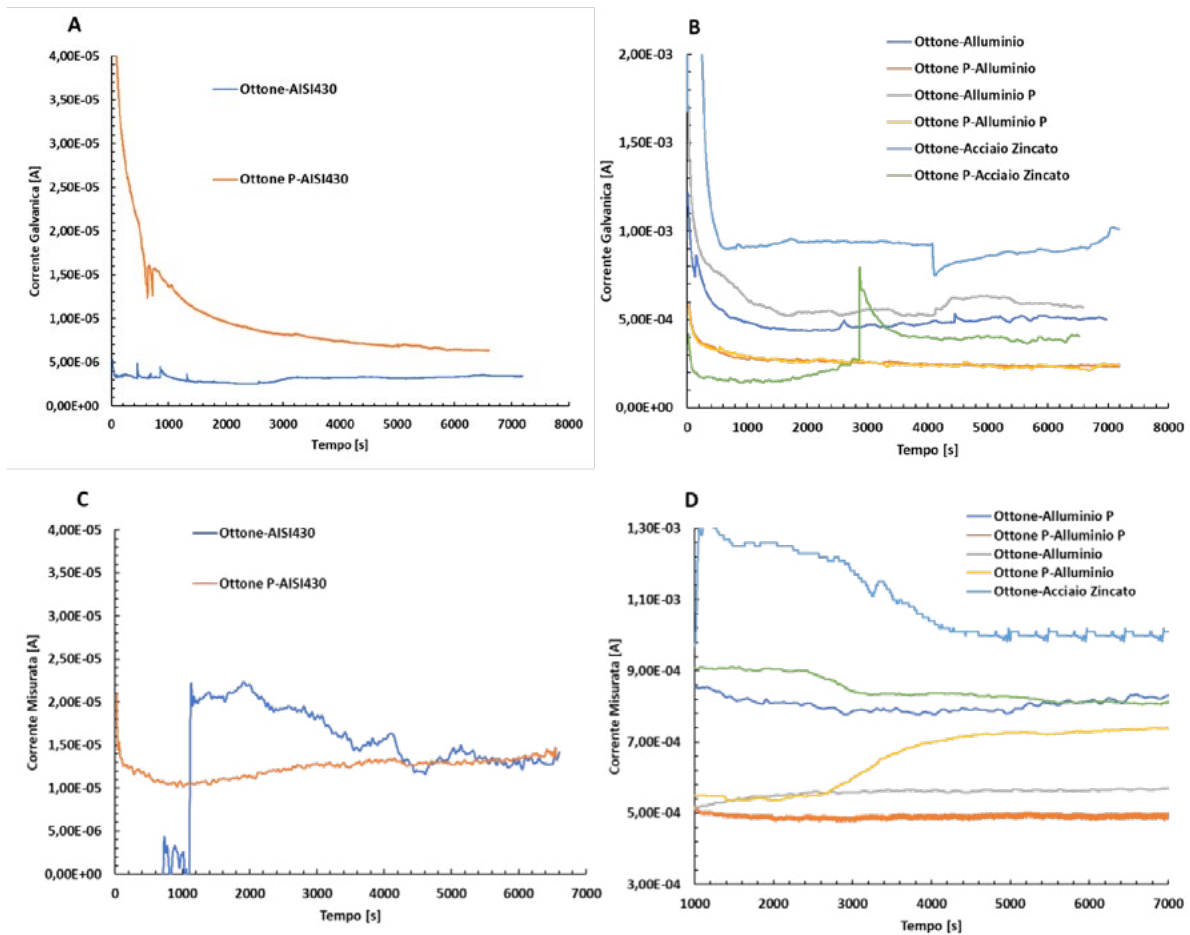


**Fig.4** - Immagini SEM dei campioni rivestiti: (A) ottone, (B) alluminio e (C) acciaio zincato / SEM images of samples: (A) brass, (B) aluminum and (C) galvanized steel.

