

Saldatura di acciai inossidabili del tipo AISI 444 e AISI 316L per il settore alimentare (MOCA): effetto della qualità del backing gas sulla migrazione di metalli

M. De Marco, C. Casu, M. Auditore

Gli acciai inossidabili trovano largo impiego nell'ambito dell'industria alimentare per la realizzazione di Materiali e Oggetti a Contatto con Alimenti (MOCA). Il D.M. 21/03/1973 (e aggiornamenti) come pure i regolamenti CE n. 2023/2006 e 1935/2004 definiscono i criteri per garantire l'adeguatezza dei materiali utilizzati per la realizzazione di questi componenti. Se presente, la saldatura utilizzata nella fabbricazione dei suddetti componenti può inficiarne le proprietà sopra citate. Scopo del presente lavoro è quello di verificare sperimentalmente l'effetto della qualità del gas di protezione a rovescio (a parità di altri parametri di saldatura) sulla migrazione di elementi all'intero del fluido alimentare (in accordo a DM 21/03/1973). La campagna di prove sperimentali è stata condotta su tubazioni di piccolo diametro saldate mediante processo GTAW senza materiale d'apporto. Sono stati scelti due materiali largamente utilizzati nell'industria alimentare: gli acciai inossidabili austenitico AISI 316L e ferritico AISI 444.

PAROLE CHIAVE: ACCIAIO, ALIMENTARE, CORROSIONE, INOSSIDABILE, METALLI, MOCA, PROTEZIONE, RIASSUNTO

INTRODUZIONE

Tutti i Materiali ed Oggetti che entrano a Contatto con degli Alimenti (MOCA) sono regolati a livello Europeo da due regolamenti CE:

- n° 1935/2004, il quale fornisce delle regole generali per quanto riguarda la gestione dei MOCA; il Regolamento definisce i requisiti che i MOCA devono avere, le autorizzazioni, l'etichettatura ecc; in caso di mancanza di misure specifiche comunitarie, il Regolamento conferisce potere di normazione al singolo Stato, nell'ambito della conformità al Regolamento CE [1];
- n° 2023/2006, il quale fa riferimento alle modalità di fabbricazione dei MOCA, fornendo Norme relative alle buone pratiche di fabbricazione (GMP) da adottare, per ogni settore e per ogni fase di produzione, trasformazione e distribuzione di tali materiali od oggetti [2].

M. De Marco, C. Casu, M. Auditore
IIS, Genova

A livello Nazionale il Decreto Ministeriale (DM) del 21 Marzo 1973, che con i suoi aggiornamenti regola le prove da effettuare sui MOCA per garantire che essi non trasferiscano al prodotto alimentare delle sostanze

che potrebbero essere dannose per la salute umana, comportare una modifica inaccettabile della composizione dei prodotti alimentari e/o indurre un deterioramento delle caratteristiche organolettiche [3].

All'interno del DM è presente una lista positiva che riporta quali sono le composizioni chimiche e la designazione degli acciai di cui devono essere fabbricati gli oggetti per essere idonei al contatto con alimenti; esclusivamente questi materiali possono essere utilizzati per la fabbricazione di MOCA.

Secondo il DM "le imprese che producono oggetti destinati a venire in contatto con sostanze alimentari e preparati con le sostanze di cui al presente decreto sono tenute a controllarne la rispondenza alle norme ad essi applicabili ed a dimostrare in ogni momento di aver adeguatamente provveduto ai controlli ed accertamenti necessari".

Secondo il regolamento CE n° 1935/2004 con il termine impresa si intende: "ogni soggetto pubblico o privato, con o senza fini di lucro, che svolge attività connesse con qualunque fase della lavorazione, della trasformazione e della distribuzione dei materiali e degli oggetti".

Ciò comprende quindi anche l'oggetto di questa memoria: il processo speciale saldatura.

I test di migrazione

Per garantire che il materiale/componente soddisfi i criteri di accettabilità presenti nel DM è necessario effettuare opportuni test (chiamati prove di migrazione).

In tali prove il MOCA è messo a contatto con un fluido atto a simulare l'alimento.

Per gli oggetti in acciaio inossidabile il simulante utilizzato è il B (acido acetico 3% m/m) in quanto ritenuto il più severo tra quelli imposti dal decreto.

Il simulante è quindi posto a contatto con il materiale per un periodo di tempo e ad una temperatura anch'esse funzione delle condizioni di esercizio.

In caso di oggetti ad uso ripetuto, il test deve essere ripetuto n° 3 volte ed il fluido da analizzare è quello proveniente dal terzo attacco.

