

LA CORROSIONE ESTERNA DELLE SCATOLE IN BANDA STAGNATA.  
INFLUENZA DEL TRATTAMENTO DI STERILIZZAZIONE E DEL  
MAGAZZINAGGIO

*EXTERNAL CORROSION OF TINPLATE CANS. EFFECTS OF STERILISING  
TREATMENT AND STORAGE*

*Rosaria Fragni, Angela Montanari, Luigi Miglioli, Gabriele Fortini, Chiara Zurlini*

*SSICA Stazione Sperimentale per l'Industria delle Conserve, V.le Tanara, 31/A - 43100 Parma (Italia)*

## Riassunto

Questo studio ha preso in considerazione i principali fattori che influenzano la corrosione esterna delle scatole in banda stagnata: il tipo di trattamento termico, il tipo di acqua utilizzata nel processo di sterilizzazione e il materiale con cui sono fabbricate le scatole.

Le scatole, di formato 0,5 kg, rastremate, prodotte con sette diversi tipi di banda stagnata, tal quale e ricotta in forno, con tre livelli di porosità IEV (alta, media e bassa) e formate con due tipi di cordonatura [5+5 e "millerighe" (19 cordonature)] sono state sterilizzate a 121°C per 20 minuti in autoclave con quattro diversi metodi (a vapore con sfiato, a vapore-aria, a pioggia d'acqua con iniezione di vapore e a pioggia d'acqua con scambiatore di calore), utilizzando acque a diversa durezza (0,7, 12,5, 22,7 e 33,0°F). Le prove di corrosione accelerata in camera umidostatica (90%) hanno permesso di evidenziare il diverso comportamento delle scatole in funzione del tipo di trattamento termico e del tipo di acqua di sterilizzazione. L'acqua di rete addolcita (0,7°F) è risultata generalmente più aggressiva dell'acqua di rete a durezza elevata (33°F), mentre l'aggressività dei cicli di sterilizzazione si modificava in base al tipo di acqua utilizzata. All'interno dei cicli a vapore e a pioggia d'acqua e a parità di acqua, la porosità dei materiali non è risultata un fattore discriminante per la corrosione delle scatole.

## Abstract

*The present study focuses on the main factors affecting external corrosion of tinplate cans: type of heat treatment, water used during the sterilisation process and the material cans are made from.*

*Necked-in cans (0.5 kg each), made from seven different lots of tinplate, either as such or oven-cured, with three IEV porosity levels (high, medium and low), with two different types of beadings, 5+5 or "millerighe" (19 beads), were retorted at 121°C for 20 minutes using four different methods (steam with venting, steam-air, raining water with steam injection and raining water with heat exchanger) and waters of different hardness (0.7, 12.5, 22.7 e 33.0°F). Accelerated corrosion trials performed in humidity cabinets (90%) evidenced the different behaviours of the cans as a function of the type of heat treatment and sterilising water. In general, softened mainline water (0.7°F) was reported to be more aggressive than high hardness mainline water (33°F), whereas aggressiveness of sterilisation cycles changed depending on the type of water used. With regard to steam and raining water water cycles and for equal waters, material porosity did not prove to be a discriminant factor for can corrosion*

Key words: banda stagnata, scatole metalliche, corrosione, sterilizzazione a vapore, sterilizzazione a pioggia d'acqua

## INTRODUZIONE

La corrosione esterna delle scatole in banda stagnata è il fenomeno di ossidazione superficiale del materiale che si presenta generalmente con formazione di punti di ruggine più o meno localizzati.

Nelle scatole grezze, destinate a essere ricoperte soltanto con etichette di carta, i punti di ruggine, che si formano per contatto con acque naturali o in presenza di aria umida, si localizzano prevalentemente in corrispondenza dei punti di porosità del rivestimento di stagno o delle zone sollecitate meccanicamente come le cordonature. In alcuni casi, come può essere ad esempio un ambiente di tipo alcalino, la corrosione può manifestarsi anche a carico dello stagno con la conseguente diminuzione del grado di protezione del rivestimento.

Se il corpo scatola è verniciato esternamente o litografato, la corrosione si genera invece in corrispondenza dei punti di discontinuità del rivestimento organico (pori, abrasioni o graffi). Quest'ultimo può anche sollevarsi o distaccarsi completamente in presenza di condizioni ambientali prevalentemente destagnanti.

Nonostante la corrosione esterna di una scatola sia meno pericolosa rispetto a quella interna in quanto, a meno di rari casi di perforazione, non coinvolge direttamente l'integrità del prodotto alimentare, una confezione metallica caratterizzata anche solo da piccoli punti di ruggine ha un valore commerciale fortemente diminuito. In scatole grezze o verniciate il fenomeno di corrosione rappresenta, infatti, un problema di natura estetica che il consumatore non è più disposto ad accettare.

Durante le principali fasi della catena di confezionamento di un prodotto alimentare (riempimento, trattamento termico, raffreddamento e magazzinaggio) il processo di corrosione è un pericolo sempre presente (1).

In particolare nella fase di sterilizzazione (trattamento termico e raffreddamento) e di magazzinaggio, diversi sono i punti critici da tenere in considerazione per evitare il danneggiamento estetico della superficie esterna delle scatole. Durante il trattamento termico la presenza di prodotti di corrosione nell'autoclave minaccia l'integrità del contenitore: ossidi di ferro, infatti, possono facilmente aderire alla superficie esterna e promuovere la successiva ossidazione.

Altri inconvenienti possono presentarsi in funzione delle diverse modalità di sterilizzazione.