Le immagini SEM della sezione dei campioni mostrano una buona adesione dei rivestimenti alla superficie dei vari campioni. Lo strato zincato appare spesso, con spessore di 10 µm, mentre lo strato cromatato risulta più piccolo dell'ordine dei 3 – 4 µm. Per la verifica dei difetti nella superficie dei rivestimenti, si sono considerati cinque differenti campioni per tipologia di rivestimento. In alcuni dei campioni oggetto di analisi, è stata notata la presenza di porosità e micro-cricche. La formazione di porosità è considerata una caratteristica intrinseca dei rivestimenti di conversione superficiale [13]. Numerosi studi, inoltre, dimostrano come la nascita di cricche nel rivestimento sia legata al fenomeno di disidratazione [14,16]. In particolare, queste originano dall'interfaccia metallo/coating e si muovono verso la superficie [14].

### Soluzione 3.5% NaCl

Le figure 5A e B mostrano l'evoluzione della corrente galvanica in funzione del tempo per le varie coppie galvaniche studiate. La corrente galvanica è stata calcolata estrapolando il valore del tratto costante della corrente dopo 120 minuti di prova. La tabella 2 mostra i valori delle correnti galvaniche di ciascuna coppia, assieme all'elemento che si comporta come anodo. Le figure 5C e D, invece, descrivono la tendenza della corrente circolante tra le coppie connesse tra loro in presenza del potenziale di 0.7 V CC che polarizza catodicamente l'ottone. La tabella 3 mostra il valore della corrente di plateau estrapolata dal tratto costante alla fine della prova, assieme all'elemento della coppia che si corrode. Le curve mostrano delle discontinuità che possono essere ascritte a disturbi elettrici durante lo svolgimento dei test.



**Fig.5** - Corrente galvanica di ciascuna coppia studiata nella soluzione 3.5% NaCl: (A),(B) senza potenziale esterno e (C),(D) con potenziale esterno / Galvanic current of each couple investigated for 3.5% NaCl solution: (A),(B) without external potential and (C),(D) with 0.7V DC external.

**Tab.2** - Corrente galvanica misurata durante i test di accoppiamento / Galvanic current evaluated from ZRA test.

	Ottone/ Alluminio P	Ottone/ AISI430	Ottone/ Alluminio	Ottone/ Acciaio Zincato	Ottone P/ AISI430	Ottone P/ Alluminio	Ottone P/ Alluminio P	Ottone P/ Acciaio Zincato
$I_{galv}$ [A]	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
Elemento Anodico	Alluminio P	Ottone	Alluminio	Acciaio Zincato	Ottone P	Alluminio	Alluminio P	Acciaio Zincato

**Tab.3** - Corrente circolante misurata durante i test di accoppiamento con il potenziale di 0.7 V CC / Circulated current evaluated from ZRA test with external potential of 0.7 V DC.

	Ottone/ Alluminio P	Ottone/ AISI430	Ottone/ Alluminio	Ottone/ Acciaio Zincato	Ottone P/ AISI430	Ottone P/ Alluminio	Ottone P/ Alluminio P	Ottone P/ Acciaio Zincato
$I_{coppia}$ [A] con 0.7V DC	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$
Elemento Anodico	Alluminio P	Ottone	Alluminio	Acciaio Zincato	Ottone P	Alluminio	Alluminio P	Acciaio Zincato

La cromatazione dell'ottone comporta un aumento della corrosione quando questo è accoppiato con l'AISI 430: infatti, l'ottone rappresenta l'elemento anodico di questa coppia. La corrente anodica tra le due coppie differisce approssimativamente di un fattore due. Questo è dovuto principalmente al fatto che l'ossidazione dell'ottone avviene principalmente in prossimità dei difetti nel rivestimento stesso dando luogo ad un fenomeno di corrosione galvanica localizzata in porzioni limitate del campione. Per quanto riguarda l'acciaio zincato, la cromatazione dell'ottone conduce ad un miglioramento della resistenza a corrosione dell'acciaio stesso, dimezzando il valore della corrente galvanica circolante nella coppia. Ciò è dovuto alle caratteristiche semiconduttrici del rivestimento, che è costituito principalmente da cromato cromo  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$ . Inoltre, il film rivestito risulta molto uniforme; perciò, tende ad essere resistente e riduce il contatto elettrolita-ottone, rendendo difficoltosa la reazione catodica di formazione di  $\text{O}_2$  alla superficie dell'ottone stesso. Infatti, il campione dell'ottone della coppia mostrava al microscopio elettronico a scansione un ridotto numero di difetti. Relativamente all'alluminio, è possibile notare la presenza di differenze tra le varie coppie galvaniche oggetto di studio. I due casi peggiori sono relativi al caso dell'ottone non cromatato: in particolare, la coppia ottone – alluminio passivato mostra il massimo valore di corrente galvanica, a causa dell'elevata differenza di potenziale tra i due materiali. Inoltre, la presenza di difetti nello strato passivato dell'alluminio ne accelera la corrosione. La cromatazione dell'ottone, quindi, riduce la corrosione dell'alluminio. Le due coppie ottone cromatato – alluminio ed ottone cromatato – alluminio passivato sono abbastanza simili: la passivazione dell'alluminio, quindi, sembra essere meno importante per migliorare la resistenza a corrosione dell'alluminio, probabilmente a causa di difetti presenti nel rivestimento. In questi due casi, è più utile l'effetto barriera della cromatazione sull'ottone, che riduce la formazione di  $\text{O}_2$  sulla superficie dell'ottone, grazie alle caratteristiche di semiconduttore del rivestimento. Con il potenziale esterno di 0.7 V CC comporta un incremento della corrente circolante misurata in tutte le coppie oggetto di studio, modificandone il comportamento (figure 5C e D) in quanto si è in condizioni diverse da quelle indicate dalla normativa ASTM G71-81. La cromatazione

