

Effetto della finitura superficiale sul rilascio in soluzione di leghe a base rame utilizzate nell'industria di trafilatura della pasta

G. Ghiara, C. Usai, R. Spotorno, P. Piccardo, A. Adobati,

Questo studio è volto a valutare il rilascio ionico in soluzione di trafilature metalliche comunemente utilizzate nell'industria della pasta (CuAl10Fe3, CuZn40 Pb 0,05 wt. %, CuZn40 Pb 0,20 wt. %) durante stoccaggio. Sono stati valutati l'effetto della finitura superficiale sui prodotti di corrosione ed il rilascio in soluzione in un sistema simulante le condizioni di conservazione di queste leghe adottate da terze parti. Le analisi hanno evidenziato risultati differenti a seconda della lega in esame e del tipo di finitura superficiale, con variazioni significative in termini di rilascio per la lega CuAl10Fe3.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE – RILASCIO – PASTA – BRONZI – STOCCAGGIO

INTRODUZIONE

La pasta italiana è un marchio universalmente riconosciuto per qualità e corrispondenza al gusto del consumatore. Tali qualità sono legate al tipo di materia prima ed al processo produttivo. La trafilatura è tra le fasi più importanti nel processo di produzione della pasta alimentare (1). Per mezzo di un estrusore l'impasto viene forzato per compressione a passare attraverso una trafilatura dotata di inserti della forma desiderata (2). Tali inserti determinano, unitamente all'estrusione, il formato della pasta prodotta. A prescindere dall'impasto, la qualità organolettica del prodotto finale viene direttamente collegata al processo di trafilatura ed in particolare all'utilizzo di una lega definita come bronzo, la quale permette di ottenere finiture superficiali adeguate alle richieste dei consumatori (3,4). Questo processo distingue il prodotto di qualità (definito come aspetto superficiale, capacità di assorbire i condimenti, sensazione tattile) dal prodotto di base normalmente trafilato in teflon o acciaio inox (5). Il procedimento applicato è simile, tuttavia la scelta del materiale conferisce al prodotto caratteristiche differenti. I masselli dotati di inserti in teflon sono lisci e scorrevoli, consentono una maggiore velocità di produzione, e danno come risultato finale un prodotto dalla superficie liscia e dall'aspetto lucido (6). Le trafilature in bronzo esercitano sull'impasto una frizione che produce sulla superficie delle micro lesioni le quali, a seguito del processo di essiccazione, conferiscono alla pasta carattere rugoso e poroso. Questo tipo di processo consente un maggiore trattenimento dei condimenti ma risulta più stressante per l'impasto, che deve essere pertanto prodotto a partire da semole di buona qualità. L'introduzione sul mercato di materiali con elementi di lega potenzialmente pericolosi se rilasciati

negli alimenti e la crescente attenzione per la qualità del cibo ai fini di migliorare lo stato di salute generale della popolazione, hanno portato alla definizione di misure di controllo sul sistema filiera industriale (7). Le direttive europee definiscono infatti i parametri correlati alle buone pratiche di manifattura e queste devono consentire livelli di igiene adeguati al consumo umano (8).

Lo scopo di questo lavoro è la verifica del rilascio di diverse leghe a base rame sottoposte a due diverse finiture superficiali al fine di definire i parametri migliori in termini di igiene del prodotto finale. Sono state effettuate prove di immersione per 10 giorni in una soluzione di NaCl 0.1M in condizioni aerate e sono stati caratterizzati periodicamente sia i campioni che le soluzioni tramite tecniche microscopiche (SEM-EDS) e spettroscopiche (spettroscopia Raman e ICP-OES).

**Giorgia Ghiara, Chantal Usai,
Roberto Spotorno, Paolo Piccardo**

DCCI-Università degli studi di Genova,
Via Dodecaneso 31, 16146 Genova, Italia

Andrea Adobati

MetalLeghe s.r.l, Via Moie 705/b, 24059 Urgnano (BG), Italia

MATERIALI E METODI

I campioni utilizzati per lo studio sono provenienti da masselli colati che vengono normalmente utilizzati per l'estrusione della

pasta. La tabella 1 mostra le composizioni nominali delle leghe in esame.

