

M. Boniardi^o, V. Boneschi*
^oDipartimento di Meccanica, Politecnico di Milano
^{*}Centro Inox

Decapaggio e passivazione degli acciai inossidabili

Le operazioni di decapaggio e di passivazione diventano di primaria importanza per un componente inox in quanto mettono tale materiale nelle condizioni migliori per promuovere il meccanismo della passivazione che è alla base dell'inossidabilità.

Introduzione

Parlando di acciai inossidabili è quasi sempre immediato pensare ad un materiale che in qualsiasi condizione rimane inalterato, resistendo agli "attacchi" delle varie forme di corrosione. Nella realtà esistono una serie di fattori che devono essere presi in considerazione per assicurare che queste leghe possano garantire l'attesa "inossidabilità" che si aspetta chi decida di farne uso. Fondamentale è lo stato della superficie: tanto più importante se si tiene a mente che gli acciai inossidabili, nella stragrande maggioranza dei casi, vanno in esercizio senza protezioni ulteriori (rivestimenti protettivi, verniciatura ecc), potendo così contare

unicamente sulle proprie caratteristiche intrinseche di materiali passivanti per resistere alle aggressioni dell'ambiente che li circonda e mantenere inalterato il proprio aspetto e la propria "funzionalità".

of stainless steels

Pickling and passivation operations are very important for stainless steel components as they create the best conditions for that material to favour the passivation process, which is the base of stainlessness

Gli acciai inossidabili e la loro resistenza alla corrosione

Gli acciai inossidabili, grazie all'elevato tenore di cromo contenuto in lega, si ricoprono spontaneamente di uno strato di ossido di cromo (normalmente Cr_2O_3) molto sottile, compatto, trasparente e ben aderente alla superficie detto *film di passività*: tale strato di ossidi preserva gli acciai inossidabili dall'aggressione dell'ambiente circostante e ne garantisce la resistenza alla corrosione. La passivazione degli acciai inossidabili dipende in larga misura dal tenore di cromo presente in lega: se-

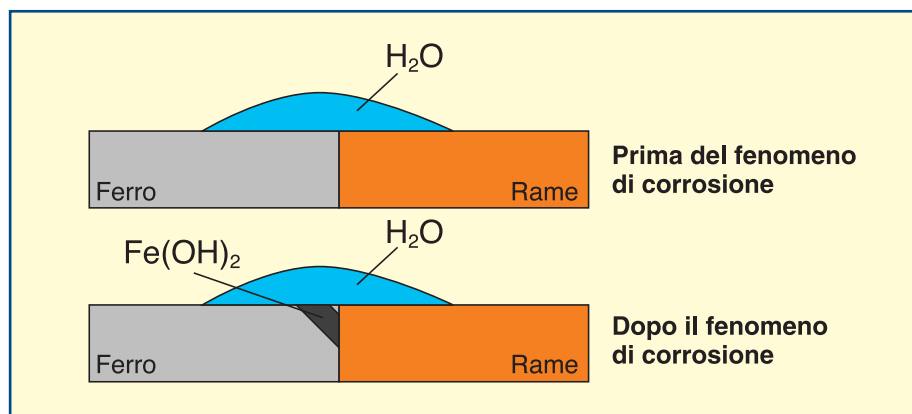


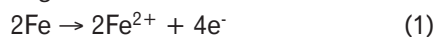
Fig. 1 Schematizzazione del fenomeno di corrosione. Schematization of the corrosion phenomenon

condo la Euronorm 10088 è necessario un tenore minimo di 10,5% di cromo per poter garantire la passivazione in aria a temperatura ambiente di questi materiali. Secondo altri autori la percentuale di cromo per permettere la formazione di un film passivo stabile è leggermente più elevata e si attesta attorno al 12%. Si noti, inoltre, come la possibilità o meno di formare uno strato passivo dipenda in larga misura anche dal tenore di ossigeno dell'ambiente, dal suo grado di acidità/basicità (pH) e dalla temperatura.

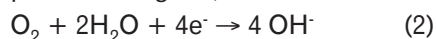
Per meglio comprendere i meccanismi che governano la corrosione di un materiale metallico inserito in un determinato ambiente, è opportuno riferirsi allo schema tipo dell'accoppiamento galvanico della corrosione elettrochimica (fig. 1).

