



**Politecnico
di Torino**

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Sviluppo di metodo di prova per la
valutazione della corrosione in sistemi
frenanti**

Relatori

Prof. Marco Actis Grande
Prof. Federico Gobber

Candidato

Matteo Bertola

Indice

Capitolo 1 - Introduzione.....	1
1.1 Progetto di tesi	1
1.2 L'azienda.....	2
Capitolo 2 – L'impianto frenante.....	3
2.1 Pastiglia.....	4
2.2 Pinza	7
2.3 Disco	7
2.4 Ghisa grigia lamellare	9
Capitolo 3 – Corrosione nel sistema frenante.....	12
3.1 Richiami di corrosione	12
3.2 Corrosione atmosferica del ferro	13
3.2.1 Ossidi e idrossidi di ferro	13
3.3 Stiction.....	15
SEZIONE SPERIMENTALE	17
Capitolo 4 - Caratterizzazione piastre	19
4.1 Analisi elementare tramite spettroscopia atomica a scintilla	19
4.2 Durezza Brinell.....	19
4.3 Esame microscopico	20
4.4 Prove di trazione.....	21
Capitolo 5 - Prova di distacco	22
5.1 Materiali e metodi.....	22
5.1.1 C-clamp.....	22
5.1.2 Camera climatica	23

5.1.3 Dinamometro	24
5.1.4 Programmazione prove	25
5.2 Risultati e discussione	28
5.2.1 Run 1.....	28
5.2.2 Run 2.....	30
Capitolo 6 - Caratterizzazione prodotti	33
6.1 Materiali	34
6.2 Analisi d'immagine	35
6.2.1 Metodo operativo	35
6.2.2 Risultati.....	37
6.3 Morfologia superficiale	41
6.3.1 Risultati.....	42
6.4 Cristallografia a raggi X.....	46
6.4.1 Risultati.....	46
6.5 Microscopio elettronico a scansione.....	50
6.5.1 Risultati.....	50
Capitolo 7 – Conclusioni	56
Capitolo 8 - Bibliografia	59

Capitolo 1 - Introduzione

1.1 Progetto di tesi

Questo lavoro di tesi origina dalla collaborazione tra la ITT Motion Technologies ed il Politecnico di Torino ed è basato su un'esperienza di tirocinio durata sei mesi presso lo stabilimento produttivo di Barge (Cn), sede del principale centro di ricerca e sviluppo a livello mondiale dell'azienda.

Lo scopo stabilito è quello di indagare e cercare di migliorare la metodologia per lo studio del fenomeno di "stiction", ovvero l'adesione tra disco e pastiglia freno causata dalla crescita dei prodotti di corrosione.

Questa è una delle problematiche maggiori presente attualmente nell'industria delle pastiglie freno, causa di molti reclami da parte delle principali case automobilistiche e su cui si pone una grande attenzione, anche a causa della sempre maggiore diffusione dei veicoli elettrici, che utilizzando in misura minore i freni non riescono a rimuovere interamente i prodotti di corrosione dai dischi.

Purtroppo, risulta essere anche un fenomeno difficile da studiare e ancor maggiormente da riprodurre sperimentalmente; sono molti i metodi di prova sviluppati da ITT per cercare di predire il comportamento in opera delle pastiglie, ma troppo spesso questi test non portano a conclusioni chiare capaci di dare indicazioni precise.

Per raggiungere lo scopo prefissato si è deciso di procedere con delle prove in camera climatica andando a misurare la forza da applicare per distaccare una pastiglia da una piastra di ghisa grigia lamellare dopo corrosione. In seguito, si è provveduto a caratterizzare i prodotti tramite microscopia, profilometria e spettroscopia e analisi d'immagine.

1.2 L'azienda

La ITT Motion Technologies è una multinazionale leader nel settore della produzione di materiale d'attrito e pastiglie freno per autoveicolo, fa parte della ITT Corporation, una società quotata in borsa con sede a White Plains (NY).

La storia di questa compagnia risale al 1920, operando inizialmente nel settore delle comunicazioni (da qui il nome *International Telephone and Telegraph*) negli anni ha allargato il suo campo d'interesse, andando ad acquisire aziende e società nei campi più disparati, dai componenti per processi industriali, a tecnologie di controllo, passando per connettori elettronici e non per ultimo le pastiglie freno; ad oggi possiede sedi in tutto il mondo, conta circa diecimila dipendenti ed un fatturato di 2.75 miliardi di dollari (nel 2017.)



Figura 1 Logo ITT

Per quanto riguarda il sito di Barge invece, venne aperto nel 1962 dalla Galfer, un'azienda nata a sua volta nel 1950 a Torino. Nel 1977 ci fu l'acquisizione da parte di ITT Corporation; con gli anni si decise di incentrare la produzione inizialmente e la ricerca poi nel sito cuneese, che arrivò ad essere il fulcro della divisione Motion Technologies per quanto riguarda l'innovazione tecnologica e lo sviluppo delle nuove pastiglie freno.

Attualmente si contano 5 siti produttivi (Barge, Vauda Canavese, Termoli, Ostrava e Wuxi) e 2 centri principali di ricerca (Barge e Wuxi), mentre il quartier generale della compagnia è situato a Linate.¹

Capitolo 2 – L'impianto frenante

L'esigenza di sviluppare un sistema in grado di rallentare o fermare completamente il moto di un veicolo in sicurezza è un compito di fondamentale importanza visto lo sviluppo e la diffusione che gli automezzi hanno avuto a partire dal secolo scorso. Esattamente come le vetture sui cui vengono montati, anche il sistema frenante e le pastiglie hanno avuto un percorso di sviluppo lungo e rilevante, sempre orientato a soddisfare le richieste di massima sicurezza, ma anche di comfort, vibrazioni e rumore. Per gran parte del secolo scorso il sistema principalmente adottato è stato quello del freno a tamburo, in cui un cilindro rotante solidale alla ruota veniva frenato per mezzo di ceppi realizzati in materiale d'attrito, i quali vengono spinti radialmente per entrare in contatto con il rotore. Questo tipo di soluzione permette un'elevata forza frenante, ma con l'aumentare della potenza e della velocità dei veicoli si sono evidenziati i suoi limiti, ovvero un surriscaldamento eccessivo a causa del basso smaltimento di calore.²

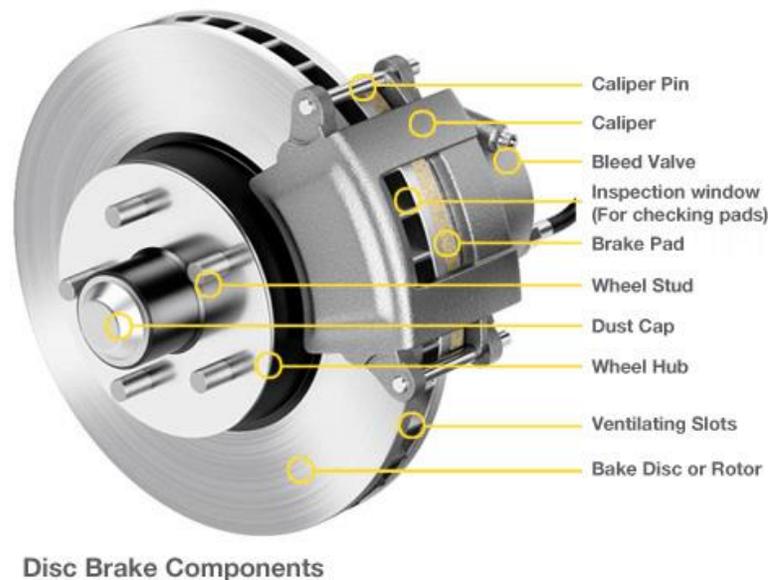


Figura 2 Schema di sistema freno a disco [12]

Queste limitazioni non vengono invece riscontrate sui freni a disco, adottati pressoché universalmente dalle vetture di tutto il mondo, almeno per le ruote anteriori che sono le più sollecitate durante la frenata. In questo sistema le pastiglie vengono premute da una pinza su entrambi i lati di un disco in rotazione solidale alla ruota, così facendo l'energia cinetica del

veicolo viene trasformata in calore, il quale è assorbito per la quota maggiore dal disco, che provvede poi a smaltirlo nell'ambiente.

In seguito, si analizzano singolarmente gli elementi costituenti il sistema: pastiglia, disco e pinza.

2.1 Pastiglia

La pastiglia freno è il componente chiave dell'intero sistema, è adibita alla trasformazione dell'energia cinetica in calore per mezzo dell'attrito che sviluppa una volta a contatto con il disco; oltre alla funzione principale, ovvero le performance in frenata, è anche responsabile di altri aspetti, come il comfort percepito, le vibrazioni ed il rumore prodotto.

La struttura di una pastiglia freno è composta da tre elementi principali: alla base si ha il supporto metallico, un lamierino di acciaio dolce, con uno spessore di circa 4 mm, che ha il compito di distribuire uniformemente la forza applicata dalla pinza e di fornire una base per il materiale d'attrito.

L'underlayer è un sottile strato di materiale (circa 1 mm) con composizione simile a quella del materiale d'attrito, ma con una percentuale di resina polimerica maggiore; il suo scopo è quello di smorzare le vibrazioni provenienti dal contatto pastiglia-disco, ma ha anche il compito di impedire il trasferimento di calore verso la pinza, che verrebbe danneggiata da temperature eccessive.



Figura 3 Schema struttura di pastiglia freno: 1) materiale d'attrito, 2) underlayer, 3) adesivo 4) supporto metallico, 5) shim antirumore [1]

Il materiale d'attrito è ovviamente il componente più importante, dal quale dipendono gran parte delle caratteristiche finali, per questo motivo sono molte le richieste che deve soddisfare:

- garantire un coefficiente d'attrito stabile e duraturo nel tempo, specialmente al variare delle condizioni di utilizzo (temperatura, umidità, velocità);
- non essere troppo aggressivo nei confronti del disco;
- resistere alle temperature sviluppate durante la frenata;
- adeguata conducibilità termica;
- bassa usura nel tempo;
- evitare il rilascio di sostanze tossiche.

Risulta quindi evidente come non sia possibile rispondere a queste esigenze impiegando un solo materiale, per questo motivo il materiale d'attrito si compone di molti ingredienti diversi, pesati accuratamente per raggiungere il giusto equilibrio di proprietà.

Questo comporta una moltitudine di possibili composizioni, con alcune fonti che contano più di 2000 ingredienti diversi usati nella produzione di pastiglie freno. Nel mercato commerciale odierno si possono distinguere quattro formulazioni principali: semi-metallici, low steel, NAO e ceramici.

Tuttavia, ITT si concentra su due tipi, quelli maggiormente usati da veicoli leggeri commerciali:

- low steel: sono caratterizzati da un'elevata percentuale di metalli ferrosi (polvere o lana di ferro), oltre a un contenuto significativo di abrasivi forti; di conseguenza queste pastiglie comportano elevate performance in frenata, ma assicurano un comfort minore, oltre che maggiori emissioni di polveri;
- NAO (Non-Asbestos Organic): sono caratterizzate da un elevato contenuto di sostanze organiche, ma anche metalli e leghe non ferrose e fibre ceramiche; vanno a privilegiare il comfort del guidatore e per questo motivo sono diffuse prevalentemente nel mercato nordamericano e giapponese.

Per comodità gli ingredienti utilizzati vengono raggruppati in macro-famiglie a seconda delle loro caratteristiche:

- leganti: costituiscono la matrice che lega tutti i componenti, si tratta prevalentemente di resine fenoliche polverulente che vengono reticolate durante il processo;

- abrasivi: sono materiali inorganici, tendenzialmente ossidi ceramici (Cr, Zr, Al) o silicati caratterizzati da elevate durezza, servono ad aumentare l'attrito specialmente ad inizio frenata ("bite") e contribuiscono alla "pulizia" del disco, soprattutto dei prodotti di corrosione (rust removal);
- metalli: possono essere ferrosi o no (rame, zinco) e si presentano come fibre o particolati, conferiscono resistenza meccanica, ma danno anche un contributo fondamentale alla conducibilità termica;
- lubrificanti: aggiunti per regolare il coefficiente d'attrito, ridurre il consumo di pastiglia e disco e contribuiscono alla riduzione del rumore generato; sono generalmente grafite o solfuro di stagno;
- additivi: generalmente usati per ridurre il prezzo della composizione, alcuni possono dare un contributo meccanico o funzionale.

Trovare la giusta composizione per il materiale d'attrito riuscendo a soddisfare tutte le richieste dei clienti è un compito difficile, ragion per cui il lavoro dei progettisti delle mescole è fortemente supportato da un gran numero di prove di caratterizzazione chimico-fisiche che si svolgono giornalmente nei laboratori R&D nei quali ho avuto la fortuna di passare molto tempo. Il materiale d'attrito è intrinsecamente molto eterogeneo e può essere sottoposto a diversi tipi di test: molti si eseguono sulle polveri ricavate dalla pastiglia come misure di pH, TGA, XRF, ci sono poi prove su pastiglie intere come l'ETEK, una prova non distruttiva che consente di ricavare le costanti elastiche del materiale, oppure classiche analisi microscopiche.

Alle stesse prove vengono poi sottoposte anche le materie prime, nello specifico quelle utilizzate nel reparto prototipi R&D, una piccola produzione che si occupa di realizzare i lotti della ricerca.¹

2.2 Pinza

La pinza è un elemento fisso che ha il compito di applicare la forza sulle pastiglie per portarle a contatto con il disco, questo avviene tramite dei pistoni a comando idraulico azionati dal pedale del freno. Anche le pinze possono presentare soluzioni di design differenti, principalmente si possono avere due pistoni dai lati opposti oppure un solo pistone nella configurazione detta flottante.

In quest'ultimo caso la spinta da un lato del disco causa il movimento della pinza che porta a contatto anche la pastiglia dal lato opposto.¹

2.3 Disco

Il disco è l'elemento solidale alla ruota che viene frenato dalla pastiglia.

Storicamente il materiale più usato per la costruzione dei dischi è la ghisa grigia lamellare, questa lega presenta infatti caratteristiche che ben si adattano alle funzioni richieste: ha un costo ridotto, è facilmente ottenibile tramite processi di colata e lavorazione meccanica, presenta buone capacità di smorzamento delle vibrazioni e buona conducibilità termiche, oltre a buone caratteristiche meccaniche. I difetti principali sono l'elevata densità che comporta pesi notevoli e la facilità di corrosione, che però può essere mitigata tramite appositi processi di modifica superficiale.



Figura 4 Dischi freno ventilati [1]

Un'analisi più estesa riguardo le caratteristiche di questa lega verrà svolta nel prossimo paragrafo.

I dischi possono presentare geometrie differenti che vanno a modificare il comportamento in opera, possono essere infatti pieni o ventilati per migliorare la dispersione del calore, in questo caso tra le due superfici principali vengono create delle scanalature attraverso le quali si instaura un flusso d'aria durante il moto che promuove il raffreddamento.

Esistono poi dischi di materiale diverso, ma rappresentano una parte ristretta del mercato in quanto troppo costosi.¹

2.4 Ghisa grigia lamellare

La ghisa grigia è una lega ferrosa molto diffusa, deve il suo nome al tipico colore delle sue superfici di frattura a causa delle strutture grafite che contiene; tra le ghise è sicuramente quella più usata in numerosissime applicazioni.

La tipica microstruttura è caratterizzata da una matrice che può variare da ferrite a perlite o un mix di queste due fasi, nella quale sono disperse delle strutture di grafite, solitamente sotto forma di lamelle (“flakes”) che determinano molte proprietà di questo materiale.