Tab. 1 – Composizione nominale in wt% delle leghe studiate/ Nominal composition in wt. % of the alloys studied

Massa percentuale [wt%]											
Materiale	Lega	Al	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Si	Sn	Zn
CuAl10Fe3	1	9.3 – 10.3	-	resto	2.75 - 4	1	-	-	-	-	-
CuZn40Pb 0,05%	2	≤ 0.3	-	59 -61	≤ 0.7	-	≤ 0.5	-	≤ 0.3	≤ 1	resto
CuZn40Pb 0,20%	3	≤ 0.4	≤ 0.05	59 -61	≤ 0.3	0.5	≤ 0.6	≤ 0.15	≤ 0.05	≤ 0.6	resto

Dato che la microstruttura del getto varia da punto a punto secondo le condizioni di raffreddamento, sono stati effettuati dei tagli in zone specifiche del massello: per tutti i tipi di leghe il prelievo è stato effettuato al cuore al fine di ottenere sezioni rappresentative. Le leghe sono poi state caratterizzate preliminarmente tramite le classiche tecniche metallografiche quali microscopia ottica ed elettronica dopo attacco metallografico con soluzione acquosa acida di FeCl₃, al fine di evidenziarne composizione, microstruttura e fasi presenti.

Sono state effettuate prove di rilascio in soluzione su due set di campioni a diverso grado di rugosità, rispettivamente sospensione diamantata da 1 μm (finitura A) e carta abrasiva 1000 SiC (finitura B). Tali condizioni consistono nell'immersione prolungata delle trafilè in acqua dove i residui di pasta ancora a contatto con i masselli contribuiscono al rilascio nel sistema di ioni cloruro (Cl⁻). Pertanto, per simulare condizioni di stoccaggio drastiche, si è scelto di utilizzare una soluzione di NaCl 0.1 M. Per entrambi i tipi di prove è stato monitorato l'andamento giornaliero del fenomeno in esame per un tempo totale di 10 giorni. Ciò è stato ripetuto per ogni set e per ogni lega per un totale di 60 prelievi. Le soluzioni sono state analizzate mediante spettroscopia atomica di emissione con sorgente a plasma indotto da radiofrequenze (ICP- AES)

Sono state effettuate inoltre prove di corrosione ad immersione sui campioni di lega verificando la formazione dei prodotti di

corrosione con andamento giornaliero. Tutti i campioni sono stati caratterizzati utilizzando: microscopia ottica (LOM), al fine di osservare lo sviluppo dei prodotti di corrosione; microscopia elettronica a scansione (SEM), al fine di verificare lo stato della superficie; spettroscopia microRaman (μRS) al fine di caratterizzare la natura dei prodotti di corrosione sviluppati.

RISULTATI

Caratterizzazione preliminare

La lega 1 mostra una microstruttura complessa e disomogenea in cui si possono distinguere cristalli primari di α circondati da una seconda fase non omogenea, identificata come β'. Si nota ai bordi di fase la formazione eutetoidica lamellare α+γ₂. Sono inoltre ben visibili le inclusioni dovute alla presenza dei composti intermetallici Fe(δ), suddivisibili in due diverse tipologie: inclusioni dendritiche di dimensioni maggiori e globulari di dimensioni più ridotte (Fig. 1A). Le leghe 2 e 3 presentano entrambe una microstruttura omogenea composta da cristalli primari di β₂ circondati da una seconda fase α (Fig. 1B). Sono inoltre visibili micro inclusioni disperse dovute al contenuto di Pb non miscibile con la matrice. A seconda del contenuto di Pb la microstruttura risulta caratterizzata da grani di diverse dimensioni. La sua maggior quantità determina infatti dimensioni del grano minori (Fig. 1C).

