

Corrosione sotto sforzo su conserve di tonno sott'olio in banda stagnata

M. De Sanctis, A. Dimatteo, G. Lovicu, R. Valentini

Nel presente lavoro sono stati analizzati alcuni casi di corrosione sotto sforzo (Stress Corrosion Cracking, SCC) su scatolette metalliche in banda stagnata per la conserva di tonno sott'olio. I contenitori metallici provenivano da due diversi fabbricanti di barattoli, con carni di diversi operatori del settore alimentare.

In entrambi i casi sono state osservate microcricche fini e ramificate da SCC a ridosso delle regioni di saldatura. Dalle analisi chimiche del liquido associato ai prodotti sono state rilevate quantità sensibili di fase acquosa ed elevate concentrazioni di fosfati e cloruri, assieme a concentrazioni minori di bicarbonati e solfati.

Gli esami in microscopia elettronica in scansione (SEM/EDS) hanno evidenziato all'interno delle lesioni la presenza di prodotti di corrosione dell'acciaio frammisti a quantità sensibili soprattutto di fosfati.

Tra i fattori scatenanti l'insorgenza della SCC hanno sicuramente importanza la separazione di fase acquosa e le autotensioni in regione di saldatura. Occorre però anche una specificità dell'accoppiamento metallo-ambiente e, in tal senso, l'ipotesi più probabile è l'abbondante presenza di fosfati in un ambiente acquoso praticamente deaerato. Da quanto osservato, questi anioni sembrano indurre anche inversione di polarità tra acciaio al carbonio e deposito di stagno. Nel lavoro sono infine dati suggerimenti per minimizzare l'insorgenza di tali danneggiamenti.

Parole chiave:

Acciaio, Corrosione, Microscopia Elettronica

INTRODUZIONE

La tensocorrosione, o corrosione sotto sforzo (SCC), è un fenomeno di corrosione localizzata dovuto all'azione simultanea di un ambiente aggressivo e di uno stato di sollecitazione di trazione. Il fenomeno ha luogo per particolari accoppiamenti metallo-ambiente, anche in condizioni relativamente blande di corrosività ambientale così come per livelli tensionali/autotensionali non particolarmente gravosi per il materiale metallico (anche nettamente inferiori al limite di snervamento).

Nella corrente letteratura tecnico-scientifica sono già stati segnalati casi di SCC su scatolette metalliche in banda stagnata [1-6].

A quanto risulta, il numero di casi è in aumento soprattutto in conserve ad alto contenuto proteico come carne, pet-food e tonno. Nelle conserve alimentari questo tipo di danneggiamento corrosivo può essere assai insidioso, in quanto vengono a prodursi lesioni passanti che fanno perdere ermeticità al contenitore, senza che dall'esterno il fenomeno sia facilmente constatabile. La perdita di ermeticità può essere lesiva dell'integrità del prodotto e il fenomeno corrosivo può generare rilascio di ioni metallici nella conserva. Entrambi questi fattori possono portare a degrado delle caratteristiche organolettiche, e minare la salute del consumatore [7-8].

Da un punto di vista corrosionistico, le conserve alimentari in banda stagnata sono sistemi tutt'altro che semplici, sia per quanto riguarda le modalità di funzionamento dell'accoppiamento bimetallico stagno-ferro, sia per l'estrema variabilità ed a volte complessità degli ambienti corrosivi. La banda stagnata è largamente impiegata nell'industria conserviera in ragione della sua buona

resistenza alla corrosione, della bassa tossicità dello stagno, dell'eccellente effetto barriera e della facile riciclabilità [9]. In ambienti naturali ossigenati, come per esempio in acqua di mare, lo stagno risulta catodico, cioè più nobile, rispetto all'acciaio. All'interno dei barattoli di conserva però l'ambiente è di norma anaerobico e la situazione si inverte. In assenza di ossigeno, infatti, la tendenza dello stagno a formare complessi stabili con un grande numero di liquidi organici porta a snobbare il suo potenziale di corrosione e renderlo meno elettropositivo rispetto al ferro. In tal modo il deposito di stagno può proteggere catodicamente il substrato in acciaio, preservandolo dalla corrosione [3]. L'applicazione di ulteriori protezioni con vernici permette oggi di estendere l'uso della banda stagnata alla conservazione di un gran numero di sostanze alimentari e di bevande pigmentate [10].

Per quanto riguarda i possibili danneggiamenti da SCC sulla banda stagnata, alcuni studi hanno posto l'attenzione sulla presenza in soluzione acquosa di fosfati e solfuri [3]. Si sospetta inoltre che la SCC possa essere favorita da un'inversione di polarità tra stagno e ferro, tale da portare lo stagno ad essere di nuovo più nobile del substrato in acciaio [3]. Dai risultati ottenuti nell'ambito di un progetto di ricerca finanziato dalla Comunità Europea [11], si è infatti evidenziato un maggiore rischio di insorgenza della tensocorrosione in conserve ad alto contenuto proteico, soprattutto quando presenti sensibili quantità di fosfati.

I fosfati vengono solitamente aggiunti alle conserve di tonno sott'olio con la funzione di agenti stabilizzanti, addensanti e gelificanti in quanto hanno la capacità di legare l'acqua libera e impartire un aspetto uniforme e liscio ai prodotti che contengono grassi [12].

Da prove elettrochimiche in ambienti simili alle conserve alimentari, è di nuovo emersa la possibilità che i fosfati inducano inversione di polarità tra i due metalli [11].

Inoltre, il fenomeno della SCC è influenzato dalla presenza di sol-

M. De Sanctis, A. Dimatteo, G. Lovicu, R. Valentini
Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale
e Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Pisa,
Largo Lucio Lazzarino 2, 56122 Pisa - Italy

lecitazioni meccaniche di trazione (tensioni da carichi esterni o anche auto tensioni). Alcuni studi [3] hanno evidenziato la possibile influenza di vibrazioni/sollecitazioni affaticanti dipendenti dalla modalità di spedizione dei prodotti.

Gli studi citati presenti in letteratura che analizzano la tenso-corrosione in contenitori in banda stagnata utilizzati per alimenti, si basano o su case studies o su analisi di laboratorio effettuate sui materiali. Nell'ultimo caso, i dati presenti in letteratura si limitano all'utilizzo di metodi elettrochimici per la determinazione della possibilità di insorgenza di SCC sugli acciai immersi in soluzioni che simulano quelle impiegate industrialmente. Sebbene tali studi siano efficaci per analizzare le interazioni di base fra soluzioni e metalli presenti nelle scatolette, non sono però in grado di riprodurre i casi specifici e la complessità dell'insieme. I case studies, invece, sono spesso caratterizzati da una scarsa capacità di indagine, e non approfondiscono lo studio delle cause dei danneggiamenti presenti.