Come prima cosa, queste lamelle inducono una fragilità intrinseca di cui bisogna tener conto causata dalle discontinuità introdotte, tuttavia sono responsabili di altre caratteristiche desiderabili: riducono i ritiri di solidificazione durante i processi di colata, rendono facilmente lavorabile la lega grazie alla truciolabilità indotta, smorzano le vibrazioni e conducono il calore.

Il risultato è una lega di facile ottenimento per colata e facile da sottoporre a lavorazioni meccaniche, resistente all'usura, ma fragile e molto suscettibile alla corrosione a causa della differenza del potenziale libero di corrosione tra matrice e grafite (dissoluzione selettiva o grafitizzazione).

Oltre al carbonio, presente in percentuali tra il 2.5 e 4.0%, il principale elemento alligante è il silicio, che riveste particolare importanza a causa del suo effetto grafitizzante e allo stesso tempo inibitore della formazione di cementite, grazie a questa aggiunta si ha la formazione dei flakes che determina le proprietà della lega. Un altro elemento aggiunto è il manganese che assolve due compiti differenti: da un lato è promotore della formazione di perlite e quindi può essere usato per bilanciare le due fasi, dall'altro tende a legarsi allo zolfo presente come impurezza formando MnS, un composto che rimane nella scoria e può essere rimosso portando a una maggiore qualità.

In più è possibile modificare la microstruttura andando ad agire sulle velocità di raffreddamento: aumentandole si otterrà una microstruttura più fine sia della matrice sia delle lamelle.

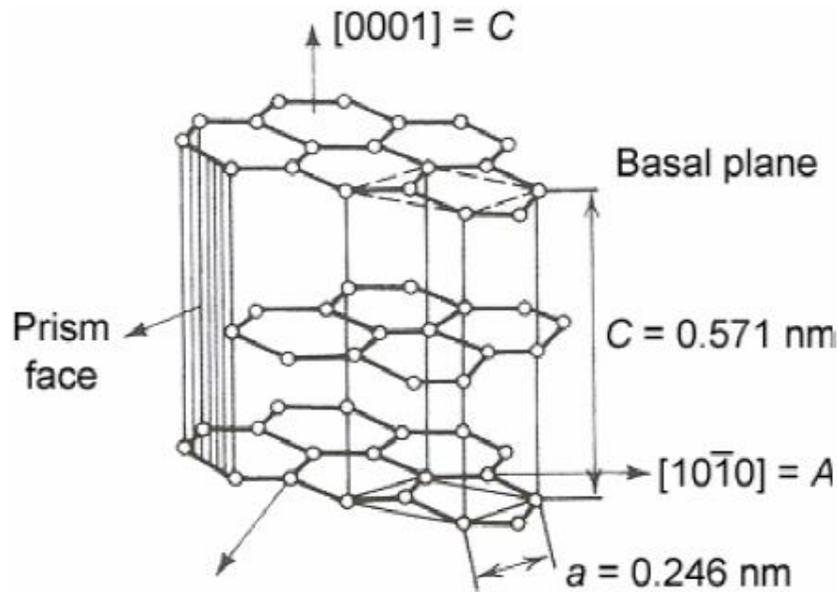


Figura 5 Morfologia delle lamelle grafite nella ghisa grigia [4]

Un aspetto fondamentale da controllare durante il processo è la precipitazione delle lamelle di grafite durante la solidificazione; infatti, la crescita eccessiva delle strutture grafitiche comporta una riduzione troppo marcata delle proprietà meccaniche, per ovviare a questo problema è possibile effettuare l'inoculazione di elementi specifici destinati a favorire la nucleazione dei flakes che rimangono così più omogenei e corti. Nello specifico, considerando la struttura esagonale della grafite, una crescita lungo il piano prismatico comporta la formazione di lamelle, mentre se è favorita lungo il piano basale si ottiene una morfologia sferica.³

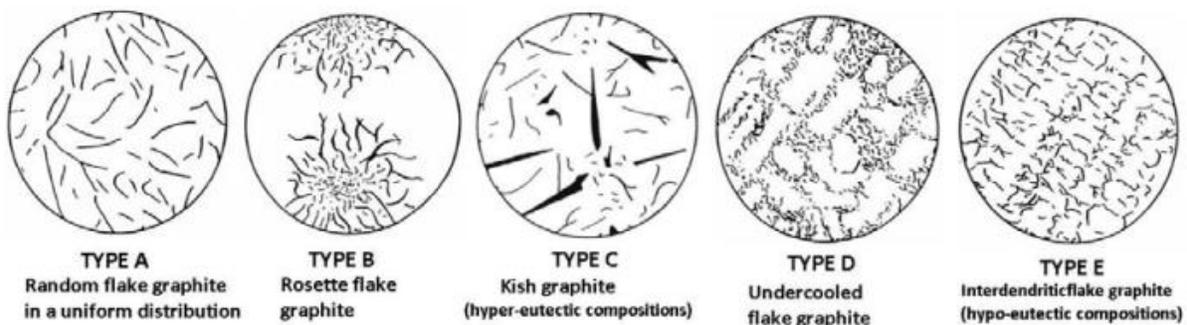


Figura 6 Classificazione delle lamelle grafite [5]

Le lamelle di grafite vengono poi classificate in cinque classi a seconda della loro morfologia, con importanti ricadute sulle proprietà del materiale:

- tipo A: lamelle sottili, omogenee e anisotrope, ottenute da composizioni eutettiche e velocità di raffreddamento medie, rappresentano la morfologia ideale per le caratteristiche meccaniche;
- tipo B: lamelle raggruppate in rosette, ottenute con alte velocità di raffreddamento;
- tipo C: mix di lamelle sottili e grossolane, da composizioni ipereutettiche
- tipo D: lamelle interdendritiche, ottenute con un alto grado di sottoraffreddamento;
- tipo E: lamelle interdendritiche orientate, da composizione ipoeutettica.

Capitolo 3 – Corrosione nel sistema frenante

3.1 Richiami di corrosione

La corrosione è un processo elettrochimico subito dai materiali per reazione con l'ambiente circostante che ne causa un danneggiamento nel tempo, con gravi conseguenze sui loro comportamenti in opera.

Per quanto riguarda i metalli, le reazioni corrosive ne comportano un passaggio ad uno stato a minore energia a partire da quello metallico, in modo da tornare allo stato con cui si presentano in natura, quindi sotto forma di ossidi, idrati o sali.

Numerosi sono i meccanismi alla base di questi fenomeni, ma per ognuno di questi le reazioni che avvengono sono le medesime: il metallo si comporta da anodo in una cella galvanica, viene ossidato per formare ioni metallici e fornisce elettroni che alimentano una reazione di riduzione nella quale sono coinvolte specie presenti nell'ambiente circostante (per esempio acqua).

La corrosione può dipendere da molti fattori, alcuni ambientali e quindi difficilmente modificabili, altri derivanti da precise scelte di progetto o accoppiamento di materiali, che vanno considerate con attenzione in quanto possono portare ad un'accelerazione decisa delle velocità di attacco e quindi a danneggiamenti imprevisti.

Oltre alla dissoluzione del metallo, che può causare cricche o porosità deleterie per le proprietà meccaniche, la corrosione può causare danni anche da reazioni successive del metallo disciolto che va a formare composti insolubili che quindi si depositano in superficie, questo è il caso della comune ruggine. Questi prodotti risultano essere estremamente deboli e spesso comportano una significativa variazione di volume rispetto al solo metallo, di conseguenza in spazi ristretti possono causare notevoli stress.⁶

3.2 Corrosione atmosferica del ferro

Per quanto riguarda questo studio, il focus è incentrato sulla corrosione delle leghe ferrose esposte a quelle che sono le normali condizioni atmosferiche che i dischi freno subiscono in opera. Queste potrebbero non sembrare eccessivamente aggressive, ma nella realtà ci sono vari fattori che vanno ad unirsi per peggiorare l'effetto dannoso; in primo luogo si ha il grande range di temperature che si possono incontrare nei cicli stagionali o anche solo dal giorno alla notte, dopodiché spesso ci si trova ad operare in condizioni umide e soprattutto nella stagione invernale l'effetto dello spargimento di sale in funzione anti-ghiaccio può creare dei mix particolarmente efficaci nello stimolare le varie reazioni. Per ultimo ci possono essere delle interazioni con gli ingredienti delle pastiglie freno, che risultano molto difficili da analizzare data la loro eterogeneità.

Considerando il sistema pastiglia-disco si possono prendere in considerazione diversi meccanismi per cercare di spiegare la corrosione della ghisa. Si può pensare alla formazione di coppie galvaniche tra il ferro e gli elementi del materiale d'attrito, che porterebbero ad una significativa accelerazione della velocità di corrosione; in alternativa il contatto tra le due superfici potrebbe creare delle difficoltà nell'accesso di aria all'interno e quindi una stagnazione dei prodotti delle varie reazioni, che può quindi portare a corrosione per aerazione differenziale o interstiziale.

In ogni caso, è necessario comprendere come le varie reazioni portino alla formazione dei prodotti di corrosione e soprattutto se sia possibile prevedere quali verranno generati in quantità maggiori.⁶

3.2.1 Ossidi e idrossidi di ferro

I prodotti delle reazioni di corrosione umida del ferro sono molti e difficilmente distinguibili, le fasi principali possono essere amorfe oppure cristalline e si trattano generalmente di mix di idrossidi e ossidi.

Tra gli idrossidi si ha la lepidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$, la goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$, l'akaganeite $\beta\text{-FeO(OH)}$ (svilupata in presenza di cloro) e la feroxyhyte $\delta\text{-FeO(OH)}$; mentre gli ossidi principali che si formano sono la magnetite Fe_3O_4 , l'ematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e la maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁷

La formazione della ruggine viene solitamente descritta in maniera generica, in quanto risulta molto difficile spiegare tutte le reazioni che avvengono in questo processo; in generale si ha inizialmente la dissoluzione del ferro per opera dell'ossigeno unita alla reazione degli ioni metallici con l'acqua per generare vari idrossidi di ferro, tutto questo grazie alla presenza dell'elettrolita e dell'ossigeno disciolto in esso.

3.3 Stiction

Lo stiction (static friction) è un fenomeno che si manifesta nel momento in cui le pastiglie freno delle ruote posteriori rimangono adese al disco dopo un periodo di stazionamento del veicolo più o meno lungo e può causare difficoltà al momento della ripartenza con un distacco improvviso o addirittura la rottura di parte del materiale d'attrito, che rimane successivamente ancorato al disco causando gravi danni.

Si tratta di un problema presente da tempo nell'industria delle pastiglie freno, ma che sta diventando particolarmente attuale a causa dell'aumento di veicoli elettrici che sfruttano meno i freni tradizionali grazie alla cosiddetta frenata rigenerativa.

Nonostante si verifichi relativamente poco, è motivo di aspre lamentele da parte dei clienti, specialmente nei casi in cui il danno provocato al disco sia così esteso da doverne causare la sostituzione; in più si è notato come lo stiction avvenga più spesso in veicoli nuovi.⁹



Figura 8 Risultato di una prova di stiction effettuata su disco intero

ITT e più in generale l'intera industria studiano da tempo questo fenomeno, che però risulta particolarmente complesso da capire. In primo luogo, perché si manifesta in molti modi diversi, con tempi e condizioni variabili, inoltre, a parità di formulazione, solo poche pastiglie riscontrano problemi in opera.

Quello che emerge dalla letteratura a riguardo non è molto e spesso si trovano spiegazioni differenti se non contrastanti; tuttavia, la tesi più accreditata sembra essere quella secondo cui i prodotti di corrosione della ghisa grigia crescano nelle porosità presenti nella pastiglia, andando ad ancorarsi in maniera più o

meno forte. Sembra anche che il tipo di ruggine creata abbia un impatto particolarmente importante sull'adesione: nello specifico la magnetite è additata come responsabile maggiore di questo fenomeno.

Bisogna inoltre specificare come lo stiction si presenti nella quasi totalità dei casi su pastiglie di tipo NAO, mentre quelle low steel non risultano problematiche.

I parametri che possono avere influenza sullo stiction sono moltissimi e questa è la difficoltà principale nello studio del fenomeno. Considerando la pastiglia freno si capisce subito quanta variabilità questa possa portare, innanzitutto dal punto di vista della composizione, che può variare molto tra i lotti e le varie applicazioni, dopodiché dal punto di vista delle materie prime e del processo, si possono avere leggere differenze a causa di molti fattori. In aggiunta bisogna considerare le caratteristiche dei dischi, che possono essere anche molto diverse.¹⁰

Ad oggi il metodo più comune per valutare la tendenza allo stiction usato in ITT è quello di svolgere varie prove in camera climatica in cui si accoppiano le pastiglie oggetto di studio con dischi freno o parti di essi, alla fine del condizionamento si provvede a valutare la forza di distacco, che è il principale indice dello stiction. Tuttavia, queste prove restituiscono risultati molto variabili ed è difficile stabilire con certezza la tendenza allo stiction e quindi le possibili cause.

SEZIONE SPERIMENTALE

Nell'arco di questo lavoro sperimentale si sono utilizzate pastiglie freno di tipo NAO appartenenti ad un unico lotto di ricerca, questa scelta è stata guidata dal fatto di volersi concentrare unicamente sui parametri e configurazione della prova stessa, piuttosto che valutare lo stiction al variare della composizione, che aumenterebbe notevolmente il grado di complessità.



Figura 9 Pastiglia freno di tipo NAO

La scelta della superficie su cui far aderire la pastiglia è ricaduta su una piastra in ghisa grigia lamellare di dimensioni più che sufficienti per ospitare la pastiglia. Questo comporta diversi vantaggi rispetto ai dischi freni interi adottati solitamente nelle prove in camera climatica.

Quello principale è la dimensione ridotta e la facilità di manipolazione che ne deriva (1.5 kg della piastra rispetto ai quasi 10 dei dischi), aspetto da non sottovalutare per uno svolgimento della prova semplificato.

In secondo luogo, le piastre risultano essere decisamente più pratiche per lo svolgimento della prova di distacco, infatti vengono montate senza problemi nella macchina utilizzata, mentre nel caso dei dischi interi è necessario un taglio a valle delle operazioni, che aggiunge passaggi e fa aumentare il costo della prova.

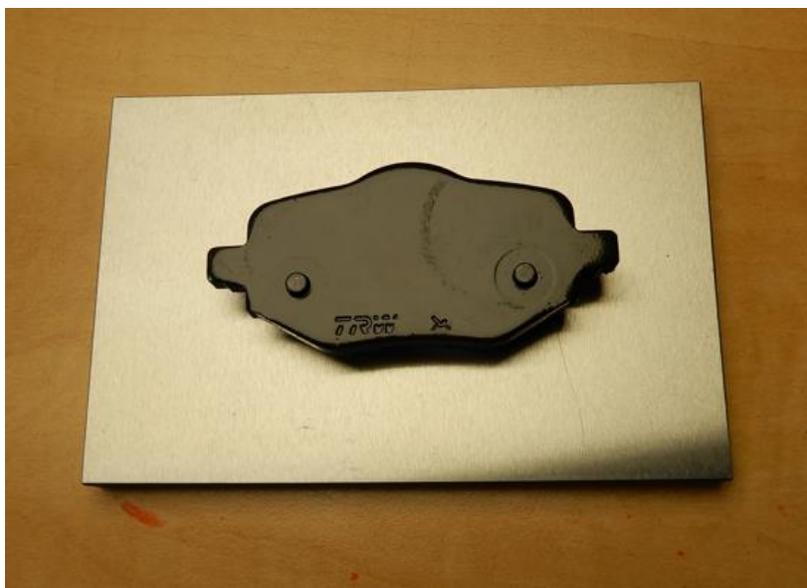


Figura 10 Materiali usati nella prova di distacco

Infine, la classe del materiale è lo stessa per i due componenti, il che garantisce lo stesso comportamento alla corrosione, questo se non si considerano dischi con modificazioni superficiali ovviamente, i quali tuttavia non sono oggetto di studio nel presente lavoro.