Nel caso di una lastrina d'acciaio accoppiata con una di rame, la corrosione dell'acciaio (ossia del materiale meno nobile tra i due) può essere vista come la somma di due processi elettrochimici concomitanti e contemporanei:

- il processo anodico di dissoluzione (ossidazione) del ferro con conseguente liberazione di elettroni:



- il processo catodico (riduzione) che consuma gli elettroni liberatisi e porta alla riduzione delle specie chimiche presenti nell'ambiente (ad esempio dell'ossigeno):



Poiché le due reazioni comportano un trasporto ionico ed una circolazione di elettroni ovvero una circolazione di corrente nel sistema, ne consegue quanto maggiore sarà il numero di elettroni circolanti tanto

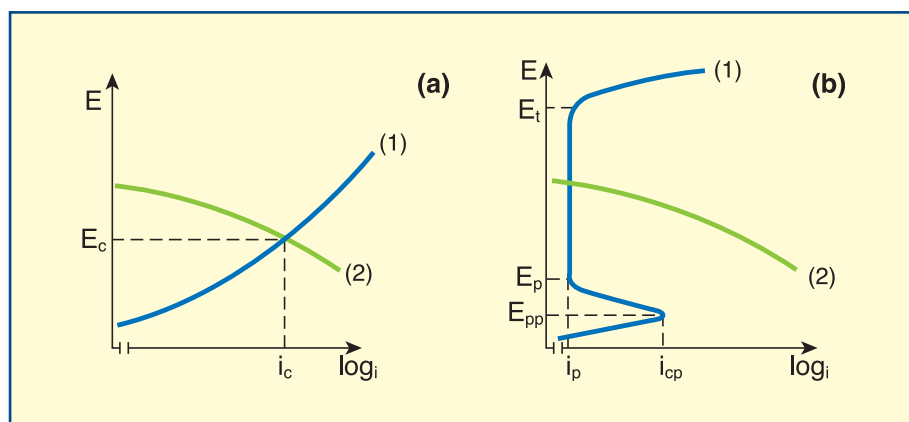


Fig. 2 Caratteristiche anodiche e catodiche in ambiente ossidante: (a) per un generico acciaio al carbonio e (b) per un generico acciaio inossidabile. (1) rappresenta la caratteristica anodica o del metallo e (2) la caratteristica catodica o dell'ambiente.

Anode and cathode characteristics in oxidizing environment: (a) for a generic carbon steel and (b) for a generic stainless steel. (1) it represents the anode or metal characteristic and (2) the cathode or environmental characteristic.

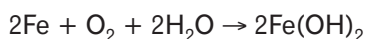
maggiori saranno gli ioni ferro che si scioglieranno nella soluzione.

La velocità di corrosione, quindi, sarà direttamente proporzionale alla corrente circolante:

velocità di corrosione

$$\propto i_{\text{corr}} = i_{\text{anodica}} = i_{\text{catodica}} \quad (3)$$

Dal punto di vista chimico/elettrochimico, la (1) e la (2) porteranno alla formazione di ossidi e/o idrossidi di ferro secondo la relazione:



Per meglio comprendere quanto sopra enunciato, è possibile ricorrere al tracciamento delle curve che descrivono le due reazioni (1) e (2) al variare delle condizioni di tensione imposte, ovvero la correlazione esistente tra la tensione imposta E e la corrente circolante i.

Le curve così ottenute sono mostrate in fig. 2 e prendono il nome di curve potenziodinamiche, l'una per la caratteristica anodica (metallo/lega che si corrode) e l'altra per la caratteristica catodica (ambiente).

Nel caso molto semplice di un co-

mune acciaio al carbonio le due curve si presentano come mostrate in fig. 2a mentre per un acciaio inossidabile si verifica la situazione mostrata in fig. 2b.

Il punto d'intersezione delle due curve mostrate in fig. 2 rappresenta la condizione (3) in cui si ha l'equivalenza delle correnti circolanti: esso stabilisce il punto di funzionamento del sistema e permette di stimare la velocità di corrosione del materiale in quel particolare ambiente.

