

Capitolo 14

Compatibilità dell'alluminio e delle sue leghe con i prodotti chimici ed alimentari

14.1. Introduzione

Lo sviluppo delle applicazioni dell'alluminio e delle sue leghe nella nostra civiltà industriale trova le sue ragioni in molti fattori, come la leggerezza, la facile formabilità, la diversificazione delle caratteristiche meccaniche legata ai processi di alligazione e di trattamento termico. Un fattore determinante è anche l'elevata resistenza che i manufatti di alluminio presentano agli agenti atmosferici ed a numerose sostanze chimiche ed alimentari. In molti casi, infatti, lo strato d'ossido di passivazione che si forma immediatamente sulla superficie del metallo non appena questa è esposta all'aria, conferisce una sufficiente resistenza alla corrosione ed impedisce l'attacco chimico del metallo stesso.

L'alluminio è perciò in molti casi "inerte" nei confronti dell'ambiente e delle sostanze con le quali entra in contatto.

Si noti che tale inerzia ha un doppio valore: se da un lato il metallo inerte non subisce fenomeni di degrado, dall'altro le sostanze contenute, non interagendo con il metallo, non subiscono alterazioni dovute alla sua presenza.

Questa situazione è di particolare importanza nel caso di sostanze alimentari che, grazie ad una chimica complessa, hanno i loro principali valori nelle caratteristiche organolettiche (aromi, sapori, colori, etc.) che devono essere il più possibile preservate.

Ovviamente, un esame più accurato dei processi di interazione tra metallo, ambiente e sostanze a contatto, porta ad un panorama complesso nel quale vanno esaminati gli effetti legati sia alla purezza del metallo che alle condizioni ambientali (temperatura, presenza di umidità, tempo di contatto), così come alla presenza di sostanze ritardanti o acceleranti i processi corrosivi. La casistica possibile è stata studiata in modo approfondito e sono perciò disponibili strumenti di aiuto alla scelta del materiale per una data applicazione, come le tabelle di compatibilità che compaiono nel presente capitolo.

Va sottolineato comunque che è sempre necessario conoscere la generalità dei fenomeni ed i fattori che maggiormente influenzano l'entità degli effetti del contatto tra i materiali e gli ambienti per evitare, sin dalle prime fasi di progettazione, gravi sottostime o onerosi sovradimensionamenti.

Per questo si premette alle tabelle di compatibilità una breve nota sulle generalità del comportamento alla corrosione dell'alluminio e delle sue leghe.

14.2. Caratteristiche generali della resistenza alla corrosione dell'alluminio e delle sue leghe

Come riportato più volte (si veda ad esempio al Capitolo 6), la resistenza alla corrosione dell'alluminio è determinata dalle caratteristiche del suo ossido. È, perciò, un fenomeno "corrosivo" a condizionare la resistenza alla corrosione del metallo. Infatti, per corrosione dei metalli si intende proprio quell'insieme di fenomeni chimici ed elettrochimici che riportano il materiale dallo stato di metallo a quello, più stabile, di ossido, cioè di "terra naturale". L'alluminio, che presenta una fortissima affinità con l'ossigeno, reagisce con l'aria e la sua superficie si ricopre di uno strato d'ossido. È proprio la natura di tale strato d'ossido, genericamente allumina, che protegge il metallo sottostante: l'ossido naturale di alluminio è infatti trasparente, duro, compatto ed inerte chimicamente in un ampio intervallo di acidità. Il metallo viene ad assumere un comportamento anfotero. Questo termine, che nella sua radice greca significa "l'uno o l'altro dei due", indica che il metallo può reagire sia con le basi che con gli acidi forti (esso è cioè "acido o basico" in funzione dei valori di pH) ma è, allo stesso tempo, stabilmente inerte nell'ampio intervallo intorno alla neutralità che va, all'incirca, tra il valore di pH tre ed otto. L'importanza di tale "intervallo di inerzia" sta nella sua coincidenza con la stragrande maggioranza del mondo biologico e perciò, ad esempio, dei prodotti alimentari.

Nell'approfondire il comportamento corrosivistico dell'alluminio, appare evidente che quanto sopra riportato soffre di un'eccessiva semplificazione. È infatti intuitivo comprendere che la formazione dell'ossido protettivo può essere influenzata da diversi fattori, quali temperatura ed umidità, così come dalla presenza di elementi di lega e dallo stato fisico del metallo. Infatti, la compattezza dell'ossido può variare a causa dei fattori ricordati e perciò si possono verificare condizioni di più facile aggressione da parte, ad esempio, di molecole o ioni di ridotta dimensione, quali lo ione cloruro, in grado di penetrare nella porosità della pellicola d'ossido e perciò di giungere ad attaccare il metallo nudo sottostante. Al contrario, gli stessi fattori in rapporti diversi ed il tempo di invecchiamento dell'ossido possono portare ad un incremento delle sue capacità protettive, attraverso il rinforzo dello strato d'ossido per assorbimento di molecole d'acqua o per altri fenomeni che riducono, ad esempio, il numero e la dimensione dei pori nel film d'ossido.