Tramite un'azienda esterna ("Motivex Lab" di Avigliana(To)) si è provveduto alla caratterizzazione pressoché completa delle piastre. Di seguito si riportano i risultati e i metodi tramite i quali sono stati ottenuti.

Capitolo 4 - Caratterizzazione piastre

4.1 Analisi elementare tramite spettroscopia atomica a scintilla

Questa è una tecnica spettroscopia di emissione tramite la quale è possibile andare a ricavare gli elementi che compongono il provino in esame e anche la loro quantità.

Per ottenere queste informazioni si procede a somministrare un'energia rilevante al campione tramite diversi metodi possibili (arco elettrico, scintilla, fiamma), come conseguenza si ha la vaporizzazione della materia e l'ottenimento di un plasma. Gli atomi eccitati emettono poi radiazione luminosa avente lunghezza d'onda caratteristica per l'elemento e intensità proporzionale alla sua quantità, si ottiene quindi uno spettro che viene analizzato e dal quale si ricavano gli elementi che compongono il campione.

Nel caso delle piastre di questo lavoro, i risultati sono riportati in figura, si ottiene la composizione tipica di una ghisa grigia, con un valore di $C_{eq} = 3.28\%$.

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)
2,7348	1,6224	0,7968	0,0360	0,0624	0,0702	0,0083	0,0303
Al (%)	Cu (%)	Co (%)	B (%)	Ti (%)	V (%)	Mg (%)	W (%)
0,0028	0,1204	0,0040	<0,0001	0,0230	0,0072	0,0005	<0,0001
Sn (%)	Nb (%)	Zr (%)	Ca (%)	Pb (%)	Ce (%)	Bi (%)	Sb (%)
0,0054	0,0044	0,0002	0,0005	0,0018	<0,0001	0,0071	0,0140
La (%)	Zn (%)	Fe (%)					
0,0002	0,0556	94,392					

Figura 11 Composizione chimica della ghisa grigia utilizzata

4.2 Durezza Brinell

Questo metodo di prova prevede l'applicazione di una forza sulla superficie del materiale in esame tramite un indentatore sferico con raggio 2.5mm e la misura del diametro dell'impronta lasciata

(metodo UNI ISO EN 6506-1:2015). Generalmente si effettuano 5 misure in punti diversi e si calcola il valore medio; per la piastra si è ricavata una durezza pari a 228 HBW.

4.3 Esame microscopico

Tramite analisi al microscopio metallografico si sono potuti analizzare il tipo e la distribuzione delle strutture grafite presenti nella ghisa e, in seguito ad attacco chimico, la microstruttura della matrice ferrosa.

Si è rilevata una distribuzione della grafite di tipo D, come si vede in figura.

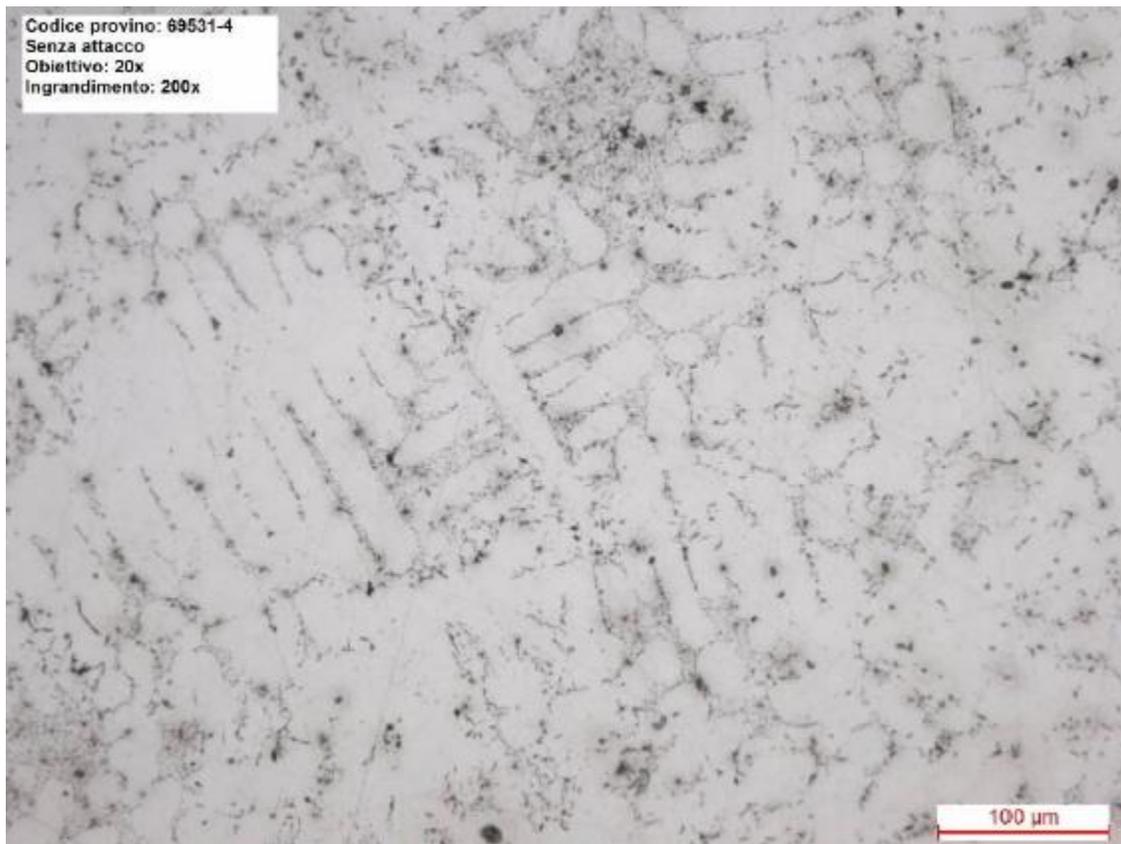


Figura 12 Micrografia della ghisa grigia utilizzata

La microstruttura rilevata in seguito ad attacco chimico invece risulta composta principalmente da grani omogenei di perlite e ferrite, con la presenza di Ledeburite trasformata.

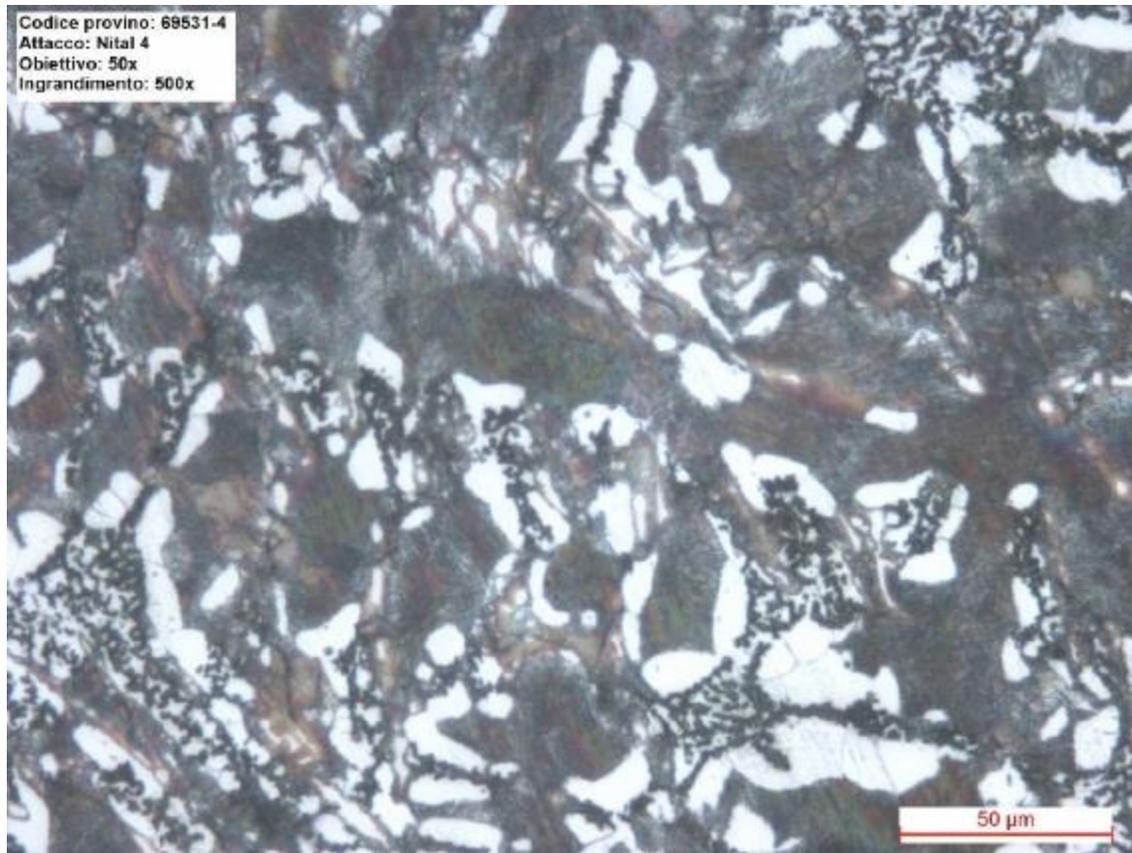


Figura 13 Fotografia della matrice a seguito di attacco chimico

4.4 Prove di trazione

Infine, si sono svolte delle classiche prove di trazione a temperatura ambiente su provini rettangolari di dimensioni 150x12.5x10.3 mm.

Le prove di trazione hanno fornito dei valori di resistenza massima di 265 MPa e allungamento percentuale di 1,5 %.

Capitolo 5 - Prova di distacco

Lo scopo di questa prova è rilevare la forza di adesione che si genera nel contatto prolungato tra pastiglia e piastra a causa della corrosione. Per realizzarla si è fatto uso di una camera climatica che permette l'instaurarsi di condizioni particolarmente aggressive dal punto di vista ambientale modificando i valori di temperatura ed umidità, in questo modo è anche possibile ridurre i tempi di prova. Dopodiché si è provveduto al distacco della pastiglia tramite una classica macchina per lo svolgimento di prove meccaniche sui materiali.

Prima di essere accoppiate con le piastre, le pastiglie subiscono un pretrattamento che consiste nell'immersione in una soluzione salina o in acqua pura per un determinato tempo, con lo scopo di favorire l'assorbimento di elettrolita nelle porosità del materiale d'attrito e accelerare la corrosione una volta posta a contatto, oltre che simulare le condizioni umide presenti sui veicoli.

Questo tipo di test viene utilizzato spesso in ITT per controllare la tendenza allo stiction di un certo lotto di pastiglie; tuttavia, ad oggi non si riescono ad ottenere risultati apprezzabili, in quanto la dispersione dei valori di distacco è molto elevata, motivo per cui si è interessati a sviluppare un metodo affidabile e ripetibile, che possa effettivamente prevedere il comportamento in uso delle pastiglie.

5.1 Materiali e metodi

5.1.1 C-clamp

Per applicare la forza desiderata sulla pastiglia a contatto con la piastra si sono utilizzati dei componenti chiamati c-clamp in uso nel reparto delle camere climatiche ITT.

Come suggerisce il nome questo sistema è composto da un blocco di acciaio INOX a forma di "C" nella cui parte superiore è presente una vite filettata passante collegata ad alcuni spessori cilindrici.

Nella parte inferiore viene appoggiato il sistema piastra-pastiglia, dopodiché si posizionano alcuni spessori metallici sulla pastiglia, anche per garantire una pressione quanto più uniforme, e si procede a stringere la vite per mezzo di una chiave dinamometrica che permette di misurare la forza di chiusura.

L'intero sistema viene poi posto all'interno della camera climatica per la prova.



Figura 14 C-clamp utilizzata nel setup sperimentale

5.1.2 Camera climatica

Una camera climatica è uno strumento di laboratorio avente lo scopo di ricreare le condizioni ambientali che i componenti affronteranno una volta in opera per verificarne il comportamento, con la possibilità di generare anche condizioni più aggressive per velocizzare il test. Questo si ottiene agendo principalmente su due parametri: temperatura ed umidità relativa.

Vista la naturale propensione alla corrosione dei freni a disco le prove climatiche sono tra le più richieste dai formulatori e project manager dell'azienda; per questo motivo ITT possiede diversi strumenti per effettuarle, nello specifico si dispone di due nebbie saline e tre camere climatiche.

Per lo svolgimento di questo lavoro si è utilizzata una camera climatica “Weiss WK3”, questa macchina può muoversi in un range di temperatura tra i -12 ed i 97°C, mentre l'umidità relativa può essere regolata tra 0 e circa 100%. Inoltre, possiede una camera di lavoro molto spaziosa, quindi è possibile testare molti componenti contemporaneamente.



Figura 15 Camera climatica “Weiss WK3” [11]

5.1.3 Dinamometro

Per la realizzazione di questa prova si è impiegato un dinamometro “Metrocom”, una classica macchina per lo svolgimento di test di trazione, flessione e compressione sui materiali.

La piastra con la pastiglia adesiva viene posta in un portacampione di dimensioni variabili e fissata tramite viti, dopodiché si provvede a far scendere la traversa della macchina con una velocità di 10mm/min dopo averla avvicinata manualmente.

Questa applica uno sforzo di taglio andando a spingere sulla cosiddetta “aletta” del supporto metallico. La prova restituisce la forza in Newton necessaria per il distacco ed il grafico relativo allo spostamento.



Figura 16 Dettaglio del portacampione per il distacco

La soglia di rilevazione dello strumento è 30 N, quindi se la pastiglia si stacca dal supporto senza che una forza venga rilevata la prova si considera fallita (niente adesione).

Subito dopo il distacco si provvede a fotografare la superficie di piastra e pastiglia.

5.1.4 Programmazione prove

Per quanto riguarda lo stiction in camera climatica il lavoro è stato suddiviso in due serie di prove (RUN 1 e RUN 2), svolte nell'arco di una settimana ciascuna.

Nella prima parte si è voluto valutare l'effetto dei due parametri relativi alla camera climatica (temperatura e umidità), della forza premente sulla pastiglia simulante l'applicazione del freno di stazionamento e del pretrattamento subito dalle pastiglie, in modo da effettuare una raccolta dei dati con un simil-DOE (Design Of Experiment).



Figura 17 Sistemi c-clamp inseriti in camera climatica

I valori di temperatura considerati sono 25° C e 50° C, mentre l'umidità è stata fatta variare tra lo 0% ed il 90%.

La forza premente sulla pastiglia (clamping) è stata ottenuta chiudendo la vite della c-clamp con una coppia di 40 Nm, misurata tramite apposita chiave dinamometrica, alla quale corrisponde una pressione di 40 bar.

Il pretrattamento consiste nell'immersione per 2h delle pastiglie in due diverse bagni, uno di acqua pura (gruppo A) e uno di soluzione 5% di NaCl (gruppo B).

Per quanto riguarda la durata della prova invece, è rimasta costante a 16 ore per quanto riguarda la parte di camera climatica, aggiungendo le 2 ore di pretrattamento e 2 ore di riposo dopo estrazione, in modo da lasciar asciugare il sistema e consolidare i prodotti di corrosione.

Per avere un numero maggiore di dati si sono utilizzate due pastiglie per ciascuna condizione di clamping (0 e 40 bar), per entrambe le soluzioni di pretrattamento, portando a 8 il numero di sistemi piastra-pastiglia inseriti in camera climatica per ogni combinazione di T e H%.