Nel caso degli acciai al carbonio la curva anodica (curva 1 - fig. 2a) è monotona crescente: la corrente cresce proporzionalmente al crescere della tensione applicata e con essa cresce quindi la velocità di corrosione.

Per quanto riguarda gli acciai inossidabili (curva 1 - fig. 2b) è osservabile, invece, il tipico comportamento attivo-passivo. Dopo un primo periodo in cui la curva anodica mostra un comportamento attivo (fino al valore $E_{pp} - i_{cp}$, tensione di passivazione primaria - corrente di critica di passivazione), si manifesta il feno-

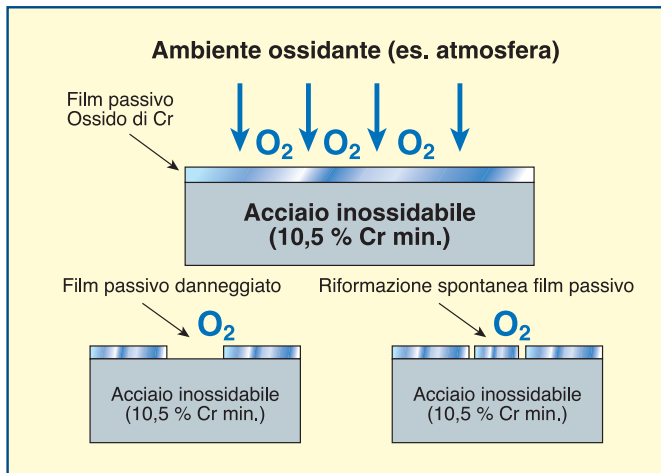


Fig. 3 Schematizzazione del meccanismo della passivazione spontanea degli acciai inossidabili. Schematisation of the spontaneous passivation process of stainless steels.

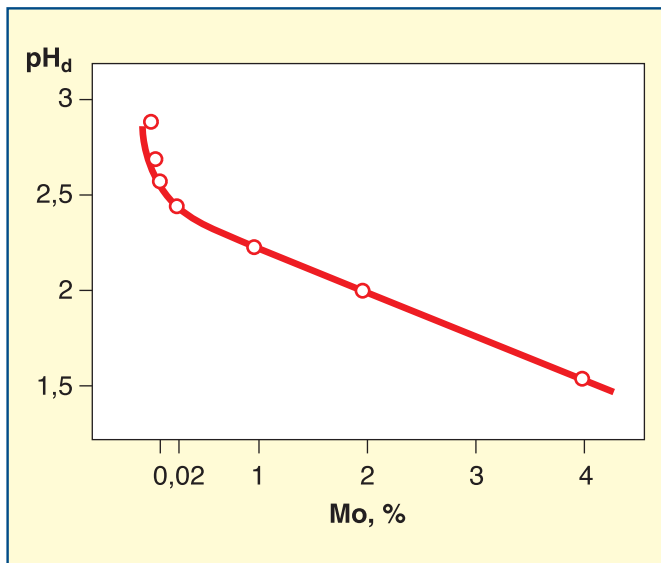


Fig. 4 Andamento del pH in funzione del tenore di molibdeno che induce la depassivazione in acciai inossidabili contenenti tenori di Cromo tra il 17% e il 18% in una soluzione 2M di NaCl. pH trend according to the percentage of molybdenum which determines the depassivation in stainless steels containing proportions of Chromium ranging from 17% to 18% in a 2M solution of NaCl.

meno della passivazione con formazione del film protettivo di ossido di cromo. La caratteristica elettrochimica dell'acciaio si modifica bruscamente e, al crescere della tensione applicata E , si osserva una diminuzione della corrente che si stabilizza attorno al valore i_p (corrente di passivazione). In corrispondenza del valore della corrente di passivazione la velocità di corrosione è ridottissima e può essere considerata, in pratica, nulla.

Questo valore di corrente (i_p) resta costante per un ampio intervallo di tensione (da E_p , tensione di passi-

vazione, fino ad E_t , tensione di transpassivazione), oltre al quale l'acciaio inossidabile torna a comportarsi in modo attivo.