Una volta terminata la prova di migrazione il simulante è analizzato per valutare:

- migrazione specifica: la quantità di Mn, Cr e Ni presente in soluzione, in ppm, analizzata tramite idoneo strumento (p.e. ICP - Inductively Coupled Plasma ad emissione), massimo 0.1 ppm per elemento;
- migrazione globale: la quantità di deposito secco residuo presente nella soluzione, analizzata facendo evaporare la soluzione all'interno di una capsula tarata e pesando la quantità di residuo; Il risultato è espresso in mg/dm², massimo 8 mg/dm² o 50 mg/kg.

I due materiali utilizzati per le prove sono stati selezionati in considerazione del loro consolidato utilizzo nell'industria alimentare e la loro paragonabile resistenza al pitting: l'acciaio inossidabile austenitico AISI 316L e l'acciaio inossidabile ferritico AISI 444.

ATTIVITÀ SPERIMENTALI

Saldatura dei saggi

I provini sono stati realizzati saldando testa a testa due spezzoni ottenuti da tubi saldati longitudinalmente utilizzando il processo di saldatura GTAW manuale senza materiale d'apporto con protezione gassosa con Ar, sia al dritto che al rovescio.

Sono stati scelti quattro livelli di ossigeno a rovescio: 1) 50-150 ppm; 2) 350-500 ppm; 3) 800-1000 ppm; 4) nessuna protezione a rovescio.

Sono stati saldati tre saggi per ogni livello di ossigeno, in modo da avere un'adeguata riproducibilità, per un totale di 12 saggi saldati per materiale, più 3 saggi di materiale base non saldato (complessivamente 30 saggi).

Per regolare il livello di ossigeno a rovescio è stata collegata una bombola 98Ar 2O₂ tramite un innesto a Y al tubo per la protezione a rovescio, il flusso della bombola è stato regolato tramite una valvola, in modo da ottenere la concentrazione desiderata nel backing gas all'interno del tubo.

Il livello di ossigeno è stato misurato e registrato per tutta la durata della saldatura tramite un analizzatore di ossigeno, inserendo la sonda all'interno del tubo, praticando un buco nel tappo di chiusura.

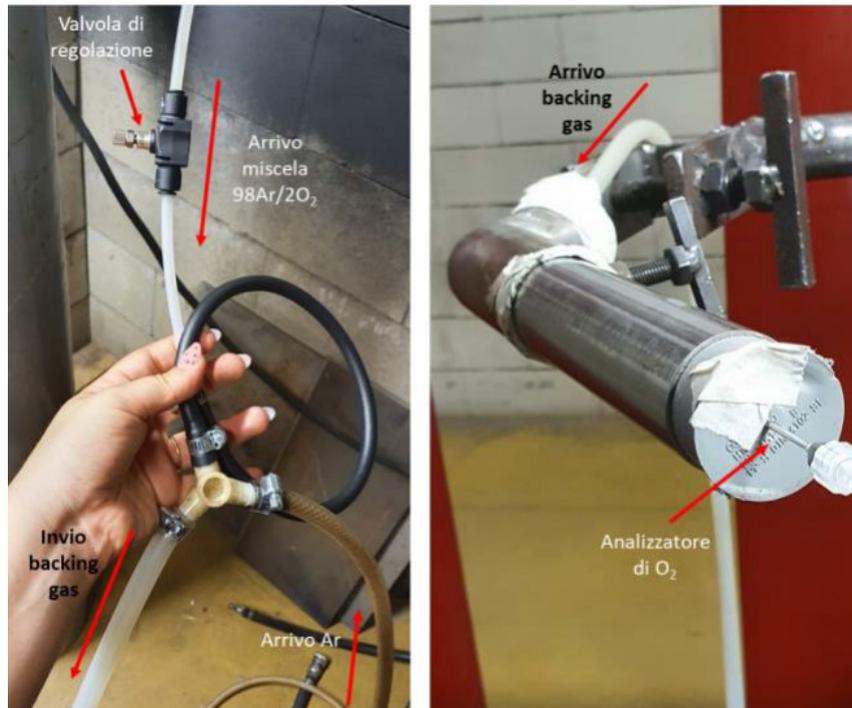


Fig.1 - Setup di saldatura e regolazione della concentrazione di ossigeno a rovescio - welding setup and control of the oxygen concentration in the backing gas.

Prova di migrazione

I parametri della prova eseguita sono i seguenti.

Tab.1 - Parametri della prova di migrazione - migration test parameters.

CESSIONE			
Simulante	Acido Acetico 3%	Temperatura di contatto[°C]	100
Attacchi	3	Area di contatto [dm²]	2.2
Tempo di contatto [min]	30	Volume simulante [ml]	210.0

Dopo 30 minuti di prova il saggio è stato svuotato ed il simulante è stato scartato. L'operazione è stata poi ripetuta altre due volte, conservando per le analisi il simulante proveniente dal terzo attacco.