Tabella 1 Programmazione prove run 1

Giorno	T [°C]	H [%]	Clamping [bar]	Numero di pastiglie
1	25	0	0,40	8
2	25	90	0,40	8
3	50	0	0,40	8
4	50	90	0,40	8

In coda a questa serie di prove, potendo disporre della camera climatica durante il fine settimana, si è deciso di effettuare delle prove a maggior durata di 64 e 88 ore. Per queste prove si è ridotto il numero di parametri variabili sulla base dei primi risultati ottenuti, mantenendo una temperatura costante di 50°C, assenza di clamping e pretrattamento unico con soluzione salina al 5%, mentre sono stati creati due gruppi per valutare l'effetto di un valore di umidità differente (0% e 90%), entrambi con 2 ripetizioni ciascuno.

In seguito, si è provveduto a pianificare una seconda serie di prove (RUN 2), mantenendo i parametri costanti (50°C, 90% umidità, no clamping e pretrattamento 5% NaCl) e concentrandosi sulla valutazione temporale della crescita della corrosione; inoltre sono stati inseriti nella camera climatica dei provini appositamente preparati andando a campionare parti di pastiglia e piastra e accoppiandoli, da usare per una caratterizzazione più facile ed immediata dei prodotti di corrosione, la quale verrà discussa nel capitolo successivo.

Quindi si sono preparati 8 sistemi piastra-pastiglia e inseriti contemporaneamente in camera climatica, dopodiché a partire dai 3 giorni di prova fino ai 7 si è provveduto ad eseguire i distacchi, in modo da osservare l'evoluzione nel tempo del sistema considerato.

5.2 Risultati e discussione

5.2.1 Run 1

In questo paragrafo vengono esposti i dati relativi alle forze di distacco osservate nei campioni della prima settimana di prove.

Risulta evidente come le prove effettuate ad una temperatura di 25°C non siano sufficienti per causare un'adesione rilevante ai fini di questo studio, per entrambi i valori di umidità, nonostante le pastiglie risultassero attaccate alle piastre una volta estratte dalla camera climatica a fine prova. Di conseguenza questo non permette di trarre alcuna considerazione riguardo ai parametri di prova variati.

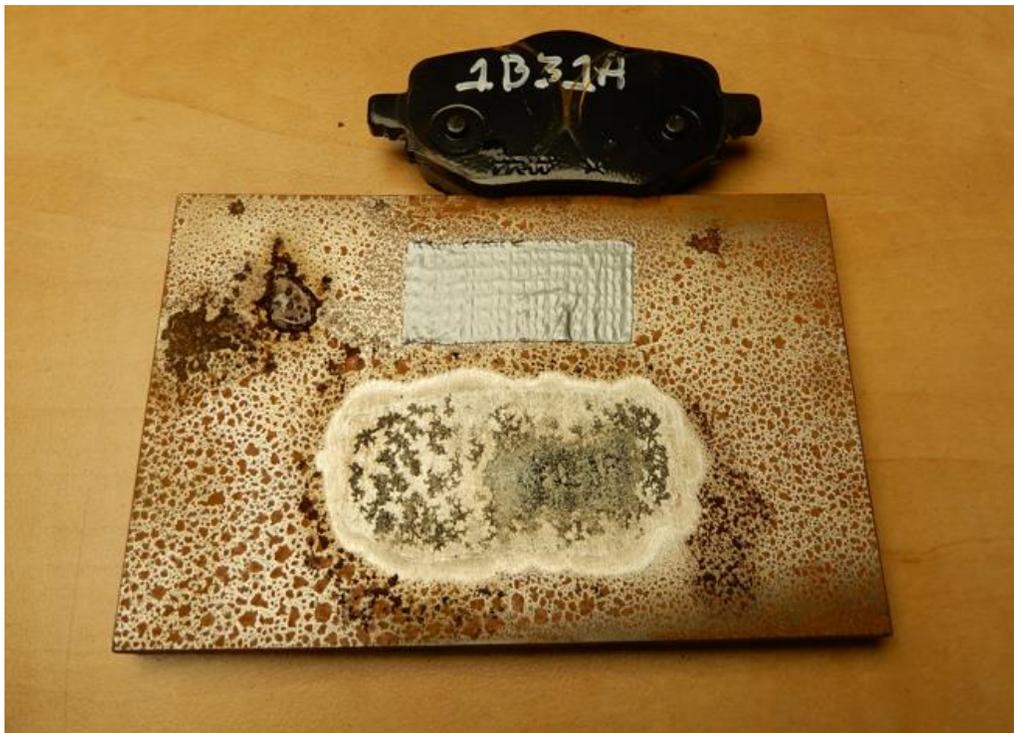


Figura 18 Esempio di risultato di prova di distacco

Le prove dei giorni 3 e 4 invece, ovvero quelle con la temperatura della camera impostata a 50°C, hanno fornito risultati migliori rispetto ai primi due giorni: si può notare come il pretrattamento effettuato con la soluzione di NaCl sembri portare ad un'adesione maggiore e meno sensibile alla dispersione dei risultati, benché solo in parte, inoltre ad una prima osservazione si nota come l'effetto della forza di clamping non sia ben chiaro, anche se l'assenza della suddetta potrebbe portare ad adesioni maggiori.

Tabella 2 Risultati run 1

RUN 1		DISTACCO [N]	
GIORNO	CLAMPING [Mpa]	GRUPPO A	GRUPPO B
1	0	0	0
		0	0
	4	0	0
		0	0
2	0	0	0
		0	32
	4	0	0
		0	0
3	0	0	363
		0	92
	4	0	0
		208	53
4	0	0	0
		0	107
	4	0	131
		127	0

Tuttavia, tutti i valori ricavati in questa prima parte sperimentale sono lontani da quelli che solitamente vengono presi come riferimento dall'azienda per caratterizzare la tendenza allo stiction di una data pastiglia.

Si riportano inoltre i valori dei distacchi ottenuti dalle prove svolte nell'arco del fine settimana in coda a quelle descritte prima, con tempi di stazionamento in camera climatica superiori.

Tabella 3 Risultati prove fine settimana

PARAMETRI CAMERA CLIMATICA	TEMPO DI PROVA [H]	DISTACCO [N]
50°C, 0% H	64	254
		416
	88	387
		377
50°C, 90% H	64	1676
		1756
	88	2634
		2015

Grazie all'allungamento dei tempi di prova è stato possibile ottenere distacchi maggiori e più stabili tra le diverse ripetizioni, andando a compensare la variabilità intrinseca della corrosione.

Si nota come, a parità di tempo e temperatura, il valore di umidità impostato abbia una grande importanza sul risultato raggiunto, cosa che era stata intuita dalle prove precedenti, ma non era abbastanza evidente. Infatti, le piastre poste ad un valore di umidità pressoché nullo sembrano attestarsi presso un certo range di distacchi, con poca differenza tra le 64 e le 88 ore, mentre nel caso di umidità al 90% i valori raggiunti sono molto elevati e si osserva un'ulteriore crescita tra i due step temporali. Questo risulta evidente nel momento in cui si presentano questi dati in un grafico, comprendente anche i valori ottenuti con le stesse condizioni nelle 16h di prova

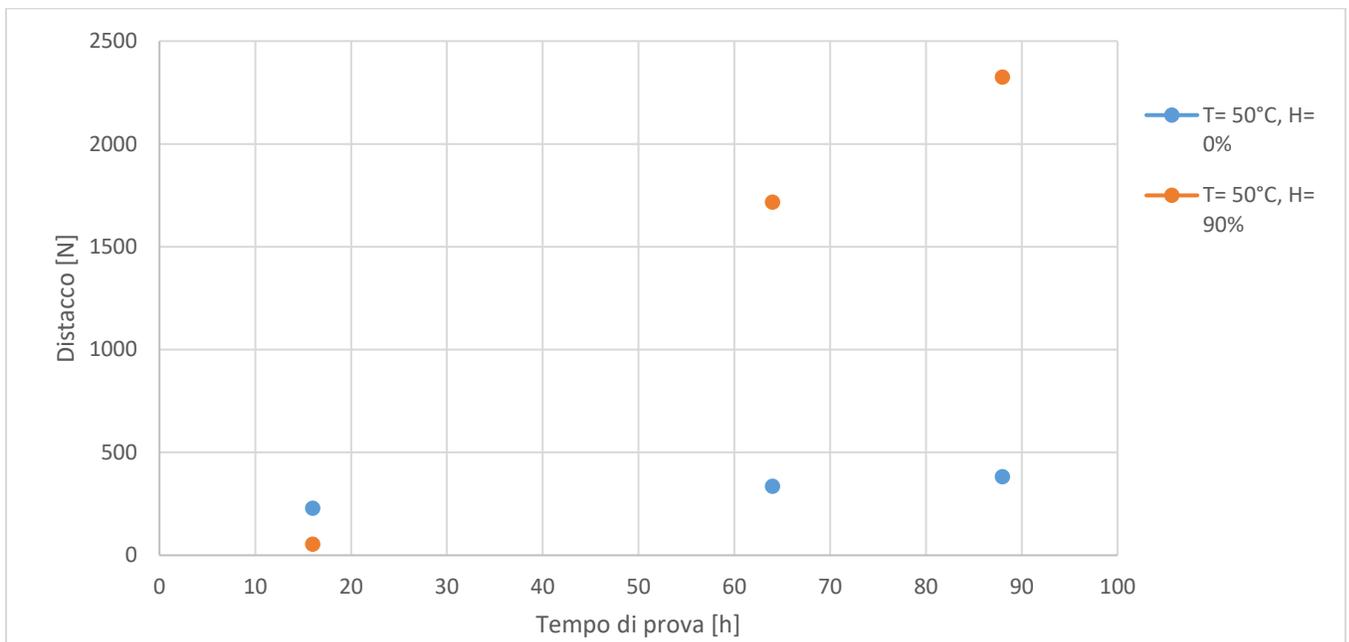


Figura 19 Andamento valori di distacco nel tempo

5.2.2 Run 2

In questo paragrafo vengono presentati i risultati della seconda parte di prove di distacco, nella quale è stata presa in esame l'evoluzione temporale del comportamento corrosivo. A causa dello spazio limitato in camera climatica si è deciso di procedere effettuando delle ripetizioni nei campioni solamente per i giorni più avanzati, mentre per i giorni 3 e 4 (che erano già stati effettuati nelle prove del fine settimana) si è tenuto un solo campione.

Tabella 4 Risultati run 2

GIORNO	DISTACCO [N]
3	1645
4	2159
5	899
	1173
6	2804
	2354
	964
7	267
	896

Come si evince dai dati, queste prove sono state fortemente influenzate dalla variabilità intrinseca del fenomeno, per cui hanno restituito valori di distacco molto diversi tra loro, alcuni dei quali sono da escludere completamente dalle considerazioni, in quanto frutto di un errato posizionamento della pastiglia sulla piastra, causato probabilmente dallo scorrimento delle prime grazie alle vibrazioni della camera climatica, un fenomeno ben evidente dalle foto scattate subito dopo il distacco.



Figura 20 Pastiglia spostata rispetto alla posizione originale

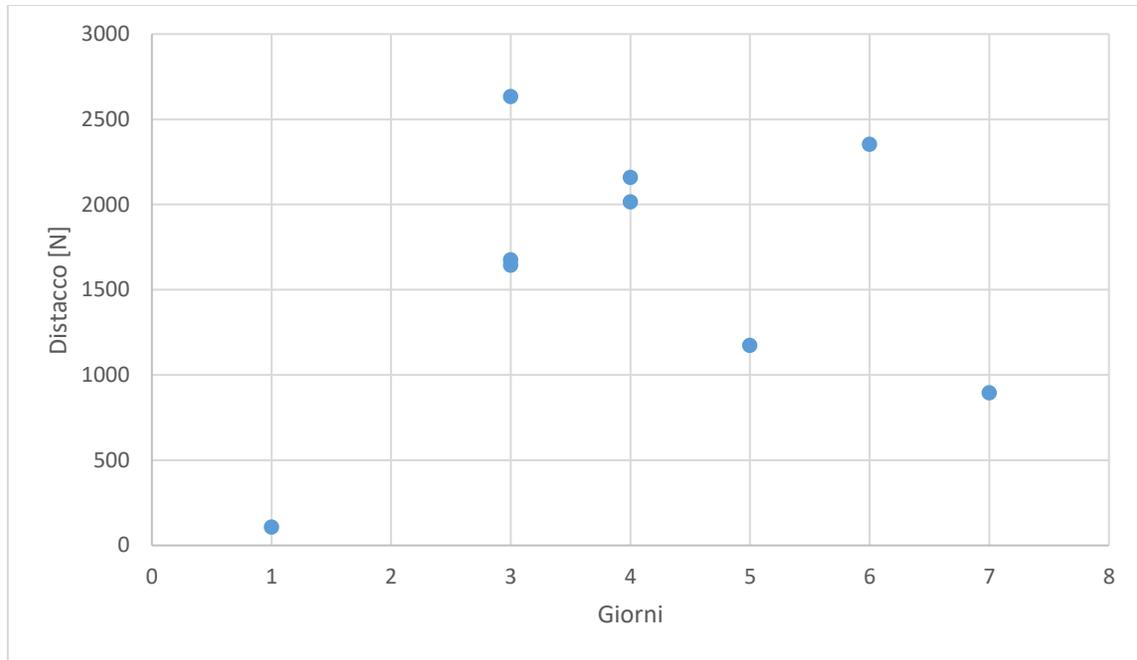


Figura 21 Andamento dei valori di distacco nel tempo

In ogni caso, è stato possibile osservare l'andamento delle forze di distacco all'aumentare dei giorni trascorsi dai campioni in camera climatica, potendo sviluppare le prime considerazioni in merito.

Capitolo 6 - Caratterizzazione prodotti

Analizzando la letteratura in merito ai fenomeni di stiction e più in generale di corrosione, si nota come il tipo di ruggine generata abbia un'influenza molto elevata sulle caratteristiche meccaniche che ne derivano; nello specifico sembra che la produzione di ossidi come la magnetite rispetto agli idrossidi favorisca un'adesione di gran lunga maggiore e quindi più dannosa verso le pastiglie freno.

Purtroppo, il risultato di ogni fenomeno di corrosione è un mix complesso ed eterogeneo di prodotti, sia per quanto riguarda la composizione chimica, sia negli aspetti più macroscopici, come la distribuzione e lo spessore dello strato.

Con queste premesse in mente, in questa parte di studio si è cercato di caratterizzare la corrosione generata nelle prove in camera climatica nella maniera più approfondita possibile e provando a correlare i risultati delle analisi con quelli delle forze di distacco discussi nel capitolo precedenti, in modo da indagare più a fondo le cause e le caratteristiche dello stiction.

Per fare ciò ci si è affidati a varie tecniche analitiche presenti nei laboratori dell'ITT e in quelli del Politecnico di Torino, oltre a percorrere un nuovo approccio utilizzando tecniche di analisi d'immagine.

6.1 Materiali

Le analisi descritte nei paragrafi successivi sono state effettuate principalmente sui sistemi piastra-pastiglia corrosi durante le prove di distacco, ma per quanto riguarda alcune tipologie di caratterizzazione le dimensioni delle piastre sono risultate troppo elevate rispetto a quelle degli strumenti impiegati. Per questo motivo sono stati preparati diversi campioni alternativi ad hoc per queste misure, in particolare per SEM e XRD.

Questi campioni sono stati ricavati dalle piastre non corrose tramite trapano a colonna e fresa per metalli e sono di dimensione circolare con diametro 40mm; successivamente sono stati inseriti in camera climatica in contemporanea alla seconda serie di prove di distacco.