L'elevata resistenza alla corrosione uniforme degli acciai inossidabili va dunque collegata con i bassi valori di i_p e nell'intervallo E_p - E_t ; tale fenomeno si manifesta in modo decisivo, giova qui ricordarlo, quando l'ambiente ha caratteristiche ossidanti o debolmente ossidanti (come l'aria, ad esempio).

L'ottimo comportamento alla corrosione degli acciai inossidabili va anche ricercato in un'altra importante

caratteristica: il film passivo di ossidi di cromo è dinamicamente stabile. Ciò significa che qualora il film passivo venga danneggiato localmente per effetti meccanici o per azioni chimiche, lo strato di ossidi di cromo è in grado di riformarsi spontaneamente, purché l'ambiente circostante abbia un sufficiente potere ossidante. In tal senso, l'atmosfera e l'acqua costituiscono una sufficiente fonte d'ossigeno per il meccanismo della passivazione (fig. 3).

Altri elementi chimici, direttamente o indirettamente, influenzano l'adesione, la stabilità, lo spessore, la possibilità di formazione e la velocità di ricostituzione di tale film e di conseguenza la resistenza alla corrosione dell'acciaio.

Questi elementi sono il molibdeno, l'azoto, il nichel, il titanio ecc. Esistono pertanto acciai inossidabili che possono garantire resistenza alla corrosione molto elevata anche in ambienti particolarmente aggressivi.

In fig. 4, a titolo d'esempio, è riportato l'andamento del valore del pH in funzione del tenore di molibdeno che provoca la depassivazione in acciai inossidabili con tenori di cromo tra il 17% e il 18% in una soluzione 2M di NaCl.

Tuttavia, affinché il meccanismo della passivazione possa verificarsi e mantenersi stabile nel tempo, è necessario che lo stato superficiale dell'acciaio sia esente da qualsiasi elemento che possa ostacolarne o ritardarne l'innescio.

Ci si riferisce, in particolare, a ossidi di saldatura o ossidi dovuti ad alterazioni termiche, sostanze contaminanti (ad esempio particelle derivanti da altri materiali metallici, co-

me l'acciaio al carbonio), sporcizia di varia natura (grassi, olii ecc...), che possono provenire dal ciclo tecnologico delle lavorazioni a cui il materiale di base è stato sottoposto per arrivare al componente finito, o più semplicemente possono dipendere da una cattiva movimentazione o stoccaggio (ad esempio trasporto con funi di acciaio al carbonio arrugginito direttamente in contatto con l'acciaio inossidabile).

In presenza di alterazioni della superficie l'acciaio inossidabile non può beneficiare del fenomeno della passivazione e si manifestano attacchi corrosivi più o meno accentuati con morfologia tipo pitting (fig. 5).

Affinché il manufatto in acciaio inossidabile possa garantire appieno le proprietà anticorrosive, è necessario che la sua superficie sia adeguatamente ripulita e preparata per espletare nel miglior modo possibile le proprietà di passivazione: le operazioni tecnologiche dedicate alla messa a punto della superficie dell'acciaio inossidabile prendono il nome di **decapaggio** e **passivazione**.

Il decapaggio e la passivazione

Esistono diversi metodi per preparare le superfici secondo le finalità sopra descritte: tali metodi sono scelti in funzione del genere di ossido o del tipo di contaminazione subita dall'acciaio, tenendo però presente il tipo di materiale, la forma e la tipologia del componente nonché il numero di pezzi sui quali operare il processo.

Il decapaggio

Il procedimento di **decapaggio** è finalizzato a rimuovere le scaglie di os-

sidi resistenti, formatesi in conseguenza di riscaldamenti a temperatura elevata in presenza di un'atmosfera ossidante. È quanto accade, ad esempio, nei processi di laminazione a caldo e di fucinatura, durante i trattamenti termici o dopo le operazioni di saldatura.

I sistemi di decapaggio sono di due tipi: decapaggio meccanico e decapaggio chimico.

Il decapaggio meccanico viene eseguito con sabbie silicee, corindone, sfere di vetro o di acciaio inossidabile, spazzole di acciaio inossidabile o di materiali inerti.