Analisi della migrazione specifica

I simulanti così ottenuti sono stati analizzati tramite la strumentazione ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry).

Analisi della migrazione globale

Dopo l'analisi di migrazione specifica la medesima solu-

zione simulante è stata utilizzata per la valutazione della migrazione globale, la quale consiste nella misurazione del residuo secco in mg della soluzione usata per l'attacco.

RISULTATI

Esame visivo dei campioni

Dopo aver effettuato le prove di cessione, i saggi sono stati tagliati per poter effettuare un esame visivo diretto sul rovescio della saldatura, di seguito è riportato un esempio per ogni acciaio e per ogni livello di ossigeno



Fig.2 - Esempio dell'ossidazione dal lato interno dei tubi dopo saldatura, sopra l'AISI 444 e sotto l'AISI 316L / oxidation of the internal side of the tubes, AISI 444 above and AISI 316L below.

Migrazione specifica

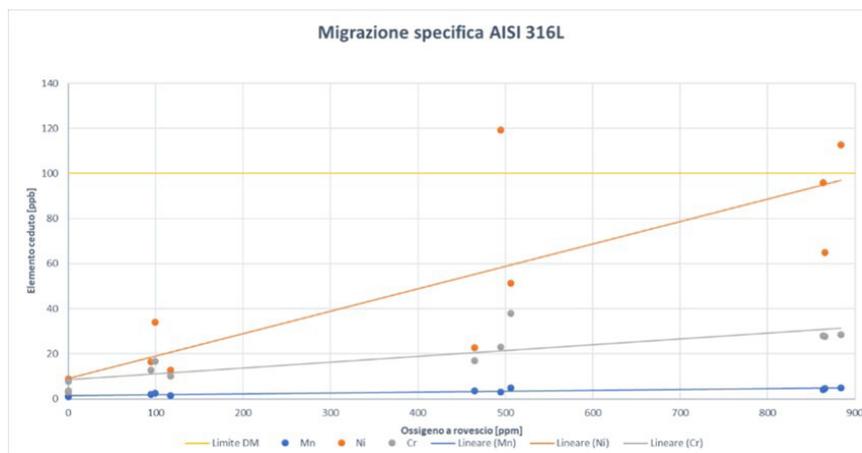


Fig.3 - Migrazione specifica dei saggi in AISI316L, in giallo è raffigurato il limite di 0.1 ppm da DM / specific migration of the AISI316L specimens, the yellow line represents the DM specified limit of 0.1 ppm.

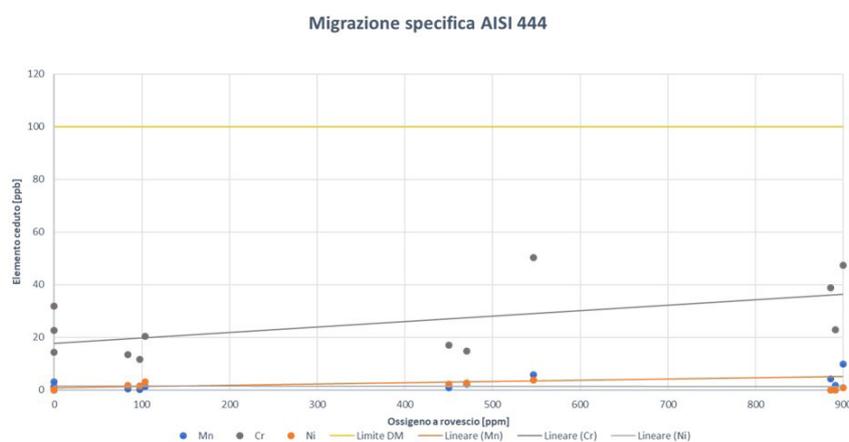


Fig.4 - Migrazione specifica dei saggi in AISI444, in giallo è raffigurato il limite di 0.1 ppm da DM / specific migration of the AISI444 specimens, the yellow line represents the DM specified limit of 0.1 ppm.

La prova di cessione ha rilevato un andamento pressoché lineare tra la quantità di ossigeno a rovescio durante la saldatura e la quantità di elemento ceduto al simulante.

Osservando le curve si può notare che, pur essendo presente in concentrazione inferiore all'interno della lega, il Ni è ceduto in maggiore quantità al simulante nell'acciaio AISI 316L.

Comparando i risultati della migrazione tra i due acciai possiamo notare che l'andamento della cessione di Mn e Cr in funzione della quantità di ossigeno nel backing gas è paragonabile, mentre quella del Ni risulta essere molto diversa a causa della differente composizione chimica dei due acciai: l'AISI 316L cede alla soluzione molto più Ni dell'AISI 444.