Alcuni di questi campioni sono stati accoppiati alle pastiglie, mentre altri sono stati lasciati senza, in modo da poter valutare eventuali differenze date dall'interazione con il materiale d'attrito; a fine prova sono stati staccati in modo da studiarne la superficie corrosa, tranne due di essi, che sono stati inglobati assieme al materiale d'attrito in resina conduttiva e successivamente lappati in modo da esporre l'interfaccia corrosa e poterla osservare al microscopio elettronico.



Figura 22 Campioni ricavati dalle piastre a seguito della prova

6.2 Analisi d'immagine

Per analisi d'immagine si intende un insieme di tecniche che hanno lo scopo di quantificare o descrivere determinate caratteristiche di interesse a partire da immagini, principalmente tramite l'uso di speciali software dedicati, i quali sfruttano diversi algoritmi per analizzare le immagini digitali. Il grande vantaggio di queste tecniche è la trasformazione di osservazioni soggettive in dati oggettivi e analizzabili, previa la definizione di certi parametri.

Dalle fotografie scattate a seguito del distacco delle pastiglie dalle piastre è possibile riconoscere una ben determinata evoluzione dei prodotti di corrosione, sia per quanto riguarda la loro distribuzione sulla superficie, sia il loro colore. Nello specifico si osserva come le piastre che hanno fornito valori di distacco maggiori presentino dei prodotti di corrosione di colore rosso scuro, nei casi peggiori anche aree di colore nere, presumibilmente associate con la formazione di ossidi di ferro. Sfortunatamente il carattere instabile della ruggine comporta un'evoluzione chimica a contatto con l'atmosfera a seguito del distacco e queste aree cambiano ulteriormente colorazione, rimanendo però distinte dalle altre. Si è quindi deciso di calcolare la percentuale di impronta della piastra occupata da questi prodotti di corrosione, in modo da indagare una possibile correlazione con il valore di forza necessario per il distacco, di seguito si descrive il processo operativo impiegato.

6.2.1 Metodo operativo

Per prima cosa si è reso necessario scegliere su quali campioni svolgere l'analisi, in quanto l'elevato numero di prove effettuate avrebbe comportato un eccessivo dispendio di tempo. Di conseguenza si sono scelte solo alcune piastre della prima settimana di prove, che avevano restituito scarsi risultati in termini di distacco, e ci si è concentrati sulle prove a lunga durata del fine settimana e della seconda run di prove.

Una volta selezionate le pastiglie, si è provveduto a scattare una serie di immagini tramite microscopio ottico a basso ingrandimento (6.3x) dell'impronta lasciata dalla piastra sulla pastiglia, dopodiché tramite un software open source (Autostitch) le immagini parziali sono state unite a formarne una unica; questo è stato reso necessario dal fatto che anche al minimo ingrandimento possibile l'impronta non sarebbe rientrata nell'inquadratura e utilizzando una macchina fotografica il risultato sarebbe stato troppo variabile per gli step successivi di analisi. Con lo stesso metodo e ingrandimento è stata ottenuta un'immagine della pastiglia di riferimento usata in questo studio.



Figura 23 Risultato dell'unione di fotografie a basso ingrandimento dell'impronta di pastiglia

Per tutte le modifiche successive si è utilizzato un altro software open source comunemente usato nei lavori di analisi d'immagine, ImageJ. Come prima cosa si è ottenuto ed esportato il contorno della pastiglia freno, in modo da poterlo utilizzare come una sorta di dima sovrapponendolo alle immagini delle impronte ed avere un'area univoca su cui svolgere tutte le operazioni.

Il passo successivo è stato quello di modificare alcuni parametri dell'immagine in modo da portare in evidenza i prodotti di corrosione di cui si voleva calcolare la superficie occupata, per fare ciò si è lavorato sui parametri HSB (tonalità, saturazione e luminosità), andando ad agire per tentativi, finché non si è raggiunto un risultato soddisfacente.

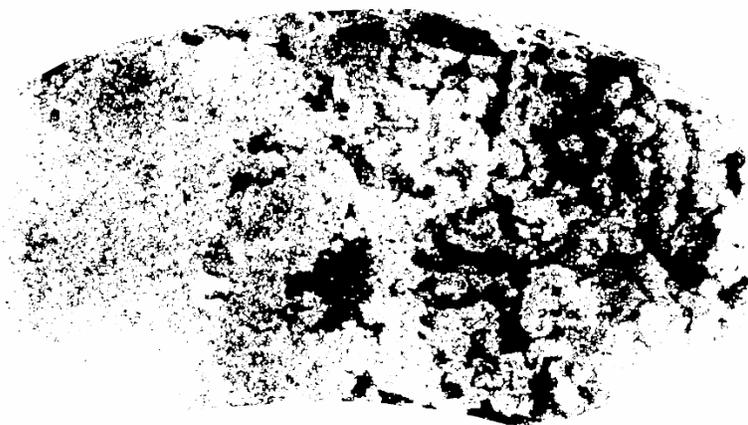


Figura 24 Esempio di risultato analisi d'immagine, le zone nere rappresentano le aree ricoperte dalla ruggine

L'ultimo step è quello di convertire l'immagine ottenuta in una binaria in bianco e nero nella quale rimangano in evidenza solamente gli elementi da calcolare; il risultato finale viene restituito dal programma come area in pixel, che viene poi rapportata al valore nominale della superficie della pastiglia.

6.2.2 Risultati

In tabella si presentano i risultati relativi alla percentuale di area coperta da ruggine delle piastre esaminate. I campioni esaminati sono stati ordinati per valori di distacco crescenti e appartengono a prove diverse, quindi con parametri e trattamenti diversi, le piastre sono state identificate da un codice creato ad hoc per facilitarne il riconoscimento e che indica il giorno e le condizioni subite.

Tabella 5 Risultati aree calcolate

Piastra	Giorno	Distacco [N]	% area ruggine
1A41A	1	0	26.33%
1B20A	1	0	41.67%
1B41B	1	0	42.69%
1B31B	1	53	57.33%
1B30B	1	92	60.88%
1B40B	1	107	58.37%
1A41B	1	127	61.09%
1B41A	1	131	54.27%
1A31B	1	208	58.93%
1BW0A	3	254	62.35%
1BW0D	4	377	60.54%

1BW0B	4	387	59.99%
1BW0C	3	416	59.57%
2B70B	7	896	64.38%
2B50B	5	1173	68.22%
2B30A	3	1645	69.60%
1BW1A	3	1676	62.21%
1BW1D	4	2015	75.41%
2B40A	4	2159	72.06%
2B60B	6	2354	81.19%
1BW1B	3	2634	65.39%

Come si osserva anche visivamente, a valori di distacco bassi o nulli corrisponde un'area ricoperta piuttosto bassa, dall'aspetto puntiforme e poco sviluppata, che non riesce a fornire un adeguato comportamento meccanico.

Spostandosi verso valori più significativi invece, l'area percentuale cresce, attestandosi sul 50-60% circa del totale. Ad occhio si osservano zone più uniformi, che formano uno strato vero e proprio che al momento del distacco va a dividersi rimanendo adeso anche alla pastiglia. Da questo comportamento si può immaginare che il cedimento avvenga proprio in questo strato, piuttosto che all'interfaccia tra i materiali, per cui si può assumere che il valore di distacco si riferisca alla coesione interna dei prodotti di corrosione e non all'adesione con la ghisa o il materiale d'attrito.

Una prima considerazione che può essere tratta da questa analisi è come il tempo sia un aspetto necessario per le trasformazioni che portano alla formazione di questo strato ben adeso ad entrambe le superfici a contatto, cosa che non avviene molto nelle prove di 16 ore.

Inoltre, la percentuale di area ricoperta sembra confermare l'osservazione effettuata dai distacchi riguardo le condizioni impostate in camera climatica ed il pretrattamento, ovvero temperatura e umidità elevate unite all'immersione delle pastiglie in soluzione di NaCl 5% risultano in una crescita maggiore dei prodotti di corrosione e di conseguenza un'adesione più elevata.

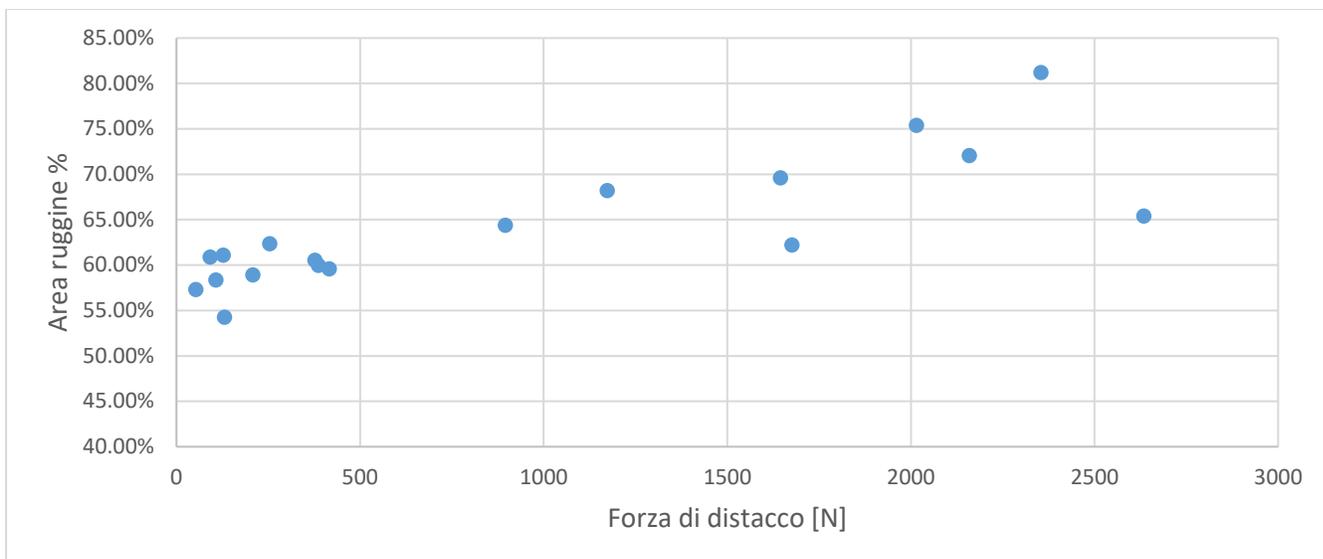


Figura 25 Andamento area ricoperta da ruggine con la forza di distacco

Riportando questi dati in un grafico a dispersione è possibile osservare l'andamento dell'area rispetto al valore di distacco, da cui risulta la crescita già descritta, al netto dei possibili outlier.

Se invece si vanno a considerare solamente le piastre a parità di condizioni impostate, è possibile ricavare un andamento temporale dell'area percentuale occupata dalla ruggine. In questo caso si considerano tutte le prove effettuate con pretrattamento in soluzione salina, temperatura 50°C, umidità 95% e nessuna forza premente applicata.

Tabella 6 Risultati area ruggine a parità di condizioni

Piastra	Giorni	Distacco	% area ruggine
1B40B	1	107	58.37%
2B30A	3	1645	69.60%
1BW1A	3	1676	62.21%
1BW1B	3	2634	65.39%
1BW1D	4	2015	75.41%
2B40A	4	2159	72.06%
2B50B	5	1173	68.22%
2B60B	6	2354	81.19%
2B70B	7	896	64.38%

Andando nuovamente a graficare questi dati si evince l'evoluzione temporale, che vede l'area ricoperta crescere stabilmente, ad eccezione dei giorni 5 e 7, che però risultano essere anomali anche riguardo ai

valori di distacco. Si osserva inoltre come nei giorni in cui si sono effettuate delle ripetizioni dei campioni, la dispersione sia piuttosto contenuta.

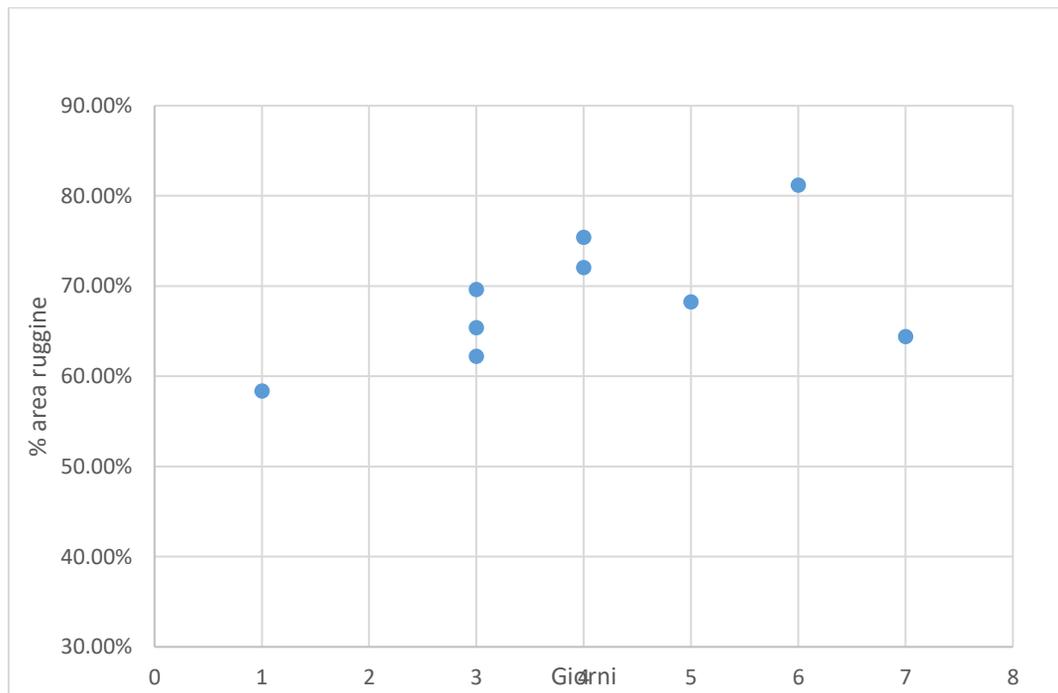


Figura 26 Andamento area ruggine nel tempo a parità di condizioni

6.3 Morfologia superficiale

Per meglio caratterizzare i prodotti di corrosione generati nelle prove in camera climatica si è deciso di procedere con un'analisi della morfologia superficiale effettuata sull'impronta lasciata dalla pastiglia sulla piastra in ghisa; a tal proposito si è utilizzato un profilometro ottico Nanovea 3D PS50 presente nel laboratorio ITT.



Figura 27 Profilometro ottico Nanovea 3D PS50

In questa tecnica senza contatto si utilizza un'emissione luminosa che interagisce con la superficie del campione e viene successivamente analizzata per recuperare le informazioni morfologiche desiderate, principalmente si va ad analizzare la variazione di altezza della superficie, lungo un profilo o in un'area.

La scelta di questa tecnica è stata dettata dalla sua rapidità, facilità di uso e assenza di sonde a contatto che potessero danneggiare o alterare i prodotti di corrosione, che risultano essere molto suscettibili a sollecitazioni meccaniche.

Tramite questo strumento è possibile ottenere sia profili 2D della superficie, sia aree 3D, in questo lavoro si è deciso di studiare 3 profili lunghi 10mm ottenuti scansionando la piastra in tre zone precise (alle due estremità e al centro) e un'area centrale di dimensioni 5x5mm per ogni piastra.

In seguito alla misura si è provveduto ad analizzare i dati tramite un software dedicato, che ne permette la correzione e l'estrapolazione dei parametri caratteristici secondo le normative vigenti in materia.