Grande attenzione deve essere posta per evitare fenomeni di contaminazione ferrosa dell'acciaio inossidabile, facendo sempre uso di strumenti specificamente dedicati; in particolare le attrezzature usate (sfere, sabbie ecc.) non dovranno mai aver lavorato, in precedenza, con altri materiali metallici.

Di solito il decapaggio meccanico può precedere quello chimico, soprattutto quando lo strato di ossidi da rimuovere è molto consistente e

resistente. Nel caso dei decapaggi per via chimica si utilizzano bagni acidi.

Queste modalità di decapaggio sono le più diffuse e si basano su soluzioni di acido solforico (H_2SO_4) o soluzioni di acido nitrico (HNO_3) più acido fluoridrico (HF), portati a temperature superiori a quella ambiente.

Il tempo di permanenza richiesto alla soluzione decapante per rimuovere l'ossido superficiale è funzione del tipo di scaglia da asportare, dello spessore e della sua aderenza al metallo sottostante.

Dopo il decapaggio, il componente trattato deve essere rapidamente raffreddato e lavato in acqua; questo ultimo passaggio consente il distacco delle ultime tracce di scaglia dalla superficie. Il lavaggio dovrà essere particolarmente accurato per ripulire tutta la superficie da ogni possibile traccia della soluzione corrosiva utilizzata.

In fig. 6 sono mostrati due componenti prima e dopo il processo di decapaggio e passivazione.

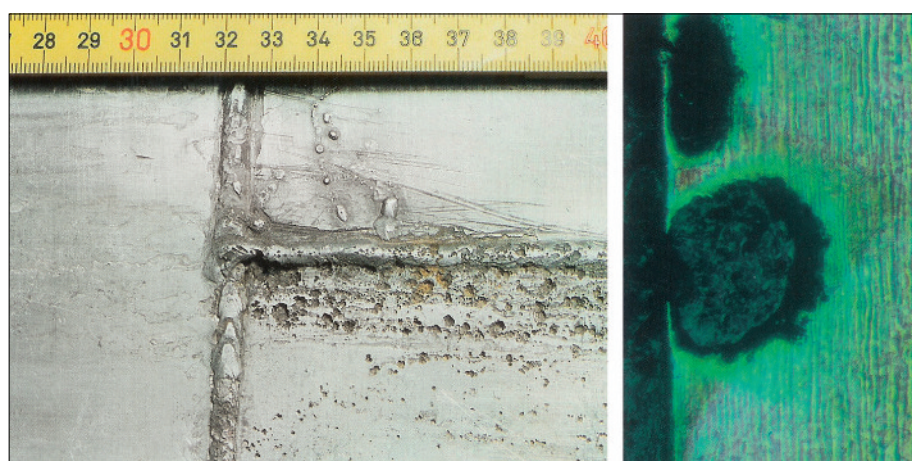


Fig. 5 Esteso fenomeno corrosivo per pitting innescatosi in presenza di contaminazione superficiale di ferro: aspetto macrografico a sinistra e micrografia a destra (tratto da AA.VV. Corrosion Atlas, E.D.D. During editor, Elsevier, Amsterdam, 1991).

Wide corrosive pitting phenomenon started by the surface contamination of iron: macrographic aspect on the left and micrograph on the right (source: AA.VV. Corrosion Atlas, E.D.D. During editor, Elsevier, Amsterdam, 1991).



Fig. 6 Due manufatti prima e dopo l'operazione di decapaggio: sono chiaramente visibili i prodotti di ossidazione lungo i cordoni di saldatura. [per cortesia della società Delmet S.p.A., Gorgonzola (MI)].
Two products before and after the pickling operation: the oxidation products along the lines of welding are clearly visible. [source: company Delmet S.p.A., Gorgonzola (MI)].

Nei bagni di decapaggio è necessario evitare tempi di permanenza troppo prolungati per non danneggiare la superficie dei componenti; inoltre è importante individuare la presenza di interstizi o di cavità occluse lungo la superficie dei pezzi

che rappresentino zone non facilmente accessibili per il lavaggio finale con acqua.

Vista la tossicità e l'aggressività delle sostanze impiegate, ogni bagno di decapaggio deve prevedere opportuni impianti di captazione dei fumi, sistemi di controllo e sicurezza ed impianti di smaltimento o di trattamento delle acque acide.