Quando comunque viene meno la protezione del film d'ossido ed il metallo "fresco" viene esposto all'aggressione ambientale si instaura un fenomeno corrosivo che ha spesso come risultato la formazione di sali ed ossidi incoerenti; questi, a causa della loro solubilità nell'aggressore e della loro scarsa adesione al substrato, si staccano e scoprono ulteriore superficie rinnovata, determinando un processo "autocatalitico".

Le cause delle alterazioni corrosive determinate dalla perdita di protezione da parte del film d'ossido possono essere anche meccaniche (ad esempio piegature, scalfitture e fori) o fisiche (ad esempio elevati riscaldamenti locali nelle operazioni di saldatura e sbalzi termici eccessivi in manufatti sottoposti a cicli a temperatura molto diversa).

Le condizioni di aggressione sono inoltre molto complicate dalla presenza di metalli diversi dall'alluminio, che può generare fenomeni di natura galvanica. I processi di accentuazione della corrosione per cause galvaniche sono complessi. Non è solo evidente il ruolo delle correnti elettriche nel caso di giunti bimetallici sottoposti ad umidità eccessiva o immersi in un elettrolita, ma condizioni di galvanica sfavorevole all'alluminio possono essere legate anche alla sola presenza di ioni o particelle di metalli più nobili dell'alluminio. I fenomeni galvanici sono influenzati principalmente dalla differenza di potenziale elettrochimico tra i due

metalli coinvolti. La naturale scarsa nobiltà dell'alluminio non protetto dal suo ossido renderebbe tale metallo sempre "anodico", cioè corrodibile nei confronti di quasi tutti gli altri metalli. In realtà, è più corretto parlare di "nobiltà effettiva", cioè valutata per l'alluminio ricoperto dallo strato di ossido naturale. In questa condizione, la posizione relativa dell'alluminio è ben più spostata verso la nobiltà e solo metalli molto elettropositivi, quali il rame, l'argento, l'oro e il platino, possono in pratica risultare dal punto di vista galvanico pericolosamente attivi nei confronti delle leghe leggere.

Senza addentrarci nel complesso argomento, già trattato in altra parte del volume, basti infine ricordare che i fenomeni galvanici sono fortemente influenzati dalla conducibilità dell'elettrolita, determinata dalla quantità e tipologia di ioni e dalla presenza di sostanze in grado di condizionarne il libero movimento nell'elettrolita stesso. Infine, fenomeni di "aereazione differenziale" determinano condizioni elettrochimiche più favorevoli alla corrosione. È questo il caso di zone di menisco in strutture immerse in un liquido, di parti di difficile areazione e di zone sotto testa di bulloni e rondelle, etc.

Un fattore determinante per la resistenza alla corrosione è, non ultimo per importanza, l'alligazione del metallo. Se è vero che quanto sin qui esposto ha un valore generale per il metallo puro e per le sue leghe, è altrettanto vero che la composizione di lega ed, ancor più, lo stato fisico della lega stessa, influenzano tutti i fattori sopra citati. In termini generali si può affermare per l'alluminio quanto è valido per molti altri metalli e cioè che la resistenza alla corrosione aumenta all'aumentare della purezza. Esistono però eccezioni a tale regola generale, legate a condizioni di corrosione particolare, quale ad esempio i fenomeni che avvengono in acqua di mare.

Sempre in termini generali, si può sottolineare un legame tra resistenza alla corrosione e caratteristiche tensili delle varie famiglie di leghe. Infatti, al crescere delle caratteristiche tensili si rileva una diminuzione della resistenza generale alla corrosione; le leghe delle serie 2xxx e 7xxx mostrano una ridotta resistenza generale alla corrosione nei confronti delle leghe delle famiglie 1xxx, 3xxx, 5xxx ed a molte della famiglia 8xxx (leghe Al-Fe).