6.3.1 Risultati

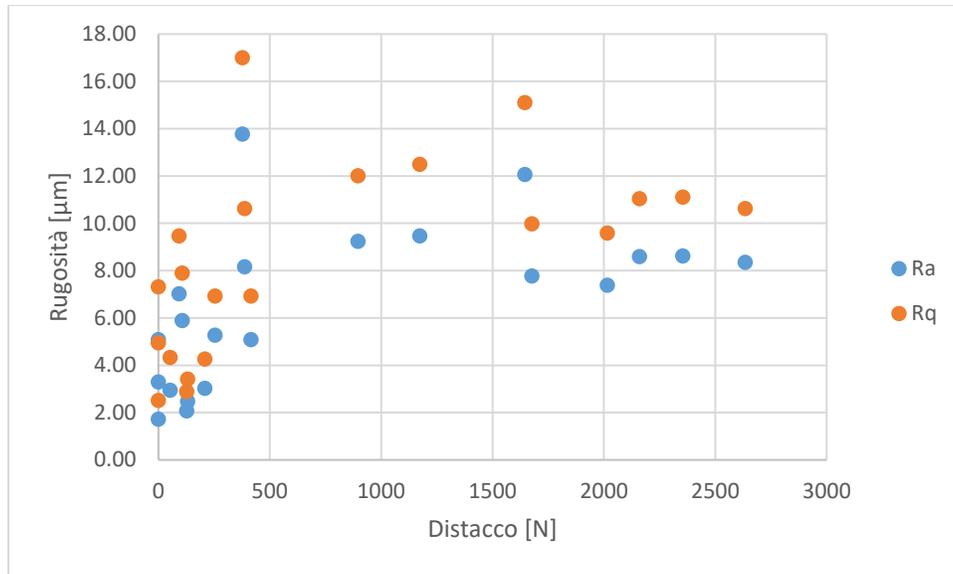
Tra i vari parametri ricavabili dall'analisi morfologica superficiale secondo la norma ISO 4287 si è deciso di sceglierne 2 per quanto riguarda le aree e 3 per i profili.

Partendo dai profili, avendone misurati tre per ogni piastra si è deciso di calcolare la media delle misurazioni con annessa deviazione standard, i risultati vengono presentati in tabella, come per l'analisi di immagine, i dati sono stati ordinati per i valori di distacco in ordine crescente.

Tabella 7 Risultati rugosità profili

Piastra	Distacco [N]	Ra [μm]	Dev. St Ra	Rq [μm]	Dev. St Rq	Rt [μm]	Dev. St Rt
1A41A	0	3.29	1.42	4.94	2.33	62.97	16.21
1B20A	0	5.08	0.69	7.32	1.08	83.27	39.89
1B41B	0	1.72	0.63	2.51	0.96	38.13	7.88
1B31B	53	2.94	1.35	4.33	2.22	74.57	21.51
1B30B	92	7.02	1.92	9.47	2.17	72.00	14.27
1B40B	107	5.89	1.05	7.90	1.13	71.90	50.28
1A41B	127	2.07	0.47	2.89	0.60	32.73	14.82
1B41A	131	2.48	1.28	3.42	1.74	44.40	28.93
1A31B	208	3.02	0.79	4.26	0.88	53.67	11.71
1BW0A	254	5.27	0.85	6.92	0.89	68.70	8.89
1BW0D	377	13.77	4.83	17.00	5.60	113.55	15.45
1BW0B	387	8.17	0.63	10.62	0.98	80.37	1.38
1BW0C	416	5.09	0.62	6.93	0.66	69.37	21.45
2B70B	896	9.24	1.91	12.01	2.78	100.33	3.04
2B50B	1173	9.47	0.00	12.50	0.10	95.25	7.43
2B30A	1645	12.06	2.49	15.10	2.90	106.30	37.59
1BW1A	1676	7.77	0.88	9.98	0.89	92.47	16.09
1BW1D	2015	7.38	2.36	9.59	2.73	55.97	19.51
2B40A	2159	8.59	1.86	11.04	1.98	107.00	6.75
2B60B	2354	8.62	2.99	11.11	3.70	101.85	26.15
1BW1B	2634	8.35	2.39	10.63	2.69	83.17	11.09

Il parametro Ra esprime la media aritmetica della coordinata Z in un certo intervallo di misurazione, dove Z rappresenta l'altezza del profilo, che può essere misurata a partire da una linea mediana, oppure dal punto più alto o più basso, in tutte queste misurazioni i dati sono espressi partendo dal punto minimo. Il parametro Rq invece, esprime lo scarto quadratico medio della suddetta coordinata, mentre Rt corrisponde alla somma del picco più alto e della valle più profonda sulla lunghezza di misura.



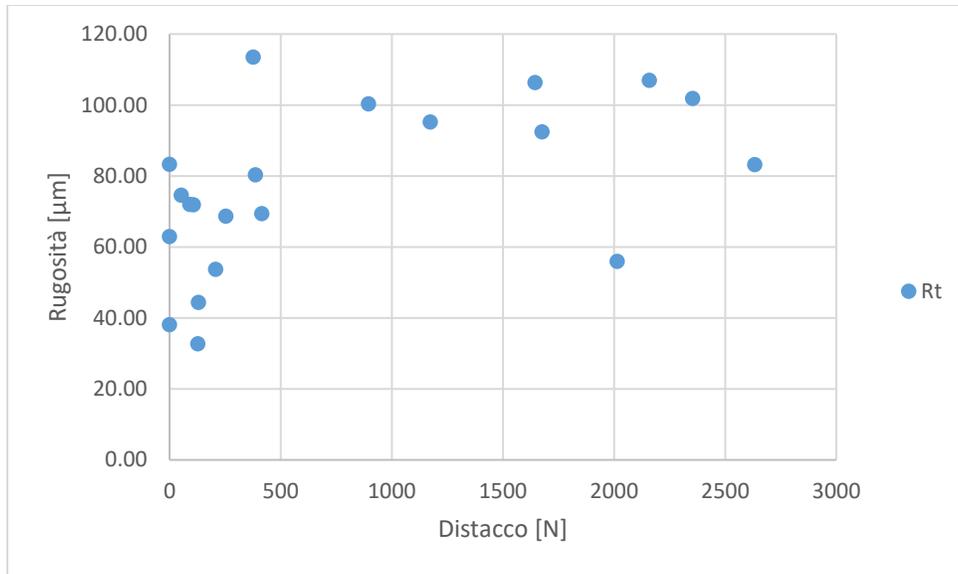


Figura 29 Andamento di Rt in funzione della forza di distacco

Passando invece alle aree, i due parametri scelti sono Sa ed Sq, aventi lo stesso significato fisico dei corrispettivi per i profili, ma riferiti all'area di misura, come definiti dalla norma ISO 25178.

Tabella 8 Risultati rugosità aree

Piastra	Distacco [N]	Sa [μm]	Sq [μm]
1A41A	0	2.66	3.9
1B20A	0	9.5	13.9
1B41B	0	2.23	3.08
1B31B	53	2.95	4.41
1B30B	92	7.49	10.6
1B40B	107	11.7	15.4
1A41B	127	3.72	5.88
1B41A	131	4.48	6.79
1A31B	208	3.64	5.93
1BW0A	254	8.14	13
1BW0D	377	9.67	15.2
1BW0B	387	6.08	10.8
1BW0C	416	19.7	24.2
2B70B	896	23.2	28.3
2B50B	1173	26.7	33.8
2B30A	1645	24.7	30.6
1BW1A	1676	11.4	15.5
1BW1D	2015	12.2	16.9
2B40A	2159	18.6	22
2B60B	2354	14.6	18.6

1BW1B	2634	16.7	21.2
-------	------	------	------

In questo caso si ottiene un valore unico per ogni misurazione per cui non è possibile fare valutazioni sulla consistenza dei dati come nel caso dei profili.

Osservando l'andamento della rugosità si nota un'iniziale andamento in crescita che però poi diminuisce per i valori maggiori di distacco; questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che le piastre con i distacchi maggiori esibiscono degli strati ben compatti ed estesi di ruggine, quindi se l'area analizzata coincide con queste "placche" si ha una superficie più omogenea, mentre in quelle meno corrose il fascio luminoso incrocia aree eterogenee, dove si hanno quindi salti di altezza maggiori.

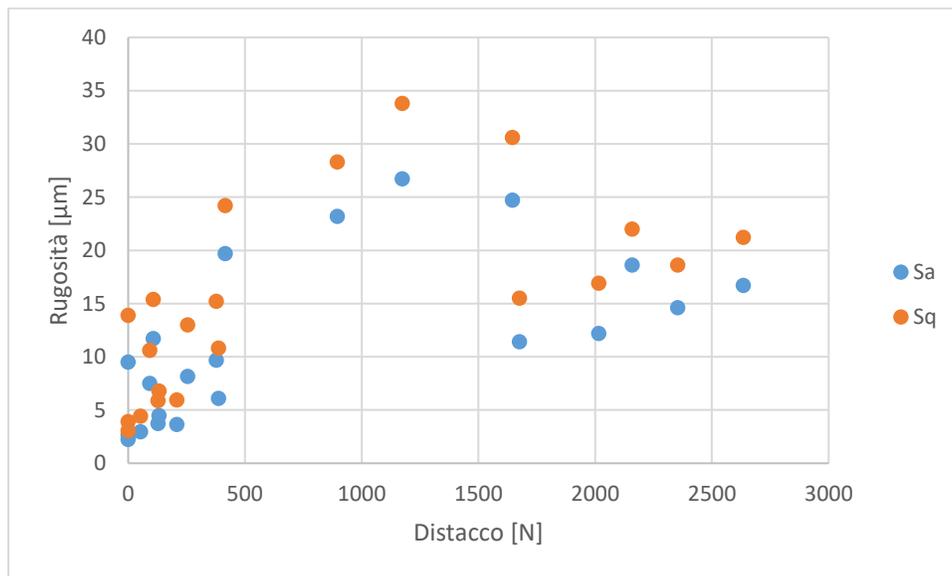


Figura 30 Andamento Sa e Sq in funzione della forza di distacco

6.4 Cristallografia a raggi X

Questa tecnica risulta essere tra le più usate nel campo della scienza dei materiali per quanto riguarda lo studio dei solidi cristallini e l'identificazione delle fasi presenti, si basa sull'interazione tra un fascio a raggi X e il campione di interesse e la successiva analisi dell'intensità della radiazione diffusa in funzione dell'angolo 2θ , ovvero l'angolo identificato tra la direzione di ingresso del fascio e quella di uscita.

Nel laboratorio ITT è presente un diffrattometro Bruker 2D Phaser, comunemente usato per l'analisi di controllo delle materie prime; quest'ultime risultano particolarmente facili da analizzare tramite questa tecnica in quanto sotto forma di polvere.

Per quanto riguarda questo studio invece, si è deciso di provare ad effettuare questa analisi sulle piastre corrose, in presenza e assenza della pastiglia accoppiata, in modo da verificare la possibilità di distinguere i diversi prodotti di corrosione formati e osservare differenze tra la normale corrosione ambientale e quella derivante dal contatto con il materiale d'attrito.

Tuttavia, le dimensioni delle piastre risultano essere troppo elevate rispetto a quella del porta-campione dello strumento, che è di forma circolare con un diametro di circa 40mm; per questo motivo si sono effettuati dei campionamenti di piastre tramite trapano a colonna e fresa per metalli in modo da ottenere dei campioni circolari con le dimensioni adeguate. Questi campioni sono successivamente stati inseriti in camera climatica durante la seconda run di prove ed estratti a diversi giorni di esposizione, lasciando sia campioni accoppiati con pastiglie, sia senza. Infine, sono stati esaminati tramite diffrattometro.

6.4.1 Risultati

Il principale ostacolo nell'ottenimento di buoni risultati in questa analisi è stata la debolezza del segnale diffratto, che non ha permesso l'acquisizione di picchi ben definiti. In aggiunta, l'eterogeneità dei prodotti unita a una significativa percentuale di materiale amorfo rende ancora più complicata l'identificazione precisa delle fasi.

Ciononostante, è possibile formulare alcune considerazioni, soprattutto confrontando gli spettri di campioni di giorni diversi e con o senza accoppiamento alla pastiglia.

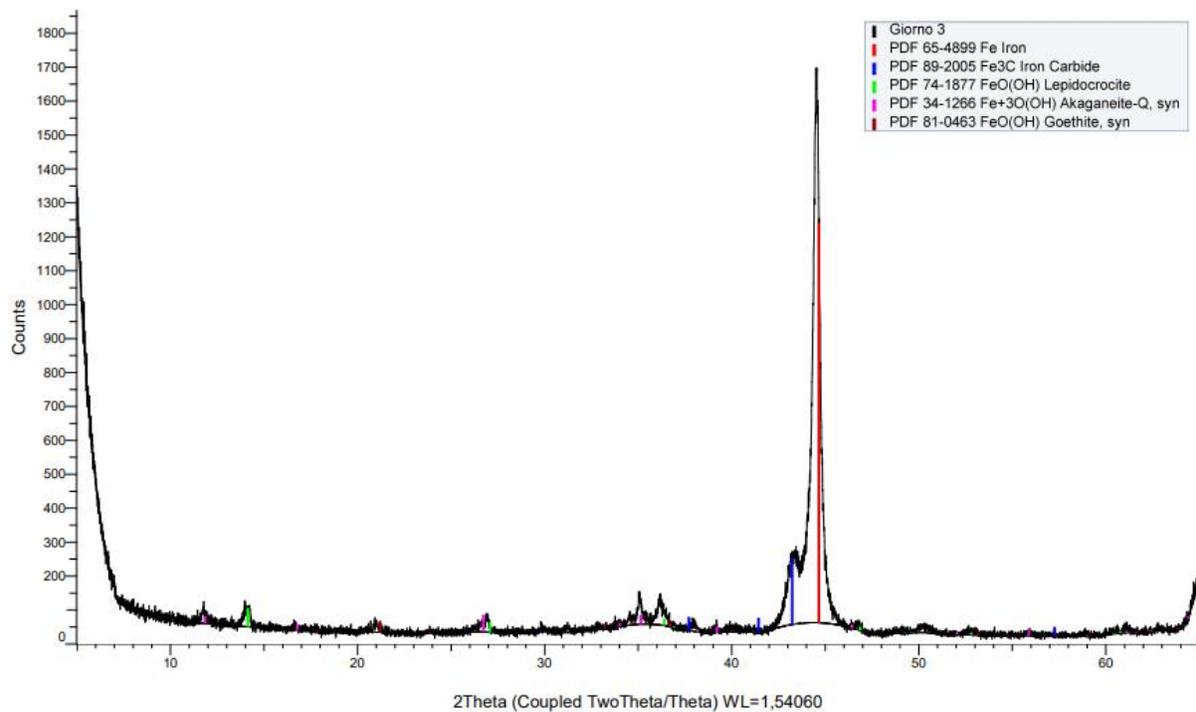


Figura 31 Spettro XRD dopo 3 giorni di esposizione

Partendo dal caso più semplice, ovvero il campione non accoppiato dopo tre giorni di esposizione in camera climatica, si riescono ad identificare chiaramente i picchi del ferro ed un secondo picco attribuito alla cementite, l'ipotesi per la spiegazione della presenza di questa fase risiede nella corrosione della matrice metallica, che lascia esposte le strutture dei carburi. Per quanto riguarda i prodotti di corrosione, in questo caso i loro picchi risultano essere troppo poco definiti per poterli distinguere, in generale comunque si ha un mix di vari idrossidi (Lepidocrocite, Akaganeite, Goethite), mentre non sembrano esserci quantità significative di ossidi.

Passando invece al campione del settimo giorno, si nota come i picchi del ferro non siano più ben distinti, probabilmente perché i prodotti di corrosione sono cresciuti a formare uno strato omogeneo e sufficientemente spesso, nascondendo la matrice ferrosa. Tuttavia, l'intensità del segnale ottenuto è molto bassa ed è presente un'elevata componente amorfa che aumenta il rumore.

