

Meccanismo di corrosione

La corrosione di leghe Cu-Al utilizzate nel settore alimentare *Corrosion on Cu-Al alloys used in food industry*

G. Ghiara, R. Spotorno, P. Piccardo - Università degli Studi di Genova
P. Cristiani - RSE - Ricerca sul Sistema Energetico, Milano

In questo studio è stato valutato il comportamento alla corrosione di una lega di Cu-Al (CuAl10Fe3Ni) contenente Fe, utilizzata come massello per la trafilatura della pasta. I test sono stati svolti in soluzione di cloruro di sodio a diverse concentrazioni (0.1M, 0.3M, 0.5M) al fine di valutare il comportamento alla corrosione in condizioni severe di conservazione. Il lavoro ha previsto il monitoraggio del potenziale di libera corrosione e l'utilizzo di curve di polarizzazione anodica e catodica per valutare l'effetto della concentrazione della soluzione sul meccanismo generale. È stata inoltre usata la tecnica di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) per valutare l'influenza dei singoli processi del fenomeno corrosivo globale, nell'ambiente di esposizione. I risultati hanno evidenziato il diverso comportamento del materiale in funzione della molarità della soluzione utilizzata.

Parole chiave: bronzo alluminio, corrosione, NaCl, EIS, XRD

This study deals with the corrosion behavior of a Cu-Al alloy containing Fe used as a die for pasta extrusion (CuAl10Fe3Ni). Test was performed in a NaCl solution at different molarities (0.1M, 0.3M, 0.5M) in order to evaluate corrosion behavior under severe conservation conditions. In this study, open circuit potential (OCP) was monitored and polarization curves were used in order to evaluate the effect of concentration on the general mechanism. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was also used in order to evaluate the effect of the exposure to environment on the corrosion resistance and the influence of single processes on the global phenomenon. Results evidenced modifications of corrosion behavior according to the type of molarity of the solution.

Keywords: aluminum bronze, corrosion, NaCl, EIS, XRD

INTRODUZIONE

I bronzi all'alluminio sono stati largamente studiati dal punto di vista del comportamento alla corrosione per fini applicativi e l'aggiunta di elementi di lega (e.g. Ni) ha permesso il raggiungimento di valori più elevati di resistenze alla corrosione [1]. La presenza di più fasi nella matrice determina una diversa suscettibilità del materiale ai processi catodici ed anodici che ne determinano il comportamento alla corrosione [2,3]. Le variazioni di comportamento di una fase rispetto ad un'altra sono legate anche al tipo di ambiente, alla concentrazione delle specie aggressive in soluzione ed ai tempi di esposizione [4]. Ad oggi, i bronzi sono considerati tra i migliori materiali per l'utilizzo come trafilare nell'ambito della produzione di pasta nel panorama mondiale [5,6]. Le leghe utilizzate, oltre a garantire proprietà ottimali all'alimento, debbono avere caratteristiche meccaniche adatte all'utilizzo in determinate condizioni di esercizio che siano un buon compromesso tra resistenza all'usura ed alla corrosione [7,8] oltre a mantenere un elevato livello di igiene.

La legislazione relativa ai materiali e oggetti a contatto con alimenti (MOCA) si compone di regolamenti e direttive comunitarie unificate, completati da decreti nazionali qualora non esistessero misure specifiche su scala europea [9,10]. In Italia i limiti di legge relativi alla migrazione dei costituenti dei MOCA sono molto rigidi [11,12]. Tuttavia, una regolamentazione precisa concernente le buone pratiche di conservazione e stoccaggio della trafilatura non è stata ancora accuratamente considerata [10]. Nel caso di leghe per applicazioni industriali di tipo alimentare i tempi di esposizione e di lavaggio delle trafilature sono un'importante fattore da tenere in considerazione per evitare processi corrosivi che possano portare a rilascio ionico al di sopra dei limiti preposti dalla normativa vigente e la suscettibilità alla corrosione e al rilascio ionico è tanto più elevata quanto più inadeguate sono le misure di prevenzione del rischio.