Lo scopo del presente lavoro è quello di analizzare in dettaglio le caratteristiche chimico-fisiche dell'ambiente corrosivo e il particolare accoppiamento metallo-ambiente, in modo da poter meglio valutare le possibili cause di innesco della SCC su scatolette in banda stagnata per la conserva di tonno sott'olio.

MATERIALI E METODI SPERIMENTALI

Materiali

Sono state analizzate due scatolette di tonno sott'olio che mostravano qualche evidenza di corrosione sulle superfici esterne in corrispondenza delle saldature laterali della banda stagnata. Entrambe le conserve erano da 160 g e riportavano date di inscatolamento assai vicine. Queste scatolette saranno d'ora in avanti denominati Campione A e Campione B. I contenitori metallici sono stati prodotti da due diversi fabbricanti (P1 e P2) e le conserve preparate da due diversi operatori del settore alimentare (O1 e O2). Il Campione A è relativo all'accoppiata P1-O1 ed il Campione B a P2-O2. L'acciaio impiegato è in entrambi i casi un acciaio al carbonio extradolce e stagnato su entrambe le superfici. Inoltre, le superfici interne sono state protette con una resina epossifenolica dorè mentre le zone in prossimità alla saldatura sono state rivestite con una resina epossidica a base acquosa.

Microscopia Ottica ed Elettronica

Le scatolette sono state preliminarmente osservate dall'esterno, tramite microscopio ottico a basso ingrandimento, per identifi-

care difettosità e sospetti punti di corrosione. Dalle zone difettose, riscontrate esclusivamente in corrispondenza delle saldature laterali, sono stati prelevati dei campioni per una più approfondita analisi tramite microscopio ottico metallografico e microscopio elettronico a scansione (JEOL JSM-5600LV interfacciato con microsonda a dispersione di energia - EDS). Delle zone prelevate sono state analizzate le sezioni e le superfici interna ed esterna. L'utilizzo di tecniche di microanalisi a raggi-X ha inoltre permesso di individuare qualitativamente i principali elementi presenti nelle zone difettose e in quelle limitrofe.

Analisi chimiche

L'ambiente corrosivo delle conserve, costituito dalla fase liquida presente, è stato oggetto di un'approfondita analisi chimica quantitativa⁽¹⁾. Per analizzare tale fase liquida si è dovuto procedere a svuotamento dei recipienti. In questa operazione, la fase liquida è stata raccolta dopo pressatura delle carni. La fase liquida è quindi stata analizzata in modo da metterne in evidenza i principali costituenti.

RISULTATI

Analisi dei danneggiamenti corrosivi

Le scatolette esaminate non hanno mostrato segni di deformazione o rigonfiamento. Da una preliminare analisi visiva, sul Campione A si è osservata la presenza di qualche piccolo punto di corrosione a ridosso della saldatura, sotto forma di piccole macchioline rossastre e fini cricche ortogonali alla direzione della giunzione, come mostrato in Fig.1a. Una volta aperti e svuotati i barattoli dal loro contenuto, è stato messo in evidenza come, alle lesioni esterne corrispondevano analoghe lesioni sulle superfici interne, vedi Fig.1b. Le figure 1c e 1d mostrano le stesse tipologie di lesioni nel caso del Campione B, in numero maggiore e più evidenti.

Di seguito i danneggiamenti rilevati nei campioni A e B saranno analizzati separatamente.

Campione A

La Fig.2 mostra la micrografia elettronica ottenuta tramite microscopio SEM delle superfici interne del Campione A in corrispondenza di aree nella zona della saldatura, dove si è potuta osservare la presenza di sfogliature della resina protettiva e zone

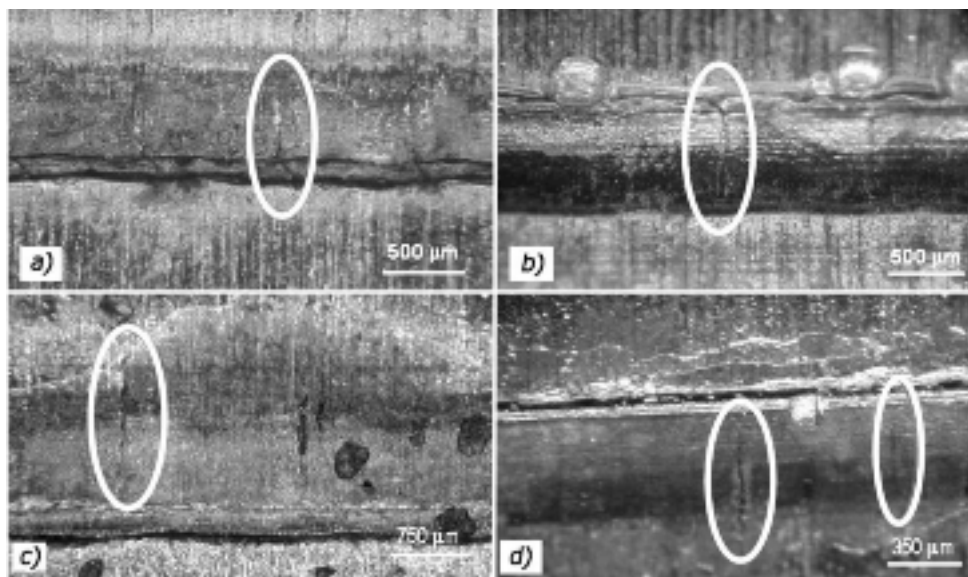


FIG.1

Fotografie che mostrano i danneggiamenti macroscopici sulle superfici delle scatolette in corrispondenza della linea di saldatura. 1a: Campione A superficie esterna; 1b: Campione A superficie interna; 1c: Campione B superficie esterna; 1d: Campione B superficie interna.

Photographs showing cracks formed on welding regions of the tin can surface. 1a: External surface, Sample A; 1b: Internal surface, Sample A; 1c: External surface Sample B; 1d: Internal surface Sample B.