Migrazione globale

I risultati ottenuti dalle prove di migrazione globale sono in linea con quanto ci si aspettava dai dati relativi alla migrazione specifica. La migrazione globale è stata misurata in mg di residuo per dm² di area di contatto dell'oggetto testato (2.2 dm²), il DM pone il limite di cessione a 8 mg/dm².

Si può notare un aumento del residuo ceduto al simulante all'aumentare della concentrazione di ossigeno nel backing gas.

Nelle seguenti immagini è riportato un confronto tra alcuni residui:



Fig.5 - Confronto del residuo di diversi saggi a concentrazione di ossigeno crescente, da sinistra a destra senza saldatura, 50-150 ppm, 800-1000 ppm, senza protezione - comparison of the residues of the specimens at different oxygen level, from left to right no welding, 50-150 ppm, 800-1000 ppm, no protection

CONCLUSIONI

Lo scopo principale dello studio condotto è stato quello di verificare l'impatto del processo di saldatura sulla migrazione specifica e globale in accordo con il DM 21/03/73 di due diversi materiali base: l'acciaio inossidabile austenitico AISI316L e l'acciaio inossidabile ferritico AISI444.

In particolare si è verificata sperimentalmente l'influenza, in un processo di saldatura GTAW, della quantità di ossigeno presente nel gas utilizzato per la protezione a rovescio (a parità di altri parametri di saldatura).

I due materiali utilizzati per le prove sono stati selezionati in considerazione del loro consolidato utilizzo nell'industria alimentare e la loro paragonabile resistenza al pitting. Dall'analisi dei risultati sperimentali ottenuti, è emerso come i valori di migrazione specifica e globale (valutati in accordo al DM) dimostrino un forte coinvolgimento della saldatura sulla cessione di elementi al fluido alimentare,

ponendo particolare luce sui colori di rinvenimento del rovescio di saldatura i quali sono un'indicazione importante circa la corretta protezione della saldatura.

I risultati riportati nella presente memoria confermano la necessità non solo dell'utilizzo della protezione a rovescio nelle saldature per impiego alimentare, ma altresì del controllo delle modalità operative con cui questa viene eseguita (p.e. contenuto di O₂ nel gas di protezione).

All'aumentare della concentrazione di ossigeno presente nel backing gas si ha un aumento della quantità di elementi estranei ceduti dall'oggetto al fluido simulante di prova. I risultati sottolineano la necessità di un'adeguata gestione del processo saldatura quando si parla di MOCA, svolgendo controlli e qualifiche con livelli di qualità e criteri di accettabilità adeguati.

Per questi specifici parametri di prova di evidenza un comportamento migliore da parte dell'acciaio ferritico

AISI444 rispetto all'acciaio austenitico AISI316L, ciò dovuto alla concentrazione di Ni all'interno dell'acciaio, il quale risulta essere il principale elemento ceduto al simulante all'aumentare del grado di ossidazione.

La migrazione globale è paragonabile alla migrazione specifica (come ci si aspetterebbe) la quale cresce all'aumentare dell'ossigeno a rovescio nella saldatura; anche in questo caso abbiamo dei valori fuori specifica per i saggi più ossidati.

Le prove di pitting denotano un abbassamento della resistenza a corrosione all'aumentare della quantità di ossigeno presente nel gas di protezione a rovescio utilizzato per la saldatura; ciò è in linea con la maggiore migrazione misurata per i diversi provini all'aumentare dell'ossigeno.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Regolamento CE n° 1935/2004 del 27 Ottobre 2004 – Materiali ed oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari e che abroga le direttive 80/590/CEE e 89/109/CEE
- [2] Regolamento CE n° 2023/2006 del 22 Dicembre 2006 – Buone pratiche di fabbricazione dei materiali e degli oggetti destinati a venire in contatto con prodotti alimentari
- [3] D.M. 21/03/1973 e relativi aggiornamenti

Welding of type AISI 444 and AISI 316L stainless steel for the food industry (MOCA): effect of the quality of backing gas on metal migration

Stainless steels are widely used in the food industry for the production of materials and objects in contact with food (MOCA) also known as Food Contact Materials (FCMs). The D.M. 21/03/1973 (and updates) as well as the EC regulations n. 2023/2006 and 1935/2004 define the criteria to ensure the adequacy of the materials used for the realization of these components. If present, the welding used in the manufacture of these components may impair the properties stated above. The purpose of this paper is to experimentally verify the effect of the quality of the backing gas (with the same other welding parameters) on the migration of elements to the fluid (according to DM 21/03/1973). The test campaign was conducted on small diameter pipes welded by GTAW process without filler material. Two materials widely used in the food industry were chosen: the austenitic stainless steels AISI 316L and ferritic AISI 444.

KEYWORDS: CORROSION, STAINLESS, STEEL, METALLIC, FCMS, MOCA, PROTECTION, GAS, ABSTRACT, FOOD

[TORNA ALL'INDICE >](#)