In questo studio è stato valutato il comportamento di una lega Cu-Al di composizione nota (CuAl10Fe3Ni), simulando condizioni di conservazione molto severe tramite l'esposizione del materiale a soluzioni con diversa concentrazione di NaCl (0.1M, 0.3M, 0.5M). Sono state utilizzate tecniche elettrochimiche, quali il monitoraggio del potenziale di libera corrosione, tecniche potenziometriche di polarizzazione anodica e catodica e di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) al fine di valutare l'effetto dell'ambiente di esposizione sulla resistenza alla corrosione e l'influenza dei singoli processi sul fenomeno globale.

Corrosion Mechanism

MATERIALI E METODI

Per lo studio è stato utilizzato un bronzo all'alluminio contenente Fe di composizione nota (CuAl10Fe3Ni). Campioni circolari dal diametro di 0.5 cm sono stati ricavati da un massello e sono stati caratterizzati per via metallografica. La microstruttura dei campioni presenta le caratteristiche tipiche di un greggio di colata e presenta fase α , β' e $\alpha+\gamma_2$ con precipitazione di composti intermetallici ricchi in ferro e denominati Fe(δ). I campioni sono stati successivamente immersi in tre soluzioni di NaCl a diverse concentrazioni (0.1M, 0.3M, 0.5M) per un periodo limitato di 5 ore. La scelta di questo periodo limitato di tempo di esposizione è dovuta alle condizioni di esercizio, che prevedono simili tempi di immersione della lega in soluzioni atte ad eliminare i residui di pasta dal massello dopo l'uso.

Le misure elettrochimiche sono state svolte con una classica cella a tre elettrodi, utilizzando il campione di bronzo come elettrodo di lavoro (WE), del filo di platino come contro elettrodo (CE) e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl saturato di KCl (RE). Al fine di mantenere costante la geometria della cella ed evitare cadute ohmiche, è stato utilizzato un capillare di Luggin posizionato vicino al WE. Le analisi potenziometriche e di spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS) sono state effettuate mediante un potenziostato Solartron 1287 ed un analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1260. È stato monitorato il potenziale di libera corrosione (OCP) e sono state effettuate curve potenziodinamiche di polarizzazione anodica: da -0.2 V vs OCP a 0.4 V vs RE, e polarizzazione catodica: da 0.1 V vs OCP a -1.2 V vs RE, con una velocità di scansione di 10mV min⁻¹. Le misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica sono state effettuate applicando un'ampiezza del segnale a.c. di 10mV nell'intervallo di frequenza 200kHz-10mHz. Gli spettri di impedenza sono stati analizzati utilizzando la tecnica di Analisi di Impedenza Differenziale (DIA) mediante un approccio strutturale [13, 14] che permette di caratterizzare la distribuzione delle costanti temporali del sistema. Le informazioni ottenute dalla tecnica DIA riguardanti la struttura del modello sono state utilizzate per effettuare l'identificazione parametrica mediante il metodo di regressione non lineare (CNRLS) [15-18].

La caratterizzazione post-sperimentale è stata eseguita mediante diffrazione a raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM) e analisi elementare (EDS) sulla superficie dei campioni.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il potenziale di libera corrosione del materiale esposto alle tre diverse concentrazioni di NaCl (0.1M, 0.3M e 0.5M), monitorato per un arco di tempo di 5 ore, è riportato in Figura 1.

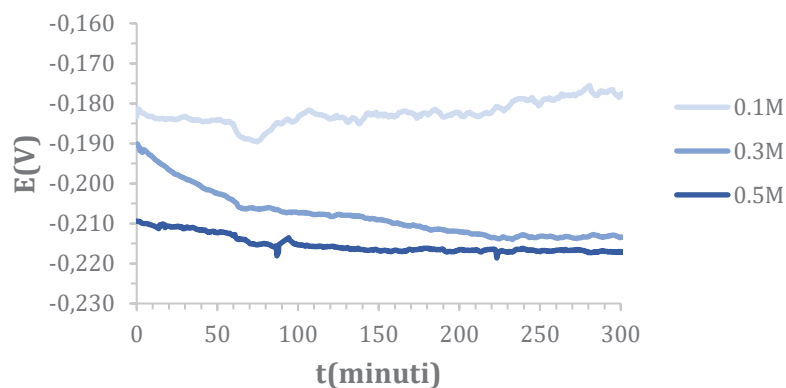


Fig. 1 - Monitoraggio per 5 ore del potenziale di libera corrosione del campione di Cu-Al a diverse concentrazioni di NaCl. *5-hours-OCP-monitoring of samples at different concentrations of NaCl.*