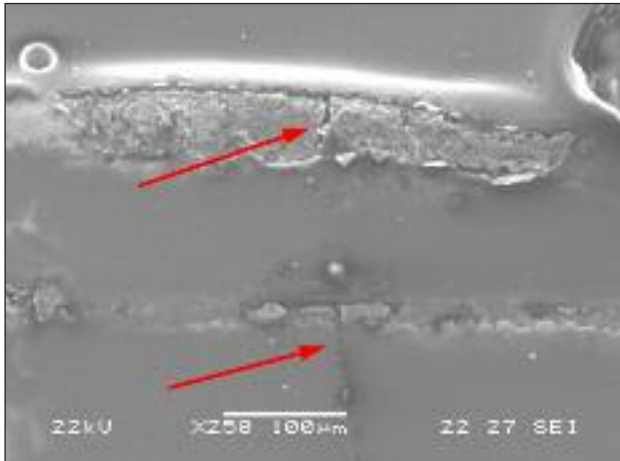


FIG. 2 *Micrografia SEM che mostra le cricche presenti nella zona di saldatura del Campione A in corrispondenza di aree che presentano sfogliatura della resina protettiva.*

SEM micrograph showing some of the cracks present in the welding area of Sample A where the coating layer is damaged.

in cui era presente un leggero attacco corrosivo.

In tali aree si è potuta riscontrare spesso la presenza evidente di microcricche (che penetrano all'interno della lamiera in acciaio), indicate da frecce nella Fig.2. Dai rilievi condotti con microanalisi EDS in aree analoghe alla precedente, è stata rilevata la presenza dei picchi caratteristici di ferro, fosforo e ossigeno, indicativi della scoperta della superficie dell'acciaio e di un deposito costituito da prodotti di corrosione dello stesso frammisti a fosfati (vedi Fig.3).

Sono state quindi estratte le sezioni trasversali del contenitore lungo la direzione della saldatura, al fine di evidenziare l'even-

tuale presenza di cricche penetranti.

In Fig.4 sono mostrati alcuni esempi del tipico danneggiamento rilevato: si osservano microcricche originatesi a partire dalle superfici interne, propagate poi nello spessore fino a risultare in alcuni casi passanti. Tutte le microcricche evidenziate mostrano un'esigua larghezza, propagazioni preferenzialmente intergranulari e spesso ramificate. Queste caratteristiche sono quelle tipiche di un danneggiamento per corrosione sotto sforzo (SCC).

La Fig.5 mostra gli spettri di raggi X dei depositi rilevati all'interno delle microcricche. Si rilevano principalmente ferro, ossigeno e fosforo. Da una prima analisi, tali elementi indicano la presenza di prodotti di corrosione dell'acciaio frammisti a quantità sensibili di fosfati.

Campione B

Come precedentemente detto, il campione B ha presentato maggiori danneggiamenti. Le micrografie di Fig.6 mostrano alcune lesioni rilevate in corrispondenza della saldatura.

In questo campione i processi corrosivi appaiono molto più marcati rispetto al campione precedente, tanto da portare alla formazione di profondi crateri nel substrato di acciaio in corrispondenza della sovrapposizione dei lembi, vedi Fig.7.

Come mostrato in Fig.8, anche in questo caso, la microanalisi EDX condotta all'interno delle lesioni conferma la massiccia presenza di fosfati frammisti a prodotti di corrosione del ferro, questa volta associati a minori quantità di calcio, zolfo, magnesio, potassio, sodio.

La locale rimozione della resina protettiva e l'entità del danneggiamento subito dal materiale ha permesso su questo campione di condurre analisi più dettagliate sulle zone corrose. La Fig.9 mostra le micrografie ed i rilievi di composizione chimica di due differenti regioni caratterizzate dalla presenza di danneggiamento corrosivo.

Nelle regioni più lontane dai danneggiamenti (zone denominate 1 in Fig.9) è evidente la presenza di stagno con sopra un deposito di fosfati. A ridosso (zone 2 in Fig.9) è ancora presente lo

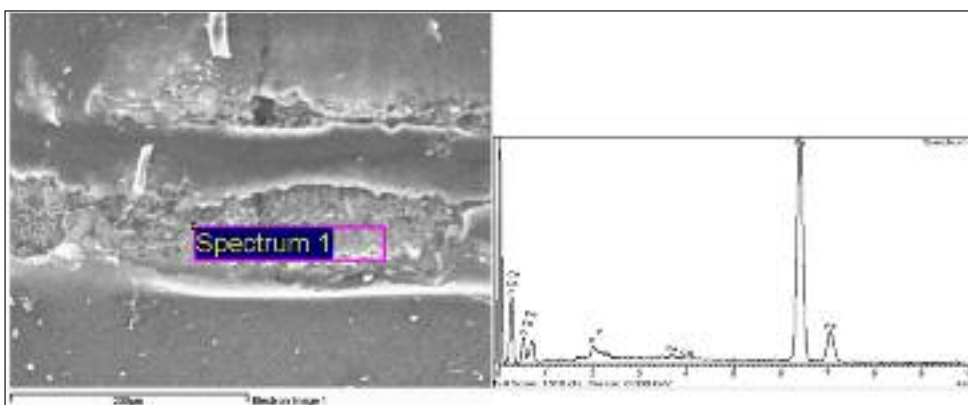


FIG. 3 *Spettro EDS ottenuto nelle regioni mostrate in Fig.2.*

EDS Spectrum obtained from the region showed in Fig.2.

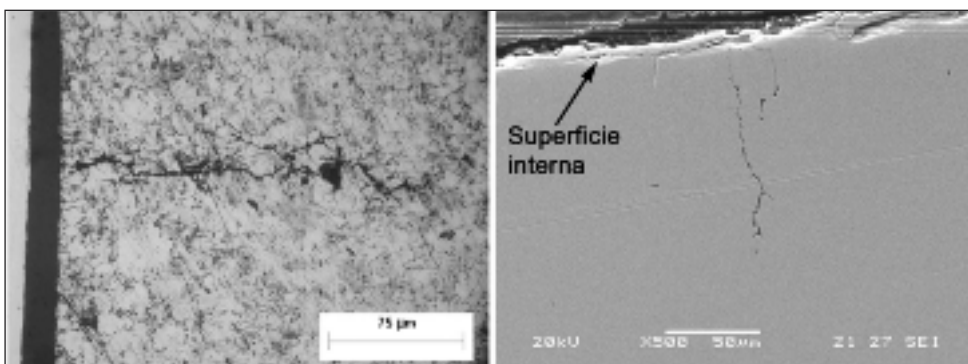


FIG. 4 *Micrografie ottiche ed elettroniche che mostrano esempi delle cricche da SCC presenti nel Campione A.*

OM and SEM micrographs showing some examples of the SCC cracks in the Sample A.