A titolo informativo si ricorda che, attualmente, esistono soluzioni decapanti cosiddette "ecologiche", basate sull'uso di acqua ossigenata addizionata con stabilizzanti, che consentono un più agevole smaltimento dei prodotti finali.

Quando non è possibile eseguire il trattamento in un bagno decapante a causa delle dimensioni del pezzo o qualora si volesse eseguire il decapaggio soltanto su una parte del componente, è necessario ricorrere alle "paste decapanti", utilizzate a freddo sulle zone da trattare. Tali sostanze sono molto impiegate, ad esempio, per il decapaggio dei cordoni di saldatura.

Due tipici esempi dell'impiego di paste decapanti in cordoni di saldatura realizzati su grossi componenti, sono mostrati in fig. 7.

L'efficacia delle differenti tecniche di decapaggio è mostrata in fig. 8 in relazione alla temperatura critica di pitting dell'acciaio inossidabile.

Si osservi come il miglior risultato sia ottenibile con l'abbinamento del decapaggio meccanico, mediante sabbiatura, seguito dal decapaggio chimico; in tali condizioni si rileva una maggiore uniformità di comportamento tra cordone di saldatura, zona termicamente alterata e

Tab. 1 - Indicazioni per il decapaggio degli acciai inossidabili*Instructions for the pickling of stainless steels*

Legga	Condizione	Trattamento		
		Soluzione, Volume, %	Temperatura, °C	Tempo, minuti
Acciai della serie 300 e 400 e indurenti per precipitazione (eccetto quelli a lavorabilità migliorata)	ricotto	H ₂ SO ₄ 8-11%	66 - 82	5 - 45 max
Acciai della serie 300; della serie 400 contenenti almeno il 16 % di Cr; indurenti per precipitazione (eccetto quelli a lavorabilità migliorata)	ricotto	HNO ₃ 15-25% + HF 1-8 %	21 - 60	5 - 30
Acciai inossidabili a lavorabilità migliorata e della serie 400 con meno del 16 % di Cr	ricotto	HNO ₃ 10-15% + HF 0,5-1,5 %	21 (fino a 60 con cautela)	5 - 30

Nota: la tab. 1 è un estratto della "Table A 1.1 Acid descaling (pickling) of stainless steel" contenuta nella norma ASTM A-380; pertanto essa è mancante di alcune note. Si rimanda al testo ufficiale della norma stessa per la versione integrale del prospetto.

metallo base e temperature critiche di pitting, unitamente ad una temperatura critica di pitting dell'ordine dei 65-70 °C.

La passivazione

Il trattamento di **passivazione** viene eseguito per ripristinare rapidamente ed in modo controllato il naturale strato passivo degli acciai inossidabili eliminando, nel contempo, le eventuali tracce di contaminazioni superficiali: tale trattamento, infatti, dovrebbe essere propriamente chiamato "decontaminazione".

La passivazione, come regola generale, segue sempre il processo di decapaggio.

La passivazione è molto utile, ad esempio, nei casi in cui la superficie di acciaio inossidabile risulti contaminata da ferro.

Le particelle di metalli poco nobili,

possono creare le premesse per attacchi corrosivi superficiali, anche in ambienti non molto aggressivi: in questi casi si osservano fenomeni di macchiatura della superficie (di colore ruggine nel caso di contaminazione ferrosa, biancastra nel caso di contaminazione da alluminio o zinco) conseguenza della rapida ossidazione del contaminante (acciaio, alluminio o zinco) e non, come erroneamente si crede, dell'acciaio inossidabile.

Nei casi più estremi, il deposito di ossido può essere causa di danni anche per l'acciaio inossidabile, in quanto può ostacolare il fenomeno di passivazione, oltre che costituire una zona preferenziale di innesco per la corrosione.

Il processo è normalmente condotto con bagni passivanti, utilizzando soluzioni meno aggressive rispetto a quelle del decapaggio: in genere si

tratta di soluzioni diluite di acido nitrico, HNO₃.