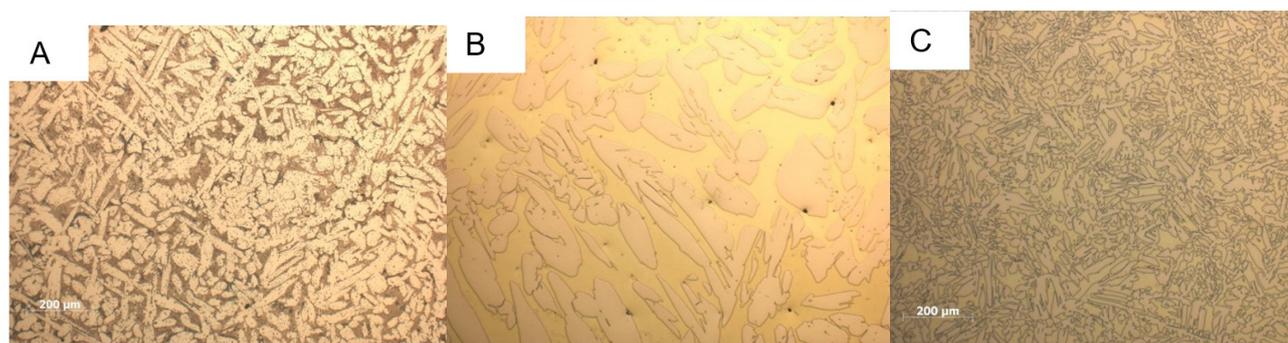


Fig. 1 – Micrografie 100x LOM delle leghe in esame dopo attacco con FeCl₃: (A) lega 1; (B) lega 2; (C) lega 3/ 100x micrographs of the alloys after etching with FeCl₃: (A) alloy 1; (B) alloy 2; (C) alloy 3.

Rilascio in soluzione

Nel comportamento a corrosione in soluzione di NaCl della lega CuAl10Fe3 è possibile osservare una tendenza comune per le due finiture superficiali. Il rilascio del Cu (Fig. 2A) assume un andamento crescente per entrambe le finiture. Tra i due set è tuttavia individuabile una significativa differenza in termini di quantità di rilascio, la cui ampiezza cresce con il tempo presentando una pendenza più marcata ed un rilascio più

elevato per la finitura B. L'Al (Fig. 2B) presenta un andamento crescente, con picchi di rilascio localizzati in giorni diversi a seconda delle finiture (rispettivamente giorno 9 o 196h per la finitura A e giorno 1 o 4h e giorno 6 o 124h per la finitura B). Fatta esclusione per i massimi di rilascio localizzati, l'entità del fenomeno nelle zone di linearità risulta paragonabile per i due set di campioni.