Nei trattamenti termici a vapore, ad esempio, la presenza di aria nell'impianto per insufficiente disaerazione unita alle elevate temperature di esercizio può provocare la formazione di uno strato sottile di ossido che diminuisce la brillantezza superficiale e genera condizioni ideali per lo sviluppo di ruggine. Vapori alcalini dovuti a trascinalenti di sostanze disincrostanti dalle caldaie concorrono ad accentuare il fenomeno.

Nei trattamenti termici a pioggia d'acqua diventa di primaria importanza il controllo delle acque utilizzate per la sterilizzazione, specialmente nei sistemi a risparmio energetico dove opportuni scambiatori di calore permettono il ricircolo delle acque. Le elevate concentrazioni saline, spesso favorite dal ricircolo dell'acqua, possono infatti rendere più aggressivo il mezzo elettrolitico.

Anche i sistemi di addolcimento, utilizzati frequentemente nelle zone con acque a elevata durezza per evitare le incrostazioni calcaree degli impianti di sterilizzazione, diffusi per il basso costo e la semplicità di esercizio, possono presentare inconvenienti (2). Infatti, il bicarbonato di sodio, che permane dopo decalcificazione nelle acque addolcite o nelle miscele di acqua di rete e di acqua addolcita, più comunemente utilizzate, può dare origine, specialmente nei sistemi a ricircolo, a un aumento del valore del pH e di alcalinità delle acque, condizioni queste che favoriscono la corrosione (3).

Durante la fase di raffreddamento delle scatole si ripropongono inconvenienti analoghi a quelli riscontrati nei trattamenti di sterilizzazione a pioggia d'acqua. Per questo sono consigliati frequenti controlli in linea delle acque.

In un precedente lavoro sperimentale condotto presso la SSICA (4) è stata analizzata l'influenza dei più importanti parametri delle acque di raffreddamento, quali la durezza, l'alcalinità e il contenuto di cloruri e di solfati, studiando l'aggressività di soluzioni modello e delle acque industriali nei confronti dei materiali metallici. In tale lavoro è stato inoltre considerato l'effetto dell'aggiunta di additivi e del cloro libero residuo derivante dai trattamenti antibatterici delle acque industriali. In particolare per quanto riguarda il parametro durezza, gli autori hanno osservato un netto calo di aggressività per le acque modello a durezza più elevata, mentre acque industriali demineralizzate, a contenuto salino estremamente ridotto, sono risultate particolarmente critiche per la banda stagnata.

Nella fase di raffreddamento inoltre la comparsa di ruggine può essere accelerata da un contatto troppo prolungato delle scatole con le acque di raffreddamento. La corrosione, come noto, è accelerata da temperature elevate e per

questo motivo è preferibile applicare un trattamento di raffreddamento rapido e a temperatura bassa: d'altra parte un eccessivo raffreddamento può rallentare l'evaporazione d'acqua dalla superficie esterna della scatola e favorirne l'ossidazione. È opportuno perciò raffreddare le scatole fino a temperatura di poco superiore a quella ambiente (40°C).

Anche le condizioni di magazzinaggio sono importanti per non provocare corrosione: l'eccessiva umidità associata a elevate temperature atmosferiche e insufficiente aerazione può costituire un serio problema. Come norme generali, per evitare rischi di condensa, si raccomanda di mantenere i magazzini a bassa umidità relativa, sufficientemente ventilati, privi di polveri, salsedini ed effluenti gassosi.

A fronte delle sempre più numerose contestazioni riguardanti la corrosione esterna delle scatole in banda stagnata, in questo lavoro sperimentale ci si è proposti di prendere in considerazione, nello stesso impianto pilota, i più comuni metodi di sterilizzazione, confrontando il comportamento alla corrosione di scatole fabbricate con diversi tipi di banda stagnata e differenti cordonature, in due momenti: subito dopo i trattamenti all'uscita dall'autoclave e, nel tempo, durante la permanenza delle scatole in camera umidostatica (90%), allo scopo di evidenziare, seppur in modo accelerato, eventuali differenze di comportamento nei materiali, non valutabili prima del magazzinaggio.

Lo studio approfondito delle caratteristiche dei materiali in relazione alla corrosione esterna delle scatole in banda stagnata sarà oggetto di un'ulteriore pubblicazione.

## MATERIALI E METODI

Le scatole analizzate sono state fabbricate mediante trasformazione di sette diversi tipi di banda stagnata, provenienti da due acciaierie europee sottoforma di fogli di dimensioni 91 x 92 cm. I materiali piani, a copertura di stagno uguale o differenziata sui due lati dei fogli, sono stati prodotti in modo tale che i rivestimenti di stagno presentassero un diverso grado di porosità al ferro (porosità IEV). Quest'ultima viene normalmente espressa con un valore di corrente ( $\text{mA}/\text{dm}^2$ ), che è funzione del numero di punti di ferro scoperti attraverso le discontinuità dello strato di stagno. Le bande stagnate erano così caratterizzate da alti ( $>200 \text{ mA}/\text{dm}^2$ ), medi ( $100\text{-}200 \text{ mA}/\text{dm}^2$ ) e bassi ( $<100 \text{ mA}/\text{dm}^2$ ) valori di porosità IEV (5, 6). Alcuni materiali sono stati inoltre ricotti in forno a 200°C per 15 minuti per simulare l'applicazione di una mano di vernice all'interno della scatola (campioni BR, CR, ER).

Per ogni tipo di banda stagnata sono state fabbricate, da due scatolifici, dalle 500 alle 2500 scatole, tutte di formato 0,5 kg, rastremate, con la superficie esterna corrispondente al lato del materiale piano a copertura di stagno pari a  $2,8 \text{ g}/\text{m}^2$  o  $2,0 \text{ g}/\text{m}^2$  nel caso del campione D. I corpi scatola, inoltre, sono stati prodotti con due tipi di cordonatura, 5+5 e "millerighe" (19 cordonature). Nelle