dell'ottone diminuisce la corrente misurata per l'acciaio zincato, migliorandone la resistenza a corrosione, grazie all'effetto barriera verso la reazione catodica di formazione di  $\text{O}_2$ . Nel caso dell'AISI 430, invece, per tempi lunghi le coppie ottone cromatato – AISI 430 ed ottone – AISI 430 hanno quasi lo stesso comportamento, mostrando limitate variazioni.

Per quanto riguarda l'alluminio, il caso peggiore è costituito dalla coppia ottone – alluminio, che presenta la più alta corrente misurata. Ottone cromatato – alluminio passivato ed ottone – alluminio mostrano una tendenza simile: questo differisce solamente di un fattore 1.1 a favore della coppia ottone cromatato – alluminio passivato, che presenta la più bassa corrente circolante misurata dal potenziostato. Ciò è dovuto all'effetto combinato tra cromatazione dell'ottone che riduce la reazione catodica di formazione di  $\text{O}_2$  sulla superficie dell'ottone e passivazione dell'alluminio, la quale, esercita un'azione inibitrice nei confronti dell'ossidazione (essendo il cromo esavalente stesso un forte ossidante).

La coppia ottone – alluminio passivato, invece, si trova in una sorta di zona intermedia: la sua corrente galvanica è inferiore di un fattore pari a 1.31 rispetto al caso peggiore. Tuttavia, il suo andamento è più alto rispetto alle coppie formate rispettivamente da ottone cromatato – alluminio passivato ed ottone – alluminio.

Quindi, la cromatazione dell'ottone, globalmente, conduce ad un miglioramento della resistenza a corrosione dell'alluminio: tuttavia, per una migliore protezione è meglio avere alluminio passivato come elemento anodico delle coppie galvaniche.

## CONCLUSIONI

In questo lavoro, si è studiato l'effetto della cromatazione dell'ottone sulla corrosione galvanica, accoppiando l'ottone (cromatato e non) con tre differenti tipi di metalli: AISI 430, acciaio zincato ed alluminio (passivato e non). Per far ciò, sono state effettuate prove di accoppiamento galvanico nella soluzione con 3.5 % NaCl, impiegando un potenziometro impostato come amperometro a resistenza zero (ZRA). In una tipologia di test è stato applicato un potenziale esterno di 0.7 V CC, misurando la corrente circolante tra due metalli accoppiati con un potenziostato. La cromatazione dell'ottone comporta una riduzione della

corrente galvanica sia per l'acciaio zincato, sia per l'alluminio. Relativamente al caso dell'alluminio, tuttavia, un miglior effetto di protezione dalla corrosione è ottenuto accoppiando ottone cromatato con alluminio passivato. Per l'AISI 430, l'ottone cromatato mostra una corrente galvanica più alta rispetto all'ottone non rivestito. La presenza di un potenziale esterno comporta un incremento generale nei valori di corrente misurata dal potenziostato