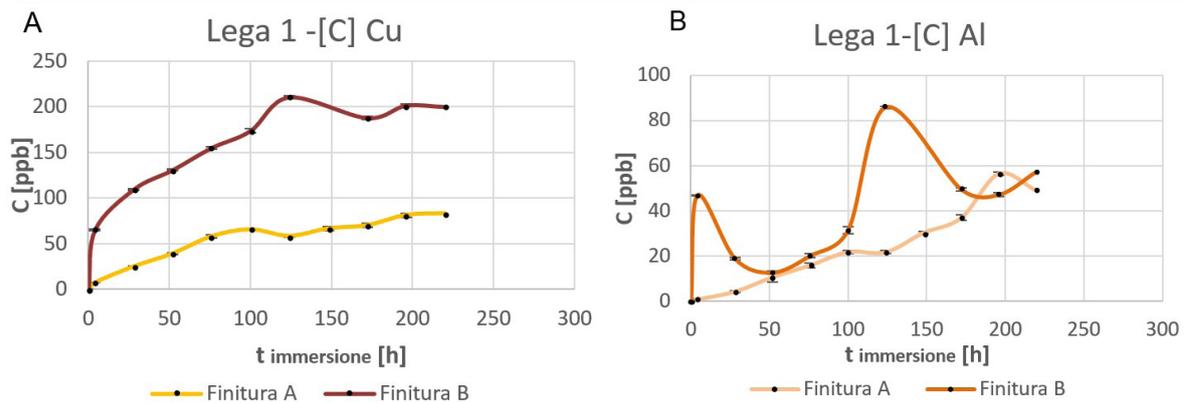


Fig. 2 – Andamento della concentrazione in soluzione a seconda della diversa finitura per la lega 1 di: (A) Cu (B) Al. Risultati in $\mu\text{g/L}$. / Trend of the concentration in solution for alloy 1 according to the different surface finishing of: (A) Cu; (B) Al. Results in $\mu\text{g/L}$.

Le leghe CuZn presentano un rilascio in soluzione caratterizzato da un andamento comune: in entrambe le leghe il fenomeno assume una tendenza di crescita molto più elevata per lo Zn che per il Cu. Per la lega 2 il grado di finitura superficiale A ($1\mu\text{m}$) influenza positivamente il rilascio del Cu ma non quello dello Zn, fenomeno che invece è invertito per la lega 3 (Fig. 3).

Se si considera il Pb non si nota una variazione del rilascio nel tempo in quanto dopo le prime ore di immersione la concentrazione del metallo in soluzione si attesta su valori comparabili per entrambe le finiture e per entrambi i sistemi, con valore medio di $12\pm 2\mu\text{g/L}$ (non visibile).

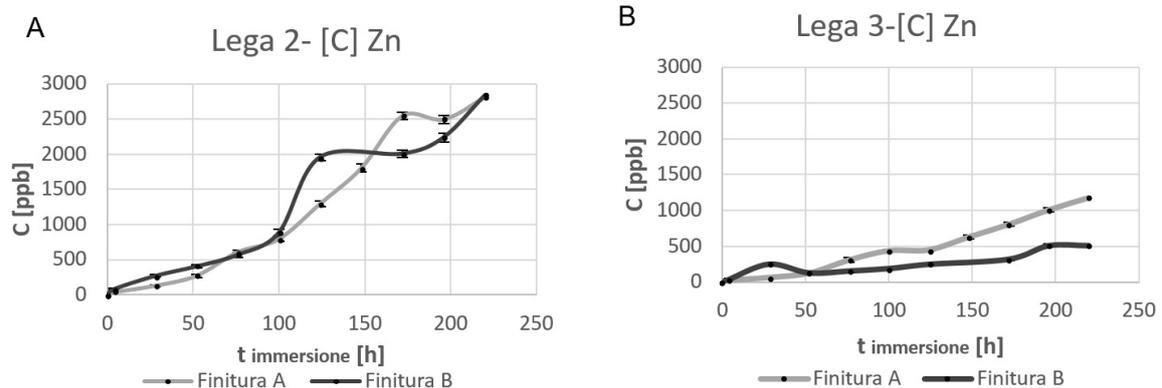


Fig. 3 – Andamento della concentrazione di Zn in soluzione a seconda della diversa finitura di: (A) lega 2; (B) lega 3. Risultati in $\mu\text{g/L}$. / Trend of the concentration of Zn in solution according to the different surface finishing of: (A) alloy 2; (B) alloy 3. Results in $\mu\text{g/L}$.