Il grafico evidenzia il diverso trend del potenziale in funzione della concentrazione impiegata. Vi è una variazione di OCP già a partire dai primi momenti di immersione, con valori che tendono a divenire più negativi all'aumento della concentrazione di NaCl. Nell'arco di 5 ore, infatti, il potenziale di libera corrosione diminuisce per entrambe le concentrazioni 0.3M e 0.5M. Ciò non è riscontrabile per la concentrazione 0.1M in cui vi è una nobilitazione del potenziale di libera corrosione nel tempo ed oscillazioni attorno ad un valore medio. In Figura 2a e 2b sono state riportate le curve potenziodinamiche anodiche e catodiche ottenute dopo stabilizzazione dell'OCP.

Meccanismo di corrosione

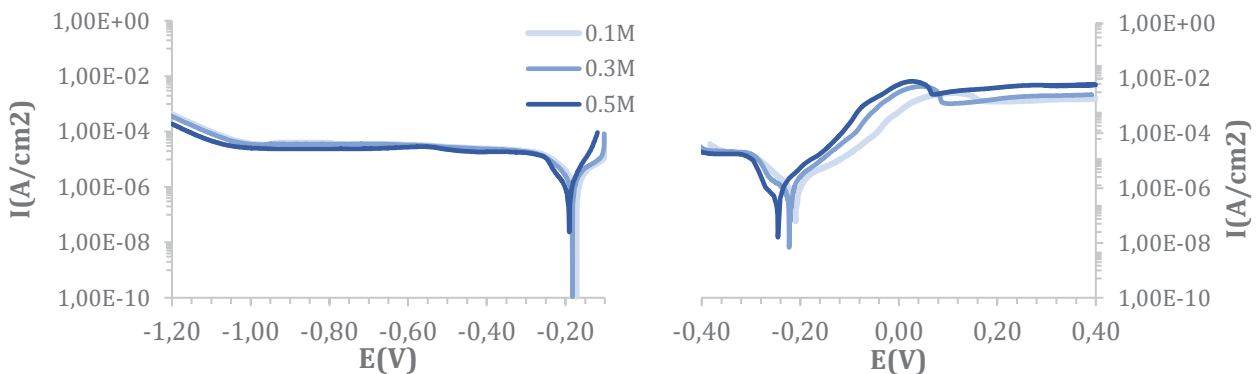


Fig. 2 - Curve di polarizzazione: a) polarizzazione catodica; b) polarizzazione anodica. *Polarization curves: a) cathodic polarization; b) anodic polarization*

Le curve di polarizzazione catodica mostrano un medesimo andamento, con processi di riduzione imputabili all'ossigeno disciolto in soluzione e all'acqua, sebbene si evidenzino variazioni del potenziale di corrosione in coerenza con i valori riscontrati dall'OCP. Le curve anodiche mostrano per ogni campione un comportamento attivo-passivo. Vi è inoltre un aumento della densità di corrente proporzionale a concentrazioni saline crescenti. Si evidenzia una prima regione attiva di dissoluzione delle specie ossidate, in cui il processo è determinato dal trasporto di carica. Essa è seguita da una transizione attivo-passiva e da un plateau caratteristico di una regione di corrente limite, in cui il fenomeno determinante è il trasporto di massa. Se si considera il campione immerso in NaCl 0.1M si nota uno spostamento della transizione attivo-passiva verso valori più positivi di potenziale con mantenimento della regione di attività per potenziali maggiori.