Dai picchi che emergono si può constatare come il risultato sia nuovamente un mix di idrossidi vari, ma in questo caso si rileva anche la presenza di ossido, probabilmente magnetite.

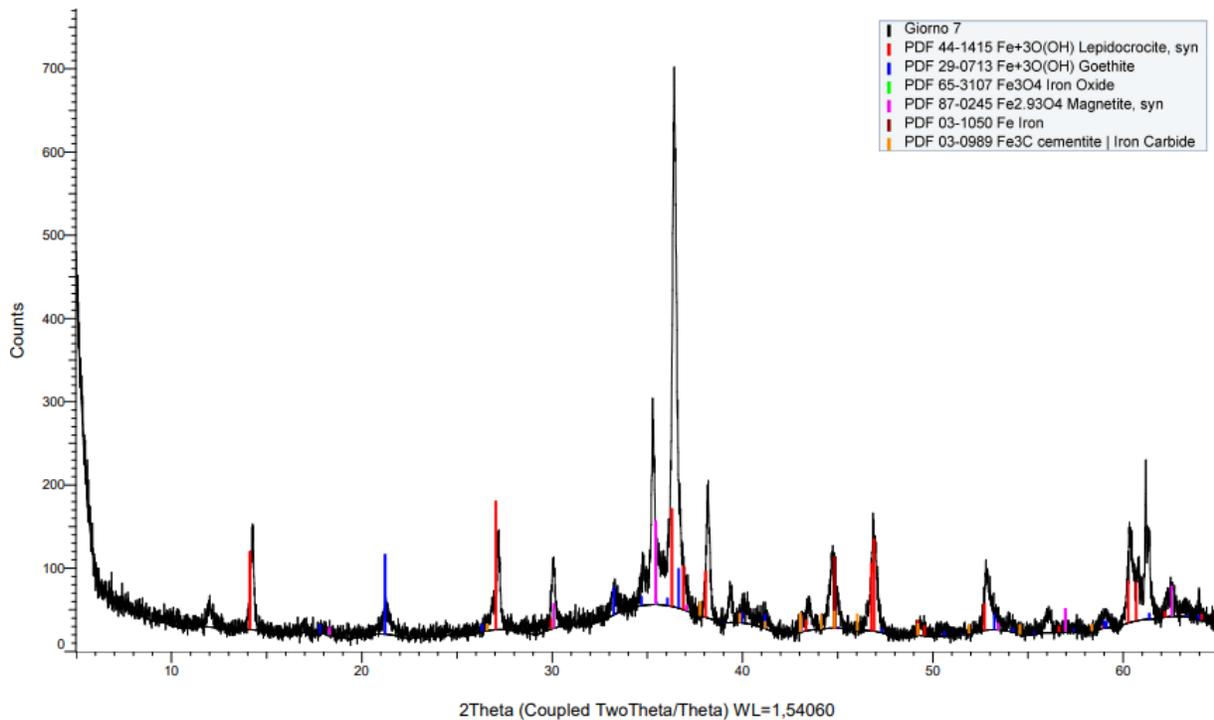


Figura 32 Spettro XRD dopo 7 giorni di esposizione

Per quanto riguarda i campioni accoppiati a materiale d'attrito, la situazione risulta essere ancora più complicata. Infatti, l'intensità risulta essere ancora più debole e di conseguenza il rumore di fondo ancora più rilevante.

È però possibile ricavare qualche informazione andando a confrontare i provini dei giorni 4 e 7, come riportato in figura.

Nel confronto si vede chiaramente come il picco del ferro vada ad abbassarsi, per i motivi detti sopra, mentre si nota una crescita in tutti i picchi riguardanti i prodotti di corrosione, in special modo quello relativo alla Magnetite, che per entrambi i campioni risulta essere maggiore rispetto a quelli non accoppiati visti precedentemente.

Da queste osservazioni sembra quindi che, a parità di giorni trascorsi in camera climatica, i campioni accoppiati al materiale d'attrito siano più prone a sviluppare composti più aggressivi dal punto di vista dello stiction (ossidi), piuttosto che il mix di idrossidi dei provini non accoppiati. Questo potrebbe essere dovuto all'interazione con i vari ingredienti che compongono le pastiglie, ma anche ad una possibile aerazione differenziale dovuta contatto in superficie.

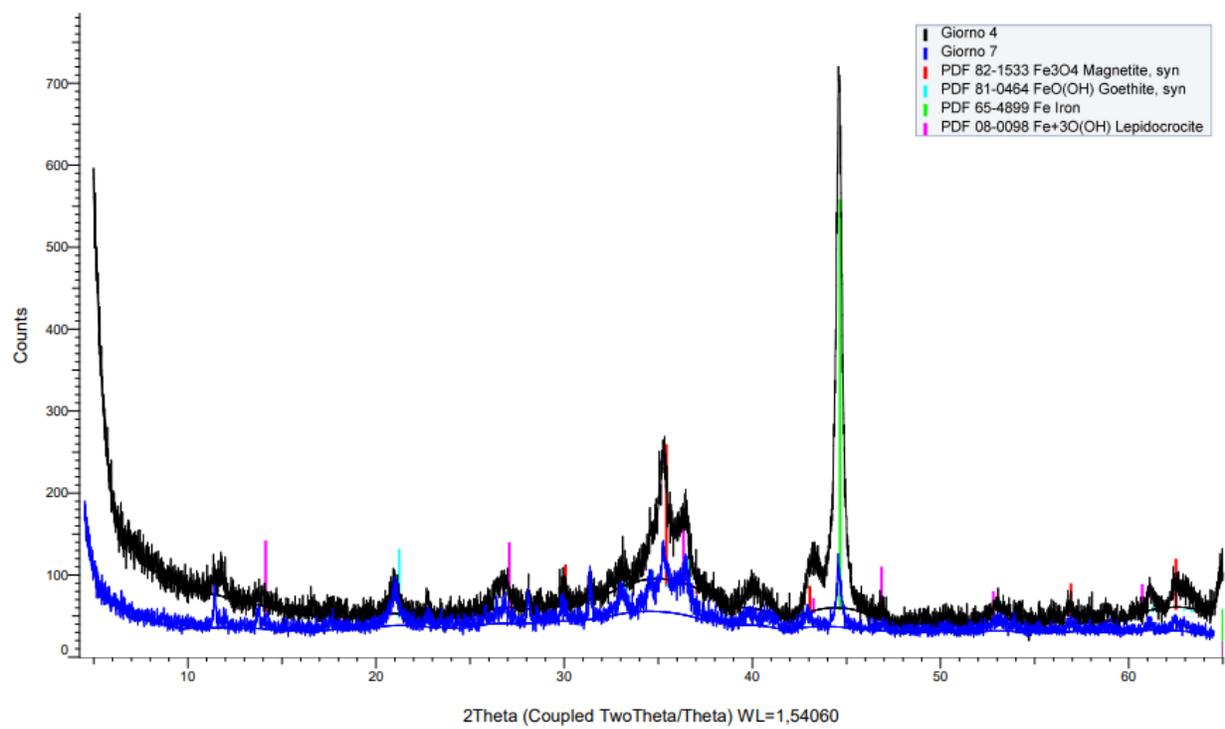


Figura 33 Confronto spettri XRD tra campioni accoppiati, giorno 4 e 7

6.5 Microscopio elettronico a scansione

Le sessioni di studio al microscopio elettronico a scansione sono state effettuate sia in sede ITT, sia presso il laboratorio del Politecnico di Alessandria, in modo da avere un quadro quanto più completo dei campioni osservati.

In questa analisi si sono riscontrate due criticità: la prima è l'elevata reattività della ghisa grigia in atmosfera, che comporta l'avanzamento dei processi corrosivi anche a fine prova, mentre la seconda è la differenza nelle proprietà meccaniche tra materiale d'attrito e piastra. Entrambi derivano dal processo di taglio e lappatura a cui sono stati sottoposti i provini prima dell'osservazione per poter osservare l'interfaccia interna.

La reattività della ghisa comporta l'impossibilità di osservare nuovamente l'interfaccia a distanza di tempi anche brevi, in quanto la successiva corrosione rischia di confondersi con quella iniziale e ingannare l'osservatore circa la sua crescita. Per questo motivo, prima di ogni sessione al microscopio si è resa necessaria una nuova lappatura in modo da esporre materiale "fresco" e poter osservare i prodotti di corrosione effettivamente formati durante l'esposizione in camera climatica.

In secondo luogo, la velocità di lappatura dei due materiali a contatto è risultata essere molto diversa a causa delle differenti proprietà meccaniche: il materiale d'attrito viene facilmente rimosso dalla carta abrasiva, mentre la ghisa impiega più tempo; di conseguenza si rischia di ottenere superfici non sufficientemente piane. Per ovviare a questo aspetto tuttavia, è sufficiente porre maggior attenzione durante il processo di lappatura e se necessario allungare i tempi di questa lavorazione; così facendo si è riusciti ad ottenere buoni risultati per l'osservazione.

L'ultimo aspetto di cui tener conto è la presenza di polveri e residui di lappatura nell'interfaccia che si osservano ad alti ingrandimenti, purtroppo questi sono difficilmente eliminabili in quanto derivano dal materiale d'attrito e dalla resina conduttiva asportati, ma sono facilmente identificabili tramite analisi EDS e anche visivamente, per cui si possono escludere facilmente dall'osservazione.

6.5.1 Risultati

Data la natura estremamente eterogenea del materiale d'attrito, il primo passo effettuato è stato quello di identificare con certezza i prodotti di corrosione in modo da poterli distinguere con facilità dai componenti della pastiglia freno. A questo scopo si è adoperata l'analisi EDS per creare delle mappe dei vari elementi atomici, nello specifico di ferro ed ossigeno, per trovare le zone ricche in ossidi e idrossidi.

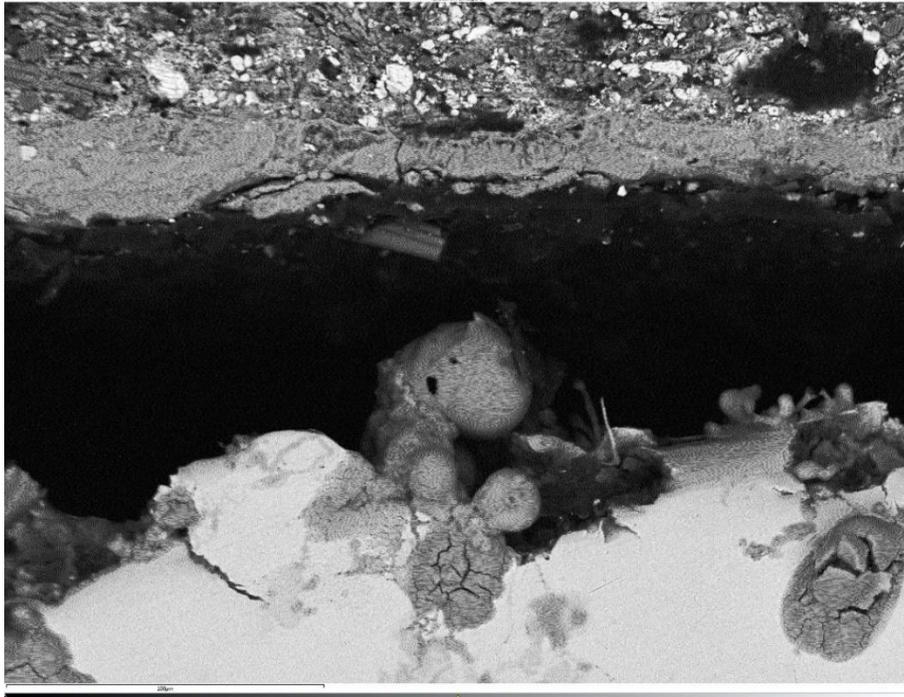


Figura 34 Fotografia SEM interfaccia ghisa-materiale d'attrito

La prima immagine ottenuta con elettroni back-scattered rappresenta la zona di interfaccia considerata per questa analisi, mentre le successive due sono le mappe relative all'ossigeno e al ferro.

Il materiale che appare di colore bianco ed omogeneo è la ghisa, mentre il materiale d'attrito risulta molto eterogeneo e composto da numerose particelle, di forma e dimensione variabili. Invece lo strato di colore grigio chiaro che lo ricopre è la ruggine formata durante la prova di corrosione, come confermato dalle mappe degli elementi. Si notano porzioni di questo materiale anche sulla ghisa, sebbene non vadano a formare uno strato omogeneo, inoltre è presente una zona che sembra essere vuota all'interfaccia, che però è frutto del taglio e lappatura dei provini.

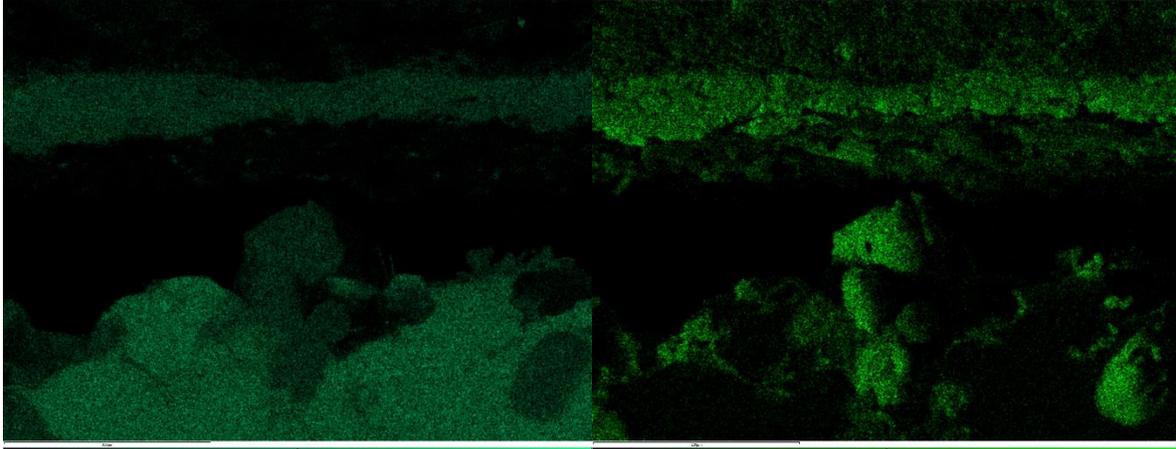


Figura 35 Mappa EDS ferro e ossigeno

Osservando le varie interfacce lungo tutta la loro lunghezza si nota un andamento particolarmente irregolare dello strato di ruggine, che però sembra rimanere maggiormente adesa al materiale d'attrito come si vede nell'immagine seguente, nella quale si riesce a vedere uno strato particolarmente spesso (circa $100\mu\text{m}$) e si può apprezzare la morfologia caratteristica della corrosione.

Nella ghisa invece, è possibile osservare il tipico procedere della corrosione galvanica preferenziale attorno alle lamelle di grafite, di cui tuttavia non è possibile stabilire con certezza se sia avvenuta in camera climatica o successivamente. Non va considerato il terzo corpo che si vede nell'interfaccia, in quanto composto da polveri e residui generati durante il processo di lappatura.