Scopo di questo trattamento, come già accennato, è quello di "sciogliere" gli eventuali contaminanti presenti in superficie e ripristinare lo strato di protezione (film passivo), accelerando il processo di passivazione naturale dell'acciaio inossidabile.

Anche per gli impianti ove si esegue la passivazione è necessario avere adeguati sistemi di smaltimento e di sicurezza opportuni.

Come nel caso del decapaggio possono essere utilizzate paste passivanti per il trattamento localizzato di zone limitate dei componenti.

Decapaggio e passivazione: le norme di riferimento

Le operazioni di decapaggio e di passivazione per via chimica richiedono particolare cura.

Tab. 2 - Indicazioni per la passivazione degli acciai inossidabili*Instructions for the passivation of stainless steels*

Lega	Condizione	Trattamento		
		Soluzione, Volume, %	Temperatura, °C	Tempo, min.
Scopo: rimozione di sali solubili, prodotti di corrosione e particelle ferrose o altre particelle metalliche contaminanti derivanti dalla movimentazione, dalle lavorazioni o dall'esposizione ad atmosfere contaminate				
Acciai della serie 300, serie 400 e indurenti per precipitazione contenenti almeno il 16% di Cr (eccetto quelli a lavorabilità migliorata)	Ricotti, laminati a freddo, induriti termicamente, incruditi, con superfici opache o non riflettenti	HNO ₃ 20-50 %	49-71	10-30
			21-38	30-60
Come sopra	Ricotti, laminati a freddo, induriti termicamente, incruditi, con superfici brillanti derivanti da lavorazioni meccaniche o lucidate	HNO ₃ 20-40% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O, 2-6 % in peso	49-69	10-30
			21-38	30-60
Acciai della serie 400 e indurenti per precipitazione contenenti meno del 16% di Cr (eccetto quelli a lavorabilità migliorata)	Ricotti o temprati con superfici opache o non riflettenti	HNO ₃ 20-50 %	43-54	20-30
			21-38	60
Come sopra	Ricotti o temprati con superfici brillanti derivanti da lavorazioni meccaniche o lucidate	HNO ₃ 20-25% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O, 2-6 % in peso	49-54	15-30
			21-38	30-60
Acciai della serie 300 e 400 a lavorabilità migliorata	Ricotti o temprati con superfici brillanti derivanti da lavorazioni meccaniche o lucidate	HNO ₃ 20-50% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O, 2-6 % in peso	21-49	25-40
Come sopra	Come sopra	HNO ₃ 1-2% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O, 1-5 % in peso	49-60	10
Come sopra	Come sopra	HNO ₃ 12% + CuSO ₄ ·5H ₂ O, 4 % in peso	49-60	10
Acciai speciali della serie 400 contenenti più di 1,25 % di Mn o più di 0,40% di S	Ricotti o temprati con superfici brillanti derivanti da lavorazioni meccaniche o lucidate	HNO ₃ 40-60% + Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O, 2-6 % in peso	49-71	20-30

Nota: La tab. 2 è un estratto della "Table A 2.1 Acid cleaning of stainless steel - PART II Cleaning and passivation with nitric acid solution" contenuta nella norma ASTM A-380: pertanto essa è mancante di alcune note. Si rimanda al testo ufficiale della norma stessa per la versione integrale del prospetto.

Svariati sono i parametri che hanno incidenza su questi processi di preparazione della superficie degli acciai inossidabili: la differente tipologia delle sostanze impiegate, le diverse formulazioni, le tempistiche di applicazione e le pratiche operative da rispettare in relazione al tipo di acciaio inossidabile trattato e

delle condizioni in cui esso si trova. Per inquadrare il problema è opportuno segnalare che:

- quanto più l'acciaio inossidabile è legato (ovvero quanto più è resistente alla corrosione), tanto più le sostanze impiegate dovranno avere un elevato potere decapante (elevata concentrazione delle sostanze

acide ed elevata temperatura di lavoro);

- quanto più consistente e resistente è la scaglia di ossido, tanto più i tempi di azione della soluzione decapante saranno lunghi, a parità di materiale trattato.