Dagli spettri di impedenza è possibile distinguere la presenza di almeno due macro processi. L'analisi strutturale dei dati mediante la tecnica DIA ha permesso di ipotizzare i circuiti in Fig. 3 con deconvoluzione degli spettri e quantificazione dei singoli contributi. Una resistenza in serie R-s identifica il contributo resistivo della soluzione. Per elevate concentrazioni di NaCl il circuito equivalente è risultato composto da una prima maglia R/CPE e una seconda caratterizzata da due costanti temporali attribuibili alla presenza di un processo R/CPE associato ad un Warburg. L'intervallo delle elevate frequenze è stato interpolato tramite la prima maglia (R-I/CPE-I), la quale è stata attribuita alla formazione del doppio strato elettrico. La seconda maglia, con la quale si interpolano le medie e basse frequenze, è stata attribuita a processi che riguardano le proprietà del film (R-II/CPE-II) e al trasporto di massa legato a fenomeni diffusivi (Ws-III). A basse concentrazioni di NaCl, il processo ad elevate frequenze è assimilabile a quanto misurato nel caso precedente. Nell'intervallo delle basse frequenze sono stati misurati processi diffusivi elevati (Ws-III) che non hanno permesso di distinguere i contributi legati al film. Pertanto, il circuito equivalente è risultato differente nell'intervallo delle frequenze intermedie. Misure effettuate sul campione immerso in 0.3M hanno evidenziato un comportamento associabile a quanto osservato per la concentrazione 0.5M.

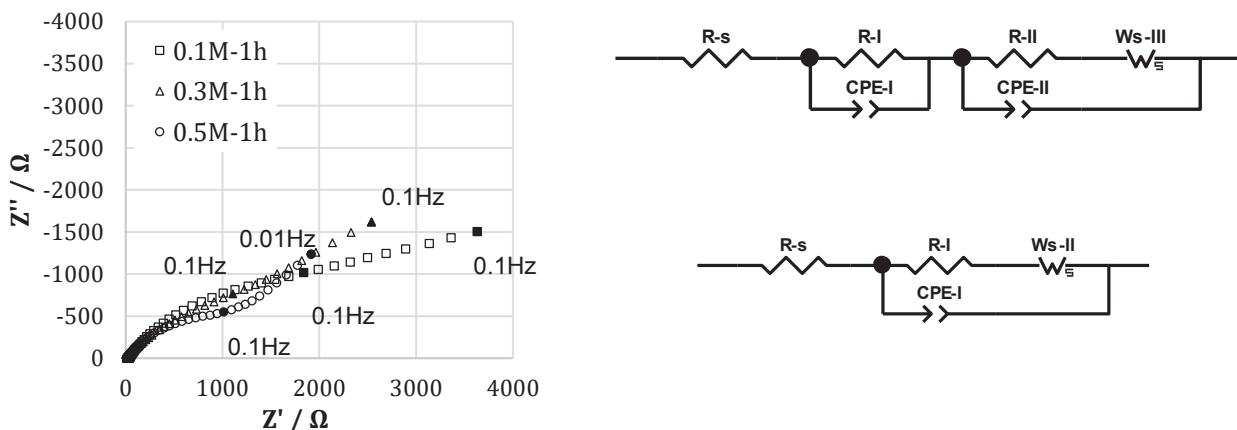


Fig. 3 - Spettri di impedenza elettrochimica per i campioni esposti alle diverse soluzioni e misurati dopo 1 ora di immersione e relativi circuiti equivalenti. *Impedance spectra for samples exposed to different concentrations measured after 1-hour immersion and relative equivalent circuits.*

Corrosion Mechanism

La caratterizzazione post-sperimentale tramite XRD e SEM-EDS sui campioni dopo polarizzazione ha evidenziato variazioni in termini di prodotti di corrosione. Si possono identificare due gruppi di comportamento attribuibili rispettivamente al campione 0.1M e ai campioni 0.3M e 0.5M. Per il campione immerso in soluzione a concentrazione più bassa si sono riscontrati composti del Cu del tipo $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Si evidenziano inoltre zone di ossidazione preferenziale dell'Al e del Fe con precipitazione di ossidi superficiali, distribuiti in maniera disomogenea (figura 5a).