Analogamente, anche la possibilità di protezione ulteriore alla corrosione, data da trattamenti di conversione o di anodizzazione, mostra maggiore difficoltà nel caso di famiglie a bassa resistenza alla corrosione. La complessità della struttura intima del metallo tipica di leghe e stati fisici volti a ottenere elevate caratteristiche meccaniche, si accompagna quindi normalmente ad una riduzione della resistenza alla corrosione, così come ad un aumento della difficoltà di anodizzazione e di saldatura, in quanto la precipitazione indurente tipica di tali leghe-stati fisici determina una "reattività" complessa sia ai fattori chimici che fisici ed elettrochimici.

14.2.1. Inibizione

Un processo corrosivo è per definizione complesso. Il suo sviluppo è condizionato dalla tipologia di materiali ed ambiente coinvolti. Un cenno va anche dato all'effetto di sostanze che riducono o rallentano i fenomeni aggressivi. Queste sostanze, definite inibitori, sono spesso in grado di deprimere la forza corrosiva sino a rendere innocuo per il metallo un ambiente potenzialmente pericoloso.

Nel caso dell'industria alimentare questo ruolo è spesso svolto da zuccheri e grassi; riguardo ai prodotti chimici, un inibitore di grande efficacia per l'alluminio è il silicato di sodio.

Ovviamente quantità e condizioni di contorno (temperatura, tempo di contatto, umidità) possono condizionare l'efficacia dell'inibizione.

14.2.2. Le forme della corrosione dell'alluminio e delle sue leghe a contatto con prodotti chimici ed alimentari

I fenomeni corrosivi dovuti al contatto dell'alluminio e delle leghe con prodotti chimici ed alimentari ha morfologie tipiche (si veda al Capitolo 6) descrivibili come:

- corrosione uniforme;
- corrosione crateriforme (o a *pitting*);
- corrosione esfoliante.

La corrosione uniforme si presenta come un attacco superficiale distribuito regolarmente, che per lo più si arresta o rallenta fortemente quando si è formato uno strato di un certo spessore. Tale spessore e la conseguente possibilità di arresto del fenomeno variano in funzione dell'aggressore.

Se esposto in ambiente marino, un pannello di alluminio tende nel tempo a ricoprirsi di una patina biancastra, quindi si rileva un rallentamento dell'attacco corrosivo; lo stesso pannello immerso in una base forte, quale la soda caustica, subisce un attacco uniforme molto più intenso.

Le condizioni di temperatura influenzano intensamente sia l'entità che la velocità (la cosiddetta "cinetica di corrosione") dell'attacco corrosivo: usualmente l'aumento di temperatura favorisce la corrosione, che si riduce a basse temperature per assumere velocità ridottissime o quasi nulle al di sotto degli 0° centigradi.

La corrosione crateriforme a *pitting* rappresenta un attacco più pericoloso e con possibili gravi conseguenze. Infatti, il *pitting* è rappresentabile come la formazione di numerosi crateri di piccole o grandi dimensioni con sviluppo nel verso dello spessore del metallo.

È ovvio che lo sviluppo dei *pits* può portare alla perforazione. Spesso, però, i fenomeni sono dapprima "autocatalitici" e successivamente "autoestinguenti". Infatti, per complessi giochi di aereazione differenziale, nelle prime fasi l'attacco di uno ione può portare ad un veloce sviluppo in profondità dell'ulcera corrosiva. Successivamente, l'ossido di alluminio formatosi reagendo con l'umidità eventualmente presente si "gonfia" e occlude il cratere riducendo la possibilità di ulteriore sviluppo.

La corrosione esfoliante, infine, rappresenta un comune caso di attacco corrosivo che avviene lungo percorsi preferenziali, determinati dalla presenza di precipitati nel metallo e spesso lungo i bordi di grano (corrosione intercristallina). Ovviamente il fenomeno si riduce con leghe nelle quali gli alliganti sono in soluzione solida e si presenta più facilmente in leghe con struttura e stato fisico complessi.

14.3. Tabelle di compatibilità

Nelle tabelle si riporta un'indicazione di compatibilità tra leghe di alluminio e diversi prodotti chimico-alimentari. La legenda delle tabelle è come segue:

- a) ottima resistenza alla corrosione++
- b) buona resistenza alla corrosione, ma con possibili limitazioni+
- c) scarsa resistenza alla corrosione-
- d) pessima resistenza alla corrosione- -

A ciascuna delle classi sopra riportate si può collegare una velocità di avanzamento della corrosione (espressa in millesimi di pollice per anno di penetrazione, mpy):

- avelocità di corrosione $V_c < 1$ mpy
 bvelocità di corrosione $1 < V_c < 5$ mpy
 cvelocità di corrosione $5 < V_c < 20$ mpy
 dvelocità di corrosione $V_c > 20$ mpy.