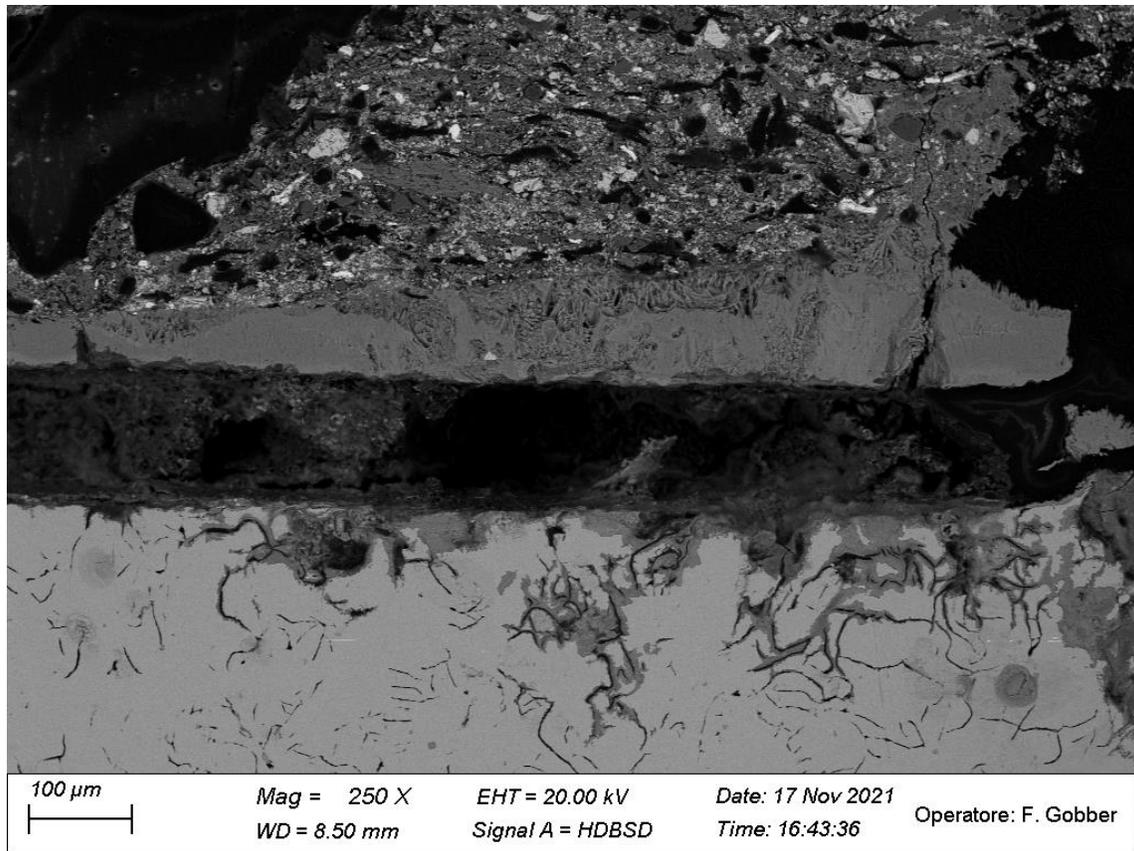


Figura 36 Fotografia SEM dei prodotti di corrosione adesi al materiale d'attrito

Si è poi provveduto ad esaminare l'interfaccia tra materiale d'attrito e ruggine nel dettaglio e a maggiori ingrandimenti, in modo da studiarne l'adesione. Raggiungendo per esempio un ingrandimento di 5000x si nota come questi due materiali risultino intimamente adesi, con la quasi totale assenza di porosità o spazi vuoti, inoltre sembra che la crescita della ruggine continui anche nel materiale d'attrito, anche se non eccessivamente in profondità e risulta difficile da determinare con la semplice osservazione; per meglio caratterizzare questo comportamento si è nuovamente proceduto con l'acquisizione di mappe elementari EDS.

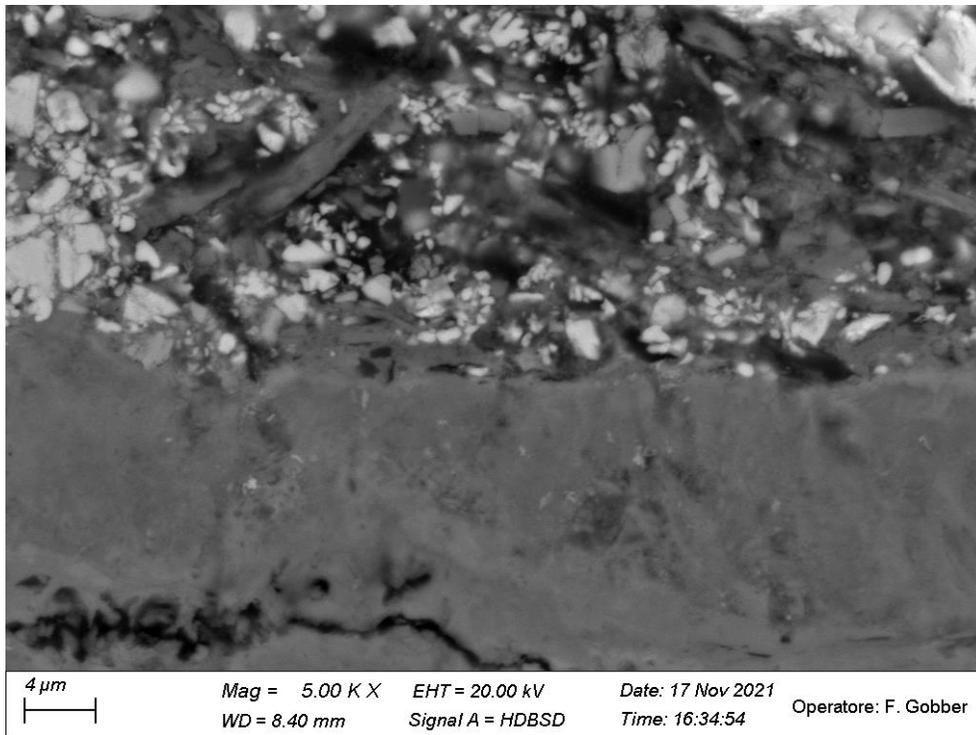


Figura 37 Fotografia SEM con dettaglio interfaccia ruggine-materiale d'attrito

Tuttavia, in questo caso anche l'identificazione degli elementi non restituisce certezze, questo a causa della presenza di ferro ed ossigeno tra i componenti del materiale d'attrito. Per cercare ad ovviare a queste problematiche si è proceduto andando ad effettuare una mappa in una superficie abbastanza estesa di solo materiale d'attrito, in modo da avere un riferimento medio della sua composizione, dopodiché si sono esaminate zone più ristrette all'interfaccia, nello specifico le aree 10 e 11 in figura.

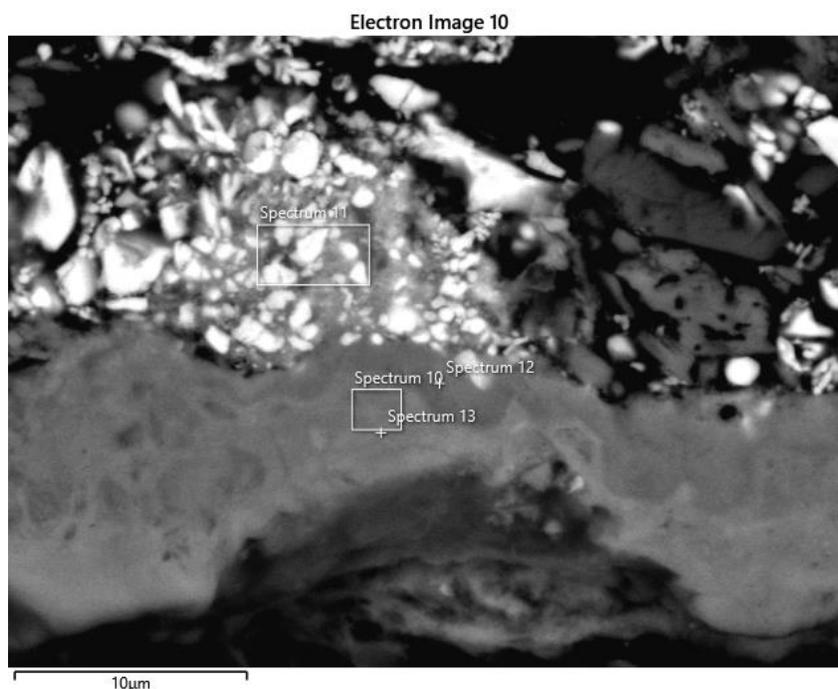


Figura 38 Fotografia SEM con indicazione aree per spettri EDS

Tabella 9 Risultati spettri EDS

Spectrum Label	C	O	Si	S	Cl	Ca	Ti	Mn	Fe	Co	Zn	Zr	Hf
Spectrum 10	3.64	35.92	/	0.28	/	/	/	/	60.15	/	/	/	/
Spectrum 11	8.70	28.95	0.96	/	/	0.43	0.22	/	10.14	/	0.52	49.10	0.99

Nello strato identificato come materiale d'attrito i risultati sono quelli attesi, con percentuali maggioritarie di ferro ed ossigeno, mentre il carbonio è probabilmente imputabile a residui di resina conduttiva nel quale il campione è inglobato.

Lo spettro 11 invece, appartiene ad una zona di materiale d'attrito caratterizzata quasi sicuramente da particelle di zirconia; tuttavia, è possibile notare una percentuale ancora significativa di ferro, che nella mappa di riferimento era piuttosto bassa (meno dell'1%), per cui si può ipotizzare la crescita di prodotti di corrosione all'interno delle porosità del materiale d'attrito, sebbene localizzate.

Capitolo 7 – Conclusioni

Gli obiettivi prefissati di questo lavoro di tesi sono stati lo studio ed il miglioramento di una metodologia per la caratterizzazione dello stiction tra pastiglia e disco freno, uniti ad una caratterizzazione dei prodotti di corrosione allo scopo di aumentare la comprensione di questo dannoso fenomeno.

Dalla prima parte di prove sperimentali emerge la difficoltà nell'ottenimento di risultati consistenti a causa della forte variabilità del sistema preso in considerazione, tuttavia è possibile trarre qualche considerazione.

Innanzitutto, si è verificato come sia possibile studiare lo stiction utilizzando piastre di ghisa grigia di dimensioni ridotte al posto di dischi freno o parti di essi, facilitando notevolmente lo svolgimento della prov. Questo sicuramente porta ad ignorare il contributo dato dal disco stesso, ma il problema dello stiction e la sua risoluzione sono imputate principalmente alle pastiglie freno, quindi è possibile accettare questo compromesso.

In secondo luogo si sono potuti constatare i parametri che maggiormente influenzano l'adesione delle pastiglie: il tempo ha un ruolo fondamentale e purtroppo sembra che prove di durata limitata (16 ore) non portino a risultati significativi, mentre prove di più giorni sembrano fornire risultati potenzialmente confrontabili; la temperatura e l'umidità sono determinanti nel fornire energia ed elettrolita rispettivamente alla reazione di corrosione, e valori più alti di questi parametri forniscono migliori risultati; infine il pretrattamento effettuato sulle pastiglie per favorire l'assorbimento di elettrolita indica che una soluzione salina, contenente quindi ioni più aggressivi, porti ad una maggiore adesione.

La seconda parte dello studio invece, è stata incentrata sullo studio e la caratterizzazione dei materiali utilizzati nella prima parte.

Osservando le superfici di distacco, sia ad occhio, sia per mezzo di microscopia, si nota come i prodotti di corrosione rimangano adesi ad entrambe le superfici coinvolte, tanto che è stato possibile provare a correlare il valore della forza di distacco con l'area ricoperta sulle piastre tramite tecniche di analisi d'immagine. Da questa osservazione si capisce come il distacco sia effetto delle forze coesive dei prodotti di corrosione, piuttosto che di quelle adesive sviluppate con la pastiglia o il disco. In più, tramite microscopia SEM è stato possibile confermare la teoria secondo cui i prodotti di corrosione penetrino all'interno delle porosità materiale d'attrito andando ad ancorarsi e si sono anche osservate piccole porzioni di materiale staccate dalla pastiglia e rimaste sulla piastra.

Grazie a misure di profilometria invece, è stato possibile studiare la morfologia superficiale delle piastre a seguito del distacco della pastiglia e si è notato come la rugosità superficiale crescesse inizialmente con il distacco, ma per i valori più alti si stabilizzasse su valori minori, in quanto la ruggine depositata ha formato strati omogeneamente distribuiti sulla superficie.

Infine, si è provato a distinguere gli ossidi ed idrossidi prodotti durante la corrosione andando ad analizzare dei provini ad hoc tramite cristallografia a raggi X; da questa analisi sembra confermata la teoria secondo cui la magnetite e più in generale gli ossidi di ferro siano responsabili di adesioni più forti, in quanto sono stati trovati in quantità maggiori nei campioni rimasti più tempo in camera climatica. Tuttavia, gli spettri così ottenuti sono risultati di debole intensità, per cui non è possibile dare una stima accurata dell'effettiva composizione della ruggine.

Questo lavoro ha restituito alcune interessanti indicazioni circa la direzione da seguire per la realizzazione di prove di stiction sempre più accurate ed in grado di predire efficacemente la pericolosità di una certa formulazione di materiale d'attrito. Tuttavia, ulteriori studi di carattere maggiormente statistico saranno necessari per poter confermare le ipotesi qui formulate; nello specifico si potrebbero ripetere le prove di distacco di durata maggiore su un numero più elevato di campioni per osservare se le forze così ottenute risultino stabili e poco disperse. In aggiunta a questo si potrebbe continuare l'indagine sui prodotti di corrosione sviluppati, in modo da poter capire le basi del fenomeno ed intervenire sulla formulazione delle pastiglie. In ogni caso un metodo di prova affidabile e ripetibile sarà alla base di ogni campagna futura.

Capitolo 8 - Bibliografia

[1] Materiale fornito da ITT

[2] Day, Andrew J. *Braking of Road Vehicles*. Oxford: Elsevier Science & Technology, 2014. Web.

[3] Diószegi, Attila, Vasilios Fournalakidis, e Ingvar L Svensson. Microstructure and tensile properties of grey cast iron. Ingenjörshögskolan, Jönköping, 2004.

[4] Samuelsson, David P.B. Analysis of microstructural strain-fields in. Chalmers University of Technology, Göteborg, 2011.

[5] Sjögren, Torsten. Influences of the Graphite Phase on Elastic and Plastic Deformation Behaviour of Cast Irons. Linköping Studies in Science and Technology, 2007.

[6] Angelini E., Grassini S., 2016, Slide del corso "corrosione e protezione dei materiali", Politecnico di Torino.

[7] Dillmann, Ph, F. Mazaudier, and S. Hœrlé. "Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron. I. Rust Characterisation of Ancient Ferrous Artefacts Exposed to Indoor Atmospheric Corrosion." *Corrosion Science* 46.6 (2004): 1401-429. Web.

[8] Hœrlé, S., F. Mazaudier, Ph Dillmann, and G. Santarini. "Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron. II. Mechanistic Modelling of Wet-dry Cycles." *Corrosion Science* 46.6 (2004): 1431-465. Web.

[9] Passarelli, Umberto Paolo, Fabrizio Merlo, Diego Pellerej, and Pietro Buonficio. *Influence of Brake Pad Porosity and Hydrophilicity on Stiction by Corrosion of Friction Material against Gray Cast Iron Rotor* (2012). Web.

[10] Robere, Matthew. *Disc Brake Pad Corrosion Adhesion: Test-to-Field Issue Correlation, and Exploration of Friction Physical Properties Influence to Adhesion Break-Away Force* (2016). Web.

[11] Sito web <https://weiss-na.com/wp-content/uploads/Climate-Test-Chambers-WK3-WKS3-1.pdf> [data ultimo accesso 17/02/2022]

[12] Sito web <https://learnmech.com/disc-brake-construction-working-principle-types-and-rotor-materials/> [data ultimo accesso 20/02/2022]