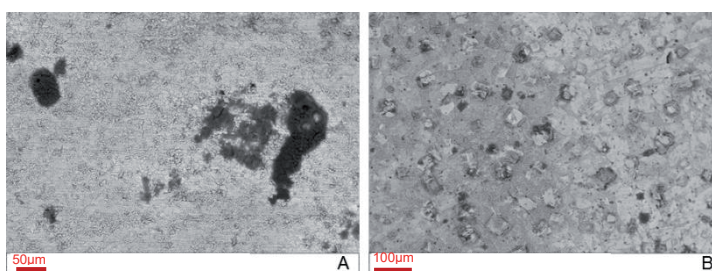


Fig. 5 - Micrografie SEM-BSE dei campioni sottoposti a polarizzazione anodica: a) ingrandimento 500x di campione 0.1M; b) ingrandimento 300x di campione 0.5M. *SEM-BSE micrographs of anodically polarized samples: a) 500x magnification of 0.1M sample; b) 300x magnification of 0.5M sample*

Con l'aumento della concentrazione di NaCl, si notano variazioni superficiali e dei prodotti di corrosione. Si osservano zone preferenziali di adsorbimento di NaCl le quali fungono da centri anodici di dissoluzione dell'Al in lega e ri-precipitazione come Al_2O_3 . In corrispondenza di queste zone, vi è formazione quasi esclusiva di ossidi di Cu. Sono stati inoltre rilevati composti del Cu, Al e Fe in uno strato di ossidazione distribuito nelle aree attigue alle zone ricche di NaCl (figura 5b).

CONCLUSIONI

Il fenomeno di corrosione su campioni di bronzo all'alluminio contenente ferro (CuAl10Fe3Ni) è stato documentato mediante tecniche elettrochimiche di polarizzazione e la misura dell'OCP nell'arco di 5 ore, ed è stato confermato da analisi post-sperimentali. L'aumento della concentrazione di NaCl ha influenzato significativamente il comportamento globale del materiale. Le polarizzazioni anodiche e catodiche hanno permesso di identificare due aspetti distinti e rilevanti, caratterizzati, rispettivamente, da variazioni di prodotti di corrosione e di dissoluzione ionica. I risultati ottenuti sono coerenti con quanto rivelato dalla spettroscopia di impedenza elettrochimica e sottolineano il contributo dei singoli fenomeni di formazione del film di ossidazione e di de-aluminificazione sul processo corrosivo globale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. J. MEIGH, Cast and wrought aluminium bronzes: processes properties and structure, IOM Communications Ltd, London (2000)
- [2] M. J. PRYOR, J. C. FISTER, J. Electrochem. Soc., **131**, 6, (1984), p.1230
- [3] P. SURY, H. R. OSWALD, Corr. Sci., **12**, (1972), p. 77
- [4] A. V. BENEDETTI, P. T. A. SUMODJO, K. NOBE, P. L. CABOT, W. G. PROUD, Electrochim. Acta, **40**, 16, (1995), p. 2657
- [5] A. G. GAONKAR (ed), Food processing: recent developments, Elsevier, Oxford (1995)
- [6] R. DE PINHO FERREIRA GUINÉ, P. M. DOS REIS CORREIA (eds), Engineering Aspects of Cereal and Cereal-Based Products, John Wiley and sons, Dublin (2013)
- [7] M. MASKAN, A. ALTAN (eds) Advances in Food Extrusion Technology, John Wiley & sons, Hoboken (2011)
- [8] Y.-J. CHO, S. KANG (eds) Emerging Technologies for Food Quality and Food Safety Evaluation, Taylor and Francis, Boca Raton (2011)
- [9] Regulation 1935/2004/EC
- [10] Directive 2006/42/EC
- [11] D.M. 21/03/1973
- [12] A. A. V. V., Metals and alloys used in food contact materials and articles, European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM), (2013)
- [13] Z. STOYNOV, Polish J. Chem., **71**, (1997), p. 1204
- [14] D. VLADIKOVA, P. ZOLTOWSKI, E. MAKOWSKA, Z. STOYNOV, Electrochim. Acta, **47**, 47, (2002), p. 2943
- [15] K. LEVENBERG, Q. Appl. Math. **2**, (1944), p. 164
- [16] D. W. MARQUARDT, J. Soc. Ind. Appl. Math., **11**, 431, (1963), p. 364
- [17] B. A. BOUKAMP, Solid State Ionics, **20**, 31, (1986), p. 362
- [18] J. R. MACDONALD, L. D. POTTER, Solid State Ionics, **24**, 61, (1987), p. 363