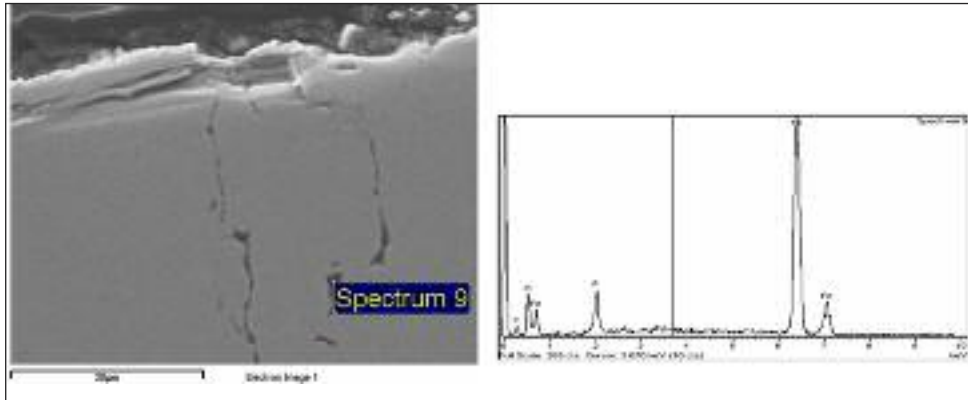


FIG. 5
Spettro EDS ottenuto nella regione interna alle cricche presenti nel Campione A.
 EDS spectrum obtained from the cracks internal region in Sample A.

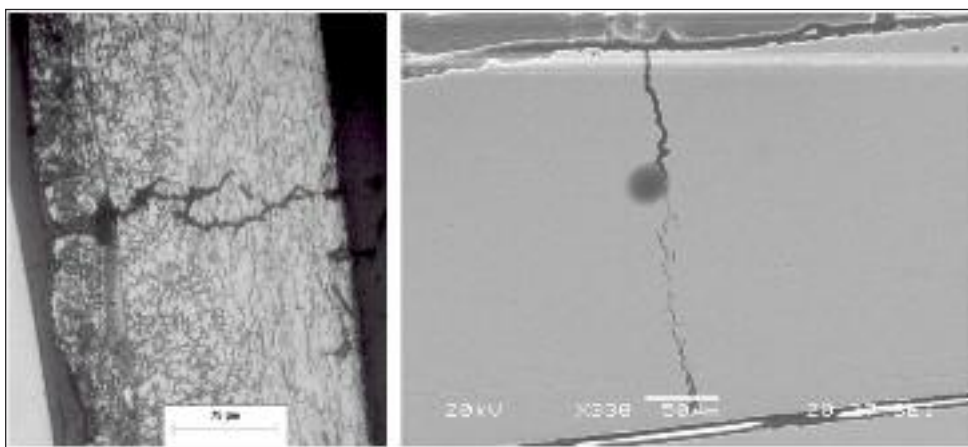


FIG. 6
Micrografie ottiche ed elettroniche che mostrano esempi delle cricche da SCC presenti nel Campione B.
 OM and SEM micrographs showing some examples of the SCC cracks in the Sample B.

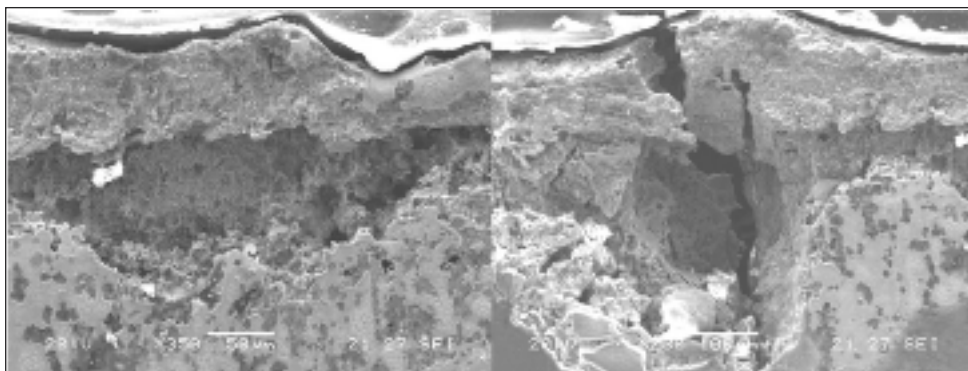


FIG. 7
Micrografie SEM che mostrano i profondi danneggiamenti corrosivi riscontrati nel Campione B.
 SEM micrograph showing the heavy corrosion damages found on Sample B.

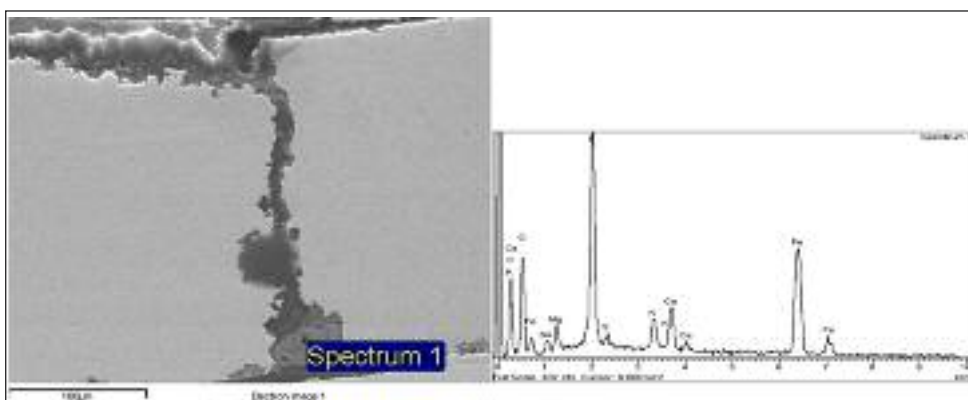


FIG. 8
Spettro EDS ottenuto nella regione interna alle cricche presenti nel Campione B.
 EDS spectrum obtained from the cracks internal regions in Sample B.