Prove ad immersione

Le prove ad immersione hanno permesso una migliore comprensione del meccanismo di corrosione sulla base della rugosità superficiale imposta ai provini. I prodotti di corrosione sviluppatasi sulla superficie della lega 1

sono in accordo con quanto riportato per leghe studiate in letteratura (9,10): si evidenzia una sottile film di ossidi costituito da $\text{Cu}_2\text{O}(s)$ ed $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ con presenza di idrossidi e cloruri idrati (Fig. 4). La formazione di tale strato protettivo è coerente con il fenomeno della dealuminificazione, evidenziato per entram-

be le finiture. Il meccanismo prevede la dissoluzione selettiva di Al, visibile nelle prime ore di immersione, e la conseguente formazione di uno strato di Al_2O_3 , giustificato dai valori di rilascio. Le analisi evidenziano per entrambe le finiture superficiali corrosione localizzata per vaiolatura in corrispondenza delle inclusioni di Fe(δ). Vi è distacco delle inclusioni o dissoluzione e precipitazione di prodotti di corrosione di Fe ed Al contenenti

O e Cl nelle zone circostanti. L'influenza della finitura varia a seconda dell'elemento considerato e per entità di rilascio. In generale, per tutti gli elementi la finitura A (1 μm) determina un ritardo del processo di corrosione del pezzo. Sono stati infatti osservati picchi di rilascio con ritardi temporali significativi (96h per il primo processo e 72h per il secondo) per gli elementi Al e Fe.

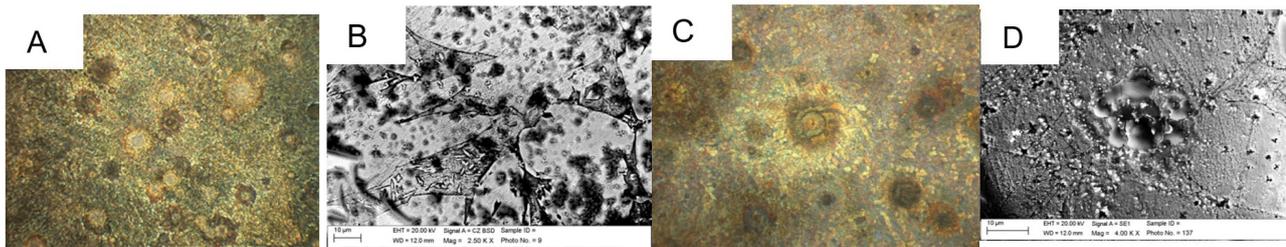


Fig. 4 – Micrografie LOM e SEM della lega 1 che mostrano i prodotti di corrosione formati per la finitura superficiale A: (A) 25x LOM, 24h (B) 2500x SEM-BSE, 48h (C) 50x LOM, 96h; (D) 4000x SEM-SE, 240h/ LOM and SEM micrographs of alloy 1 showing corrosion products formed for surface finishing A: (A) 25x LOM, 24h (B) 2500x SEM-BSE, 48h (C) 50x LOM, 96h; (D) 4000x SEM-SE, 240h.

I prodotti di corrosione sviluppatasi sulla superficie delle leghe 2 e 3 sono in accordo con quanto riportato per leghe studiate in letteratura (11): lo strato di corrosione primario sulla superficie è costituito prevalentemente da ossidi e idrossidi di Cu, con specie prioritaria Cu_2O . Alla formazione di tale strato è rapportabile l'andamento del rilascio di Cu, molto minore rispetto a

quello dello Zn. In entrambe le leghe si sono osservati gli effetti tipici della dezincificazione. L'andamento fortemente crescente e l'elevata entità del rilascio di Zn sono quindi correlabili con la dealligazione selettiva dell'elemento. Tale processo ha avuto origine sulla fase β_2 e sono infatti visibili (Fig.5) all'interno della fase, zone con morfologia tipicamente spugnosa.