Al fine di fornire alcune valide indicazioni sui processi di decapaggio e

passivazione, si segnalano le due norme americane che costituiscono un valido riferimento per affrontare le tematiche descritte:

- **ASTM A-380** "Standard practice for cleaning, descaling and passivation of stainless steel parts, equipment and systems";
- **ASTM A-967** "Standard specification for chemical passivation treatments of stainless steel parts".

In tali norme sono riportate le formulazioni, le temperature, le tempistiche e le pratiche operative per il decapaggio e la passivazione delle varie tipologie di acciaio inossidabile; a titolo esemplificativo si riporta un estratto delle tabelle relative al decapaggio ed alla passivazione contenute nella norma ASTM-A 380. ■



Fig. 7 Effetto dell'impiego di paste decapanti su cordoni di saldatura: una scatola metallica (in alto) e un serbatoio di stoccaggio (in basso). [per cortesia della società Azzini S.p.A., Soresina (CR)].
Effect of the use of pickling pastes on lines of welding: a metal box (top) and a stocking tank (low). [Source: company Azzini S.p.A., Soresina (CR)].

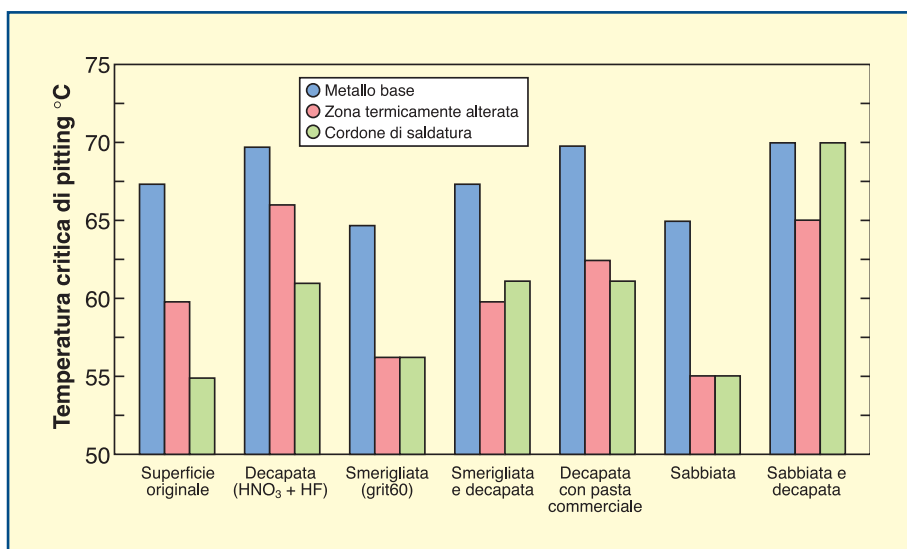


Fig. 8 Effetto della diversa metodologia di decapaggio sulla temperatura critica di pitting nelle diverse zone di un giunto saldato in acciaio inossidabile.
Effect of the different pickling method on the critical pitting temperature in the different areas of a stainless steel soldered joint.

Bibliografia

- B. Baroux, About stainless steel passivity, Proceedings of the 4th Stainless Steel Science and Market Congress, Pa-

rigi, 10-13 giugno 2002.

- M. Boniardi, V. Boneschi, Generalità sugli acciai inossidabili bifasici ed aspetti metallurgici della loro saldatura, Atti del Convegno "La saldatura degli acciai inossidabili", Bologna, 18 novembre 1999.

- D. Peckner, I. M. Bernstein, Handbook of Stainless Steel, McGraw-Hill, New York, 1977.

- AA.VV., Stainless Steel – Speciality Handbook, J. R. Davies editor, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1994.

- G. Di Caprio, Gli acciai inossidabili, Hoepli, Milano, 2003.

- AA.VV., Stainless Steels, P.Lacombe, B. Baroux, G. Beranger editors, Les editions de physique, Les Ulis Cedex, France, 1993.

- AA.VV. Corrosion Atlas, E. D. D. During editor, Elsevier, Amsterdam, 1991.

- W. Nicodemi, Introduzione agli acciai inossidabili, Associazione Italiana di Metallurgia, Milano, 1996.

- P. J. Cunat, The Euro Inox Handbook of Stainless Steel, Materials and Applications Series –Vol. 1, Euro Inox, Luxembourg, 2002.