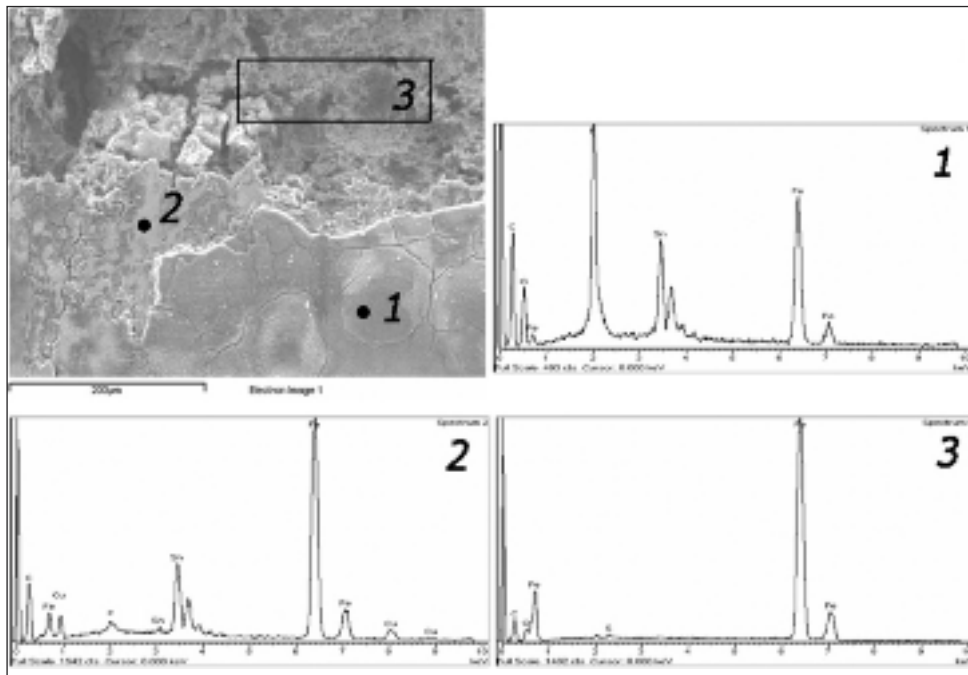


Fig. 9
Micrografia SEM e
corrispondenti spettri EDS
delle diverse regioni
presenti in prossimità di un
sito di attacco corrosivo.
 SEM Micrograph and EDS
 spectra obtained from
 different regions close to the
 corrosion damaged area.

stagno, mentre nelle zone denominate 3 in Fig.9, l'attacco localizzato penetra in profondità nell'acciaio. Come noto, la possibilità che si instauri accoppiamento galvanico tra due metalli è assai dipendente dalla conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica, nel presente caso elevata. Se lo stagno fosse stato anodico rispetto al ferro, si sarebbe dovuto disciogliere prima che sul ferro si verificasse un attacco profondo e localizzato. Per contro, in questo caso lo stagno sembra aver avuto comportamento catodico rispetto al ferro, stimolando attacchi localizzati.

Analisi dell'ambiente corrosivo

Nel liquido raccolto dopo sgocciolatura delle carni, si è subito osservata una separazione tra fase acquosa e fase oleosa galleggiante. Dopo pressatura, la fase acquosa è aumentata sensibilmente in percentuale, fino ad ottenere le seguenti concentrazioni:

- Campione A 36 % V/V
- Campione B 58 % V/V

Per condurre un'adeguata caratterizzazione dell'ambiente corrosivo, si sono utilizzate alcune decine di scatolette di P1/O1 e P2/O2, in modo da raccogliere una quantità di fase liquida, e quindi di fase acquosa, sufficiente a condurre un esame chimico-fisico particolareggiato. I risultati delle analisi condotte sulla fase acquosa filtrata a 0,45 µm sono riportati in Tabella 1.

Risultato di particolare interesse è l'abbondante presenza di fosfati, del resto sistematicamente rilevati come depositi superficiali così come frammisti con i prodotti di corrosione dell'acciaio all'interno delle microcricche, vedi Fig.5. Essendo il fosforo contenuto anche nelle carni del tonno, le stesse sono state analizzate, seppur qualitativamente. Piccoli tranci di carne di O1 e O2 sono stati pressati e asciugati dal liquido in eccesso per poter essere analizzati al SEM. La Fig.10 mostra le carni e la loro composizione chimica semiquantitativa (ottenuta tramite sonda EDS). E' bene specificare che le concentrazioni di fosforo così rilevate non sono precise e sono da considerarsi da un punto di vista puramente indicativo.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

L'analisi microscopica delle sezioni trasversali a ridosso delle saldature evidenzia su entrambi i campioni la presenza di microcricche fini e ramificate, originate a partire dalle superfici interne

Parametro	Campione A	Campione B
pH	5,8	5,9
Solfuri (mg/l)	< LQ* (0,1)	< LQ* (0,1)
Acidità (meq/l)	129	118
Bicarbonati (mg/l)	3590	2960
Carbonati (mg/l)	< LQ* (50)	< LQ* (50)
Acido Acetico (mg/l)	< LQ* (10)	< LQ* (10)
Sodio (mg/l)	8130	9440
Potassio (mg/l)	2910	2400
Fosfati (mg/l)	7480	6320
Nitrati (mg/l)	19,6	< LQ* (1)
Nitriti (mg/l)	< LQ* (1)	< LQ* (1)
Cloruri (mg/l)	16000	19500
Solfati (mg/l)	192	255
Mineralizzazione	-	-
Alluminio (µg/l)	125	78,4
Fosforo (mg/l)	2550	2160
Silicio (µg/l)	3000	2910

*: Minima quantità rilevabile

TAB. 1 **Analisi Chimico-Fisica della fase acquosa presente all'interno delle scatolette.**

Chemical and Physical Analysis of liquid collected from analysed cans.

a ridosso della saldatura e poi propagate attraverso lo spessore fino a raggiungere, nella maggior parte dei casi, le superfici esterne.

E' da notare che, in particolare nel campione B, molte di queste cricche si originano da profondi crateri aperti al disotto del ricoprimento protettivo nelle zone di scopertura dallo stagno (vedi Fig.9).

Dalle caratteristiche morfologiche è possibile identificare inequivocabilmente i danneggiamenti come dovuti a tensocorrosione (SCC). L'esigua larghezza delle lesioni rende difficile una corretta valutazione del reale danno subito dai contenitori, poiché sull'esterno emergono solo microfori e/o microcricche di dimensioni