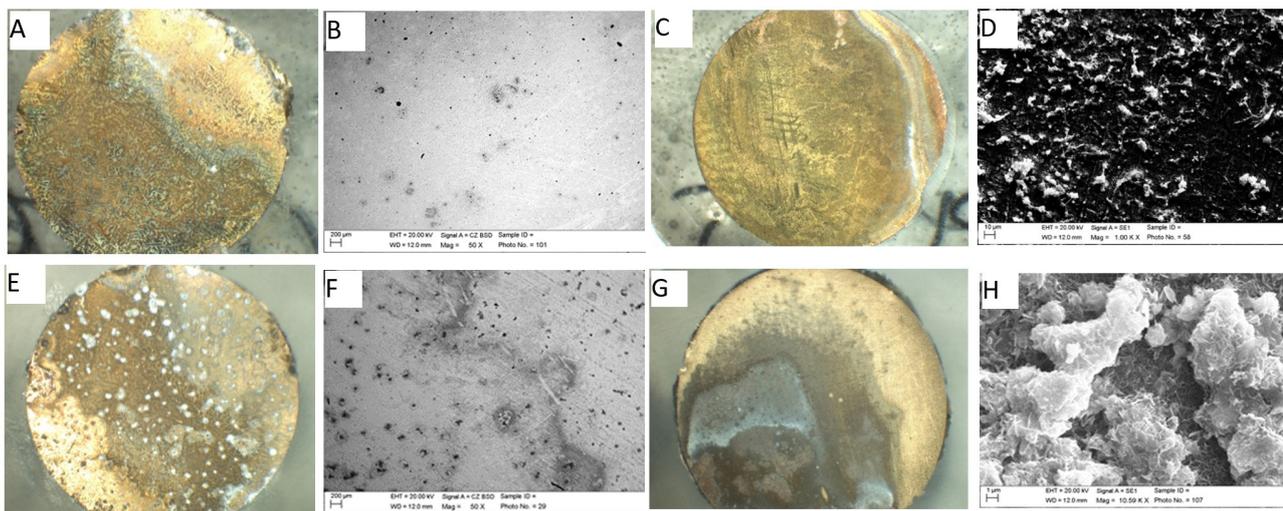


Fig. 5 –Micrografie LOM e SEM delle leghe 2 e 3 che mostrano i prodotti di corrosione formati per le diverse finiture a 240h. Riga superiore, finitura A: (A) lega 2, 6x LOM; (B) lega 2, 50x SEM-BSE; (C) lega 3, 6x LOM; (D) lega 3, 1000x SEM-SE. Riga inferiore, finitura B: (E) lega 2, 6x LOM; (F) lega 2, 50x SEM-BSE; (G) lega 3, 6x LOM; (H) lega 3, 10500x SEM-SE/LOM and SEM micrographs of alloys 2 and 3 showing corrosion products formed for the different surface finishing after 240h. Top row, set A: (A) alloy 2, 6x LOM; (B) alloy 2, 50x SEM-BSE; (C) alloy 3, 6x LOM; (D) alloy 3, 1000x SEM-SE. Bottom row, set B: (E) alloy 2, 6x LOM; (F) alloy 2, 50x SEM-BSE; (G) alloy 3, 6x LOM; (H) alloy 3, 10500x.

L'elevata concentrazione di Zn^{2+} in soluzione arricchisce lo strato di corrosione di ZnO e di $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ che sono osservabili in tempi e quantità diverse per le due finiture. Le analisi effettuate hanno inoltre permesso di evidenziare che le inclusioni di Pb, formatesi durante solidificazione, sono soggette a corrosione selettiva e prodotti di corrosione del Pb sono stati individuati in corrispondenza delle cavità formatesi. In base a ciò si può ipotizzare che la sua dissoluzione sia avvenuta nei primi momenti di immersione e che la finitura non abbia influito sul suo rilascio. Se si tiene conto esclusivamente dell'andamento del sistema senza focalizzarsi sull'entità del rilascio, è possibile identificare la finitura A ($1 \mu m$) come un fattore che induce un ritardo nel fenomeno. L'entità del ritardo temporale varia a seconda della lega considerata e dell'elemento in esame, in un intervallo compreso tra 24 e 72h. Inoltre, la percentuale di Pb nelle due leghe può parzialmente spiegare i valori confrontabili di rilascio di Cu e Zn a seconda della diversa finitura. Esso agisce sulla tipologia di attacco corrosivo e quindi sulla velocità di corrosione (12,13): la lega 3 si è infatti dimostrata quella con

resistenza a corrosione più elevata.

CONCLUSIONI

Dall'analisi dei dati ottenuti si può concludere che:

- . il diverso grado di finitura superficiale modifica il fenomeno modulando la velocità dei processi corrosivi, e può dunque aumentare il tempo di vita dei masselli in esercizio, riducendo nel contempo il rilascio in soluzione di alcuni elementi, in particolare Cu;
- . a fronte di valori di rilascio paragonabili, un maggior contenuto di Pb determina un effetto positivo sul sistema, rendendo la lega 3 meno soggetta a corrosione;
- . un basso contenuto di Pb (lega 2) favorisce l'insorgenza di corrosione localizzata in corrispondenza delle inclusioni, fenomeno che contribuisce a ridurre il tempo di vita del pezzo e causare un incremento di rilascio in soluzione degli altri elementi;
- . la lega CuAl10Fe3 si è rivelata essere quella maggiormente soggetta a corrosione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Gray D.R, Chinnaswamy R. (1995) In: Food Processing: Recent Developments, A. G. Gaonkar, ed., Elsevier Science & Technology Books, London, pp. 241-268
- [2] Lelieveld H.L.M., Holah J., Gabric D., eds (2016). Handbook of Hygiene Control in the Food Industry, Woodhead Publishing, Cambridge
- [3] Lucisano M., Pagani M.A., Mariotti M., Locatelli D.P. (2008). Influence of die material on pasta characteristics. Food Res Intl ,41, p. 646–652
- [4] Mercier S, Des Marchais L.-P., Villeneuve, S., Foisy, M. (2011). Effect of die material on engineering properties of dried pasta. Procedia Food Sci, 1, p. 557–562
- [5] Trasca T.I., Groza I., Rinovetz A., Rivisi A., & Rado, B.P. (2007). The Study of the Behaviour of Polytetrafluoroethylene Dies for Pasta Extrusion Comparative with Bronze Dies. MATERIALE PLASTICE, 44(4), p. 307-309
- [6] Yoshino M., Ogawa T., Adachi S. (2013). Properties and Water Sorption Characteristics of Spaghetti Prepared Using Various Dies. J Food Sci, 78 (4), p. E520-525
- [7] JECFA (1982). Evaluation of certain food additives and contaminants. Twenty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. World Health Organization, Technical Report Series 683

- [8] FAO/WHO (2010). Summary and conclusions of the seventy-third meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Geneva, 8–17 June 2010. Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations; Geneva, World Health Organization.
- [9] Ateya B.G., Ashour B.A, Sayed S.M. (1994). Stress corrosion behaviour of an aluminium bronze in saline water, Corrosion, January 1994.
- [10] Schussler A., Emer H.B. (1993). The corrosion of the nickel-aluminium bronzes in sea water. Protective layer formation and the passivation mechanism, Corrosion Sci., 34, p. 1793-1815.
- [11] Zhou P., Hutchison M.J., Erning J.W., Scully J.R., Ogle K., (2017). An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion, Electrochimica Acta, 229, p. 141-154.
- [12] Francis R., The Corrosion of Copper and Its Alloys, 2010.
- [13] Sugawara H., Ebiko H. (1967). Dezincification of Brass, Corrosion Sci., 7, p. 513-523.

The effect of surface finishing on the ionic release of copper-based alloys used in the industry of pasta extrusion

This study is focused on the evaluation of the ionic release of metallic materials commonly used as dies in the Italian manufacturing of pasta (CuAl10Fe3, CuZn40Pb 0,05 wt. %, CuZn40Pb 0,20 wt.%) during storage. The effect of the surface finishing on the corrosion products and the ionic release were evaluated in a system mimicking common conservation procedures adopted by third parties. Analyses evidenced different responses according to the system under consideration and surface finishing with important variations in terms of release for the CuAl10Fe3 alloy.

KEYWORDS: CORROSION – RELEASE – PASTA – BRONZES – STORAGE