14.4. Prodotti chimici

La vastità dell'insieme dei prodotti chimici esistente obbliga a presentarne una selezione tra quelli di uso più comune, suddividendo i prodotti in classi merceologiche.

14.4.1. Idrocarburi e prodotti chimici alogenati

Gli idrocarburi alogenati in presenza di acqua possono decomporsi dando origine agli acidi corrispondenti (ad esempio acido cloridrico), che attaccano il film d'ossido naturale distruggendolo. È possibile inoltre lo sviluppo di reazioni complesse a partire da alogenuri di alluminio. La tendenza alla reattività è legata alla stabilità del legame alogeno-radicalo organico. In ogni caso i problemi corrosionistici si manifestano ad elevate temperature, quali quelle di ebollizione dei composti chimici. Alcuni fenomeni si possono manifestare in presenza di umidità, anche in fase di immagazzinamento, se i pezzi sottoposti a sgrassaggio con idrocarburi idrogenati non sono ben asciugati.

Tabella 1 • Idrocarburi e composti chimici alogenati

Composto	Corrodibilità alluminio tecnico	Corrodibilità leghe (escluse Al-Cu)
Acetilendicloruro	+	+
Benzilcloruro	+ (*)	+
Cloroamine	- -	- -
Clorobenzene	++	+
Cloroformio	+ (*)	+
Cloronitrobenzene	+ con $T < 100$ °C	+ con $T < 100$ °C
Clorotoluene	+	+ con $T < 100$ °C
Etilen dicloruro	+	+ con $T < 100$ °C
Esacloroetano	+ con $T < 100$ °C	+ con $T < 100$ °C
Isobutilcloruro	+	
Diclorodifluorometano	+ con $T < 175$ °C (*)	+ con $T < 175$ °C (*)
Vinil cloruro	-	-

(*) purché anidro

14.4.2. Composti con anelli aromatici

I composti aromatici non clorurati non presentano gravi problemi di corrodibilità nei confronti dell'alluminio e delle sue leghe. Fanno eccezione a tale regola gli acidi aromatici, in particolare il salicilico, in presenza di umidità.

Tabella 2 • Composti con anelli aromatici

Composto	Corrodibilità alluminio tecnico	Corrodibilità leghe (escluse Al-Cu)
Acetofenone	++	++
Acido benzoico	+	+
Acido fenilacetico	++	++
Anidride italice	+(*)	+(*)
Antracene	++	++
Benzaldeide	++	++
Benzene	++(**)	++(**)
Chinone	++	++
Cresoli	+	+
Rumene	++	++
Dibutil Ftalato	++	++
Difenile	++	++
Diossano	++	++
Etilbenzene	++	++
Fenoli	++	++
Idrochinone	++	++
Naftolo	++(**)	++(**)
Salicilato	++	++
Stirene	++	++
Toluene	++	++ - -

(*) purché anidro % acqua<1

(**) purché esente da clorurati

14.4.3. Composti con ossigeno nel gruppo funzionale

Gli alcoli e acidi organici possono attaccare le leghe leggere e la loro aggressività è in funzione del tenore di acqua. Eteri, chetoni, esteri ed anidridi sono classi di prodotti pressoché inerti.

Tabella 3 • Composti con ossigeno nel gruppo funzionale

Composto	Corrodibilità alluminio tecnico	Corrodibilità leghe (escluse Al-Cu)
Alcoli	+	+
Amilico	-- se h ₂ O>0,05%	-- se h ₂ O>0,05%
Butilico	- se h ₂ O>0,05%	- se h ₂ O>0,05%
Etilico	- se h ₂ O>0,05%	- se h ₂ O>0,05%
Metilico	- se h ₂ O>0,05%	- se h ₂ O>0,05%
Glicerolo	++	+
Sorbitolo	++	+
Eteri		
Dietilico	++	++
Aldeidi		
Acetaldeide	++	++
Acrilaldeide	++	++
Aldolo	++	++
Formaldeide	++	++
Chetoni		
Acetone	++	++
Canfora	++	++
Esteri		
Ac d'Amile	++ (*)	++ (*)
Ac d'Etile	+	+
Ac di Butile	++	++
Anidridi		
Acetica	++ (**)	+ con T>40 °C
Butanoica	++	++
Propionica	++	++
Acidi		
Acetico	+ con T <50 °C	+ con T <50 °C
Butirrico	+	+
Citrico	-	-
Lattico	-	--
Ossalico	- preferibile usare Al 99,99	--
Propionico	+	+
Tartarico	+ con T <50 °C	+ con T <50 °C
Acidi Grassi	++	++

(*) in assenza del suo acido; (**) con acido acetico <5%