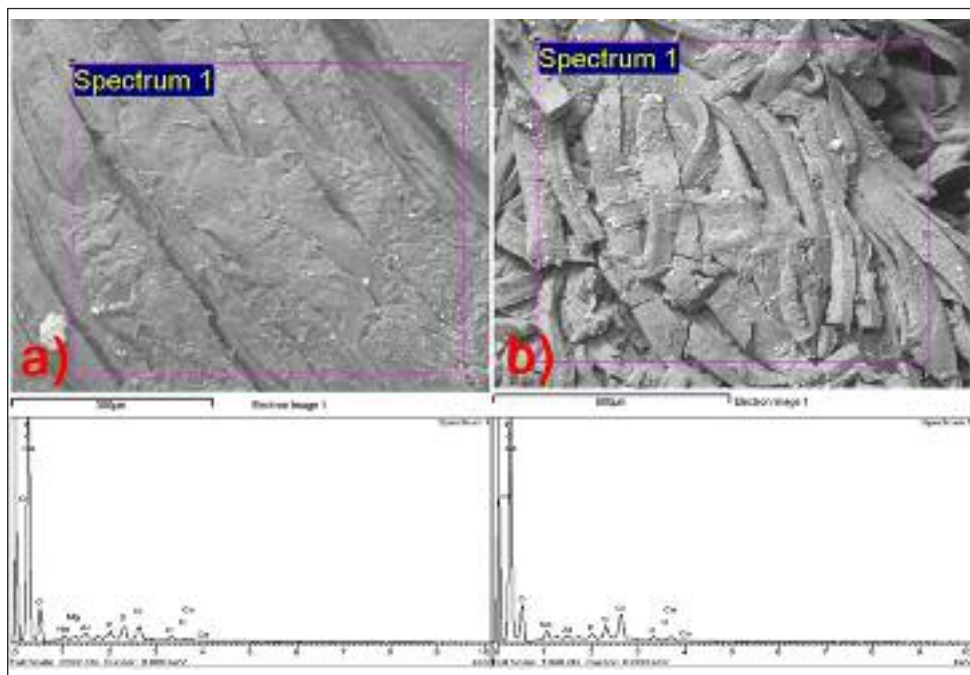


FIG. 10
Micrografie e spettri EDS
delle carni estratte dai
campioni analizzati. a)
Campione A; b) Campione
B.

SEM Micrographs and EDS spectra of tuna meats collected from analysed samples. a) Sample A; b) Sample B, see text.

tali da risultare poco o affatto visibili. Di fatto, le analisi sulle sezioni trasversali hanno evidenziato un numero di lesioni passanti assai maggiore di quanto deducibile dall'osservazione ad occhio nudo, per quanto accurata, delle superfici esterne della saldatura. Per l'innescio di questa insidiosa forma di corrosione localizzata occorre l'azione concomitante di tre diversi fattori [13]: la presenza di sforzi di trazione, la presenza di un ambiente corrosivo ed uno specifico accoppiamento metallo/ambiente. I tre fattori verranno di seguito discussi separatamente.

1. Presenza di un ambiente corrosivo.

La separazione di una fase acquosa all'interno del barattolo di conserva è il primo e necessario evento per l'innescio di un attacco corrosivo ad umido e, pertanto, anche per l'innescio della corrosione sotto sforzo. Se la fase liquida a contatto con le superfici interne metalliche fosse stata solo olio, oppure olio con rare goccioline d'acqua senza macroscopica separazione di fase, con buona probabilità non si sarebbero verificati fenomeni corrosivi di rilievo. L'olio di oliva è un solvente non polare, elettricamente poco conduttivo e poco aggressivo nei confronti dei metalli. L'aggressività/corrosività delle soluzioni acquose è correlata alle loro caratteristiche chimico-fisiche quali pH, potenziale redox, conducibilità, natura e quantità dei sali disciolti, impurezze, temperatura ecc.

Nelle carni ad alto contenuto proteico l'acqua è contenuta in diverse forme (di costituzione, di interfaccia, libera ed extracellulare)⁽²⁾. Le elevate percentuali di acqua rilevate nelle conserve di

O1 e O2 e il sensibile aumento rilevato a seguito di pressatura delle carni suggerisce che in queste conserve vi siano significative quantità della cosiddetta "acqua libera".

2. Presenza di sollecitazioni/autotensioni di trazione.

La SCC può procedere solo se sul componente agiscono sollecitazioni di trazione, anche di entità inferiore al limite elastico e quindi tali da non comportare problemi resistenziali. Le sollecitazioni possono essere conseguenza di carichi esterni o di stati autotensionali interni. Nei casi analizzati le microcricche da SCC si sono sviluppate solo nelle regioni in corrispondenza dei lembi di saldatura, e questo in conseguenza delle autotensioni generate durante il ciclo termico localmente imposto dal processo di saldatura. [5]

3. Specifico accoppiamento metallo-ambiente acquoso.

La tensocorrosione è un fenomeno corrosivo che si innesca solo per particolari accoppiamenti metallo-ambiente. Nella maggior parte dei casi l'ambiente acquoso è tale da favorire fenomeni di passività superficiale ma, in alcune particolari condizioni di lavoro e/o in presenza di alcune particolari specie ioniche, lo stato di passività non è tale da proteggere perfettamente il materiale e un iniziale fenomeno di pitting superficiale può comportare innescio di SCC sotto l'azione di tensioni (o auto tensioni) di trazione [14]. L'esigua larghezza delle microcricche, vedi ad esempio Fig.4, è conseguente alla possibilità delle superfici interne di mantenere condizioni di passività. Per contro, all'apice della cricca il film si lacera sotto l'azione delle sollecitazioni di trazione, portando ad una localizzata quanto rapida dissoluzione del metallo; l'apice della cricca rimane così acuta e la microcricca continua a propagarsi con morfologia filiforme nello spessore del materiale [14].

Per quanto riguarda l'acciaio al carbonio, gli ambienti corrosivi che più comunemente conducono a corrosione sotto sforzo sono [13]:

- 1 - Soluzioni caustiche (NaOH, KOH);
- 2 - Carbonati/bicarbonati alcalini ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$);
- 3 - Ambienti contenenti idrogeno solforato (H_2S);
- 4 - Nitrati (NO_3^-);
- 5 - Fosfati (PO_4^{3-}).

⁽²⁾ Ritenzione idrica (WHC) nelle carni ad alto contenuto proteico.

L'acqua negli alimenti è contenuta in diverse forme:

- 1 - Acqua di costituzione. Localizzata tra le molecole proteiche e legata chimicamente come acqua di cristallizzazione o di idratazione, quindi parte della struttura stessa delle proteine. Non ha pratica mobilità e la sua quantità è esigua, meno dello 0,1% del totale di acqua del tessuto;
- 2 - Acqua di interfaccia. E localizzata in sottili strati multipli sulla superficie delle proteine e in piccole fessure. Costituisce tra il 5-15% dell'acqua totale. Per l'entità delle forze che la legano è poco mobile e non è associata a WHC;
- 3 - Acqua libera. Costituisce la maggior parte dell'acqua delle carni ed ha alta mobilità. E' acqua legata da forze capillari ed è libera di muoversi secondo contrazione e rigonfiamento delle fibre. Da questa dipende in larga misura la variazione di WHC durante il processo di conservazione.
- 4 - Acqua extracellulare. E' una quota d'acqua intorno al 10% del totale ed è inversamente proporzionale al grado di rigonfiamento delle fibre muscolari.

Sulla base delle caratteristiche chimico-fisiche delle soluzioni acquose di conserva (vedi Tabella 1), si può quindi tentare un'analisi riguardo la possibilità di innesco della SCC per l'acciaio suddetto.

- la presenza di bicarbonati non desta particolare preoccupazione, poiché presenti in soluzione acida con pratica assenza di carbonati.
- per quanto riguarda l'idrogeno solforato, la concentrazione di ione solfuro (S^{2-}) nelle soluzioni acquose è praticamente nulla. La rilevazione di zolfo nei depositi (come visibile in Fig.6) è più verosimilmente legata alla presenza di solfati, di fatto presenti in entrambe le soluzioni in tenori significativi.
- I nitrati sono stati rilevati solo nella conserva O1 ed in quantità troppo modesta per poter avere effetti significativi, e se ne esclude quindi l'influenza nelle dinamiche di innesco della SCC.
- I fosfati hanno la capacità, in condizioni particolari, di indurre tensocorrosione sugli acciai al carbonio, essi sono presenti in quantità notevoli nelle soluzioni analizzate, come mostrato in Tabella 1.

E' stata quindi posta particolare attenzione sugli ultimi composti citati. I fosfati trovano applicazioni tecniche come inibitori di corrosione anodici per componenti in acciaio al carbonio. In genere si usano fosfati con sostituzione di tutti e tre gli idrogeni dell'acido di provenienza (H_3PO_4). La loro efficacia è però fortemente dipendente dalla presenza di ossigeno disciolto in soluzione acquosa [14]. L'ossigeno, infatti, è in grado di promuovere la formazione di un film di ossido di ferro $\gamma-Fe_2O_3$ con molte difettosità interne; gli ioni PO_4^{3-} riempiono tali difettosità e promuovono l'accrescimento di un film superficiale compatto e protettivo, capace di rallentare fortemente ogni ulteriore diffusione di ioni ferrosi attraverso il film, deprimendo in tal modo la velocità di corrosione del metallo. I fosfati danno i migliori risultati come inibitori anodici per $pH > 8$ e in assenza di ioni cloruro (Cl^-). Quest'ultimi infatti tendono anch'essi a riempire i vuoti presenti nel film superficiale di ossido, favorendo in tal modo attacchi localizzati sulle superfici metalliche.

Nel caso in esame le soluzioni si analizzate hanno mostrato un comportamento leggermente acido (pH pari a circa 6), e sono risultate particolarmente ricche di cloruri (come mostrato in Tabella 1). Tali condizioni possono favorire l'insorgenza di tensocorrosione indotta da fosfati.

Dal complesso delle investigazioni effettuate si può tentare un'analisi dei stadi che hanno portato a SCC nelle scatolette in esame.

1. Dissoluzione dello stagno che porta allo scoprimento del substrato d'acciaio.

Sono già state messe in evidenza in altri lavori [4,5] zone di porosità nella resina protettiva, in prossimità della zona di saldatura, che portano all'interazione diretta tra lo stagno e la conserva. E' importante ricordare che l'acqua, intrinsecamente presente in questo tipo di conserva, rende l'ambiente particolarmente aggressivo e la dissoluzione dello stagno possibile.

2. Corrosione dell'acciaio.

Dopo la dissoluzione dello stagno, condizioni di passività imperfetta sull'acciaio al carbonio indotta dai fosfati hanno probabilmente favorito i fenomeni di pitting. Tale condizione di passività imperfetta è inoltre favorita dal pH leggermente acido e dagli elevati tenori di cloruro, e in condizioni di pratica assenza di ossigeno. Per quanto riguarda in particolare il campione B, la formazione di crateri di notevoli dimensioni sembra confermare la presenza di un accoppiamento galvanico tra stagno e ferro. In effetti, l'ambiente corrosivo interno alla scatoletta B è da considerarsi più aggressivo, a causa del maggiore tenore d'acqua in esso presente. Come già messo in evidenza in precedenza, la formazione di crateri nell'acciaio è indi-

ce di un comportamento catodico dello stagno rispetto al ferro [11].

3. Innesco della tensocorrosione.

I punti di corrosione agiscono come siti di innesco della tensocorrosione in corrispondenza delle zone di saldatura in cui sono presenti sforzi di trazione.

Sembra quindi ragionevole ipotizzare che nei casi in esame la presenza di abbondante fase acquosa sia stata causa degli iniziali fenomeni corrosivi dello stagno. L'abbondante presenza di fosfati ha poi favorito sia la formazione di pitting nell'acciaio che il successivo innesco della tensocorrosione.

POSSIBILI RIMEDI

Considerando l'esistenza di un accoppiamento metallo-ambiente riconducibile a SCC per gli acciai al carbonio e l'impossibilità pratica di ridurre/eliminare le autotensioni da saldatura, conseguenza del tipo di processo adottato per le scatolette a tre pezzi in esame, i possibili rimedi concretamente attuabili sono:

1. prevenire/minimizzare il fenomeno della separazione di fase acqua-olio e quindi il formarsi di un ambiente acquoso in grado di creare condizioni di SCC. Questo significa cercare di ridurre quanto possibile la presenza di acqua libera;
2. prevenire/minimizzare l'immissione di fosfati nell'ambiente acquoso, controllando in tal senso il prodotto di origine;
3. prevenire/ritardare l'innesco dei fenomeni corrosivi grazie a ricoprimenti delle saldature più protettivi. Sebbene non si possano garantire depositi protettivi esenti da difetti, un maggior spessore ed una migliore continuità potrebbe se non risolvere quantomeno minimizzare i possibili problemi nei tempi di scadenza del prodotto. Le vernici liquide normalmente impiegate per la riprotezione (epossidica o epossifenolica a base acqua o PVC base solvente) sono relativamente sottili e si attestano attorno ai 5-7 μm di spessore. Una protezione più efficace potrebbe ottenersi impiegando prodotti vernicianti a polvere (poliesteri modificati termoplastici), con depositi che normalmente raggiungono circa 80 μm di spessore e che sono altresì caratterizzati da minor presenza di punti porosi [15].

CONCLUSIONI

1. I danneggiamenti rilevati sulle regioni di saldatura delle scatolette in banda stagnata di tonno sott'olio sono riconducibili ad un fenomeno di Corrosione Sotto Sforzo (SCC);
2. i fenomeni corrosivi localizzati sono innescati dalla separazione di fase acquosa dall'olio di conserva, dalla presenza di autotensioni di saldatura e dalla presenza di uno specifico ambiente conducibile a SCC per gli acciai al carbonio;
3. lo specifico accoppiamento metallo-ambiente per la SCC è con buona probabilità legato ai fosfati in fase acquosa praticamente deareata;
4. alcune evidenze sperimentali suggeriscono una possibile inversione di polarità tra stagno e ferro, tale da favorire corrosioni localizzate e quindi innesco di SCC;
5. tanto migliore sarà la qualità del rivestimento organico a protezione della saldatura, tanto minore sarà la possibilità di danneggiamenti da SCC nei tempi di scadenza del prodotto. In tal senso, l'adozione di prodotti vernicianti a polvere di buon spessore (circa 80 μm) è fortemente raccomandata.

RINGRAZIAMENTI

Si desidera ringraziare l'Ing. R. Ishak e la Sig.ra A. Bonaretti per la conduzione tecnica delle analisi in microscopia ottica ed elettronica SEM e per il proficuo contributo dato all'interpretazione dei risultati sperimentali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Cohen, M.J. Pryor: "The mechanism of the corrosion of iron by solution of sodium orthophosphate"; *J. Electrochemical Society*, 1951, vol.98, p.263.
- [2] M. Tsurumaru et al.; "Stress corrosion cracking of tinplate fish cans"; 5th International Tinplate Conference, 1992, vol.727, p.222-229.
- [3] C.D. Kim, E.J. Helwig: "Stress corrosion cracking of food cans" 5th International Tinplate Conference, 1992, vol.727, p.254-262.
- [4] S. Gelati, F. Penalba, X. Gomez, C. Ferretti, A. Montanari; "Stress corrosion cracking in tinplate destined for legume and pet food packaging"; *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2006, vol.41, n.4, pp.297-303.
- [5] S. Barella, S. Cincera, M. Boniardi, M. Bellogini, S. Gelati, A. Montanari; "Failure analysis of tuna cans"; *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2011, vol. 11, n. 4, Pages 446-451.
- [6] J.E. Charbonneau, "Recent case histories of food products metal container interactions using Scanning Electron Microscopy - X-Ray Microanalysis"; *Scanning*, 1997, vol.19, pp.512-518.
- [7] M. S. Jellesen, A.A. Rasmussen and L.R. Hilbert, "A review of metal release in the food industry"; *Materials and Corrosion*, 2006, vol.57, n. 5, pp.387-393.
- [8] S. Blunden, T. Wallace, "Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect"; *Food and Chemical Toxicology* 2003, vol.41, pp.1651-1662.
- [9] P.K.T. Oldring, U. Nehring, "Metal packaging for foodstuffs in packaging materials", ILSI Europe Report Series, 2007.
- [10] A. Montanari, A. Pezzani, A. Cassarà, A. Quaranta, R. Lupi; "Quality of organic coatings for food cans: Evaluation techniques and prospects of improvement"; *Progress in organic coatings*, 1996, vol.29, pp.159-165.
- [11] D.Chiodi, A.Montanari, V.Kiroplastis, F.Penalba: "Improvement of Resistance to Stress Corrosion Cracking of Tinplate cans for Foodstuff", Report of ECSC Project, Contract No. 7210-PR186, 2003.
- [12] P.Hourant, "General properties of the alkaline phosphates: Major food and technical applications", *Phosphorus Research Bulletin*, 2004, vol.15, p.85-94.
- [13] ASM Metals Handbook, Vol.13: "Corrosion", 5th Edition, ASM International, 1996.
- [14] P.Pedefferri: "Corrosione e Protezione dei Materiali Metallici", Polipress 2007, Milano.
- [15] B. Page, "Packaging formats for heat-sterilised canned fish products" in *Fish Canning Handbook*, L. Bratt ed., Wiley-Blackwell, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (UK), 2010.

Abstract

Stress Corrosion Cracking of Tinpated Cans for Conserved Tuna in Oil

Keywords: Steel, Corrosion, Electron Microscopy

Stress Corrosion Cracking (SCC) is induced by the combined influence of tensile stress and a corrosive environment. SCC can occur for specific metal/environment coupling, and its effect is higher than the sum of environmental corrosiveness and stress state. Usually, the metal surface remains almost unattacked, but with fine cracks penetrating into the material. These cracks can have intergranular or transgranular morphology. SCC is classified as a catastrophic form of corrosion, since the detection of such fine cracks can be very difficult and the damage is not easily predicted.

In recent literature, several SCC cases occurring in tinplate cans for the conservation of highly proteic food (meat, tuna or pet-food) are reported. In these cases, the specific SCC damage can be very dangerous due to fine cracks that can pass through the can wall, causing the air ingress.

The present work is focused on the analysis of stress corrosion damage suffered by two different types of tinplate cans (called A and B) for oil-conserved tuna. Tinpated steel cans came from two different producers, and also the tuna meat came from different companies.

Metallic cans are usually produced using low carbon steel, tinplated and then coated with epoxyphenolic resin. From thin strips, the cans are often produced by welding. After welding, both internal and external welding regions are re-protected with epoxyphenolic film; the cans are then filled with tuna meat, filled with oil under low pressure, and finally closed and sterilized around 115-120°C.

In both examined cases, fine and branched SCC cracks were observed close to the welding regions. A deep microscopic analysis, performed by Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with a energy dispersive system (EDS), highlighted the presence of resin delamination in regions close to SCC cracks. Moreover, inside the microcracks, a mixture of corrosion products and phosphates was detected.

A chemico/physical analysis was performed on liquid phases contained in the cans. A large amount of water was present in both can types, higher for sample B than A. Moreover, the chemical analysis of the aqueous phases showed a massive presence of phosphates and bicarbonates, together with chlorides. The typical pH value was around 5.8.

Experimental results are discussed in order to explain the occurrence of SCC in the carbon steel. First of all, the occurrence of oil-water separation inside the can is necessary to induce corrosive phenomena. Moreover, the only region prone to SCC is near the welding, as a consequence of residual stresses induced by the thermal treatment. In these regions a water phase comes in contact with the steel surfaces whatever discontinuities are present in the protective epoxy-phenolic deposit. Among possible chemical environment carrying to SCC on low carbon steel, phosphates in deaerated water are the most probable in this case.

Some experimental evidence suggest that phosphates promote a polarization inversion between steel and tin.

A possible way to control SCC damage in these applications is the use of more continuous, thicker and more protective laquers on welding regions, such as powder layers (around 80 μm in thickness) obtained with thermoplastic modified polyesters.