per l'acciaio zincato e per l'alluminio, mantenendo ancora il processo di cromatazione dell'ottone una valida opzione per migliorare la resistenza a corrosione nelle coppie oggetto di studio. Per quanto riguarda l'AISI 430, il grado di corrosione dell'ottone è maggiore rispetto al caso senza potenziale esterno. Tuttavia, le due coppie ottone cromatato – AISI 430 ed ottone – AISI 430 mostrano un comportamento molto simile.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Strutt JE, Nicholls JR. *Plant Corrosion – Prediction and Performance*, Ellis Horwood, Chichester, 1987.
- [2] Akid R, Millis DJ. A comparison between conventional macroscopic and novel microscopic scanning electrochemical methods to evaluate galvanic corrosion. *Corros. Sci.* 2001;45:1203-1216.
- [3] Prayitno D, Irsyad M. Effect of ratio of surface area on the corrosion rate. *Sinergi* 2018;22:7-12.
- [4] Mansfeld F, Kenkel JV. Galvanic corrosion of Al alloys—III. The effect of area ratio. *Corros. Sci.* 1975;15:239-250.
- [5] Jia JX, Song GL, Atrens A. Influence of geometry on galvanic corrosion of AZ91D coupled to steel. *Corros. Sci.* 2006;48:2133-2153.
- [6] Jia JX, Atrens A, Song GL, Muster TH. Simulation of galvanic corrosion of magnesium coupled to a steel fastener in NaCl solution. *Mater. Corros.* 2005;56:468-474.
- [7] Franceschi M, Pezzato L, Settini AG, Gennari C, Pigato M, Polyakova M, Konstantinov D, Brunelli K, Dabalà M. Effect of Different Austempering Heat Treatments on Corrosion Properties of High Silicon Steel. *Materials*. 2021;14:288-905.
- [8] Yang L, Yang AA. Communication—On Zero-Resistance Ammeter and Zero-Voltage Ammeter. *J. Electrochem. Soc.* 2017;164:C819-C821.
- [9] ASTM G71, *Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes* ASTM, West Conshohocken, PA 2014.
- [10] Deshpande P, Deshpande PP, Vagge S. Galvanic corrosion investigations on conducting poly(o-anisidine) low carbon steel samples by using zero resistance ammeter. *U.P.B. Sci. Bull. Series B.* 2013;75:251-262.
- [11] Bitella G, Rossi R, Boichicchio R, Perniola M, Amato M. A Novel Low-Cost Open-Hardware Platform for Monitoring Soil Water Content and Multiple Soil-Air-Vegetation Parameters. *Sensors*. 2014;14:19639-19659.
- [12] Mnati MJ, Van den Bossche A, Chisab RF. A Smart Voltage and Current Monitoring System for Three Phase Inverters Using an Android Smartphone Application. *Sensors*. 2017;17:872-888.
- [13] Evans RD, Barr TA, Houpert L, Boyd SV. Prevention of smearing damage in cylindrical roller bearings. *Tribol. Trans.* 2013;56:703-716.
- [14] Peng Z, Baoxing T, Yaojun H, Guoqing D, Lixin Y, Bo Z, Tao Z, Fuhui W. Revisiting the cracking of chemical conversion coating on magnesium alloys. *Corr. Sci.* 2021;178:109069.
- [15] Ooi SW, Yan P, Vegter RH. Black oxide coating and its effectiveness on prevention of hydrogen uptake. *Mater. Sci. Technol.* 2019;35:12-25.
- [16] Abel AB, Hoffman RW. Stresses developed during oxidation of iron thin films. *J. Vac. Sci. Technol. Vac., Surf., Film.* 1986;4:2938-2942.

# Effect of chromate conversion coating on the galvanic coupling between brass and different alloys in 3.5% NaCl

Several metallic materials are employed in the manufacture of solenoid valve for domestic heating systems. However, galvanic corrosion could be a problem when two different materials are electrically coupled to each other in the presence of electrolytes. To avoid this, several types of protective coating have been developed. In this work, the galvanic corrosion between brass (both chromate coated and un-coated) and three kinds of metals, AISI 430, galvanized steel and aluminum alloy (both passivated and un-passivated), were studied in aggressive solutions (3.5 % NaCl), using a potentiostat in zero resistance ammeter mode (ZRA). Further ZRA tests were conducted using an external potential of 0.7V DC.

**KEYWORDS:** GALVANIC CORROSION, BRASS, AISI430, ALUMINUM, GALVANIZED STEEL

[TORNA ALL'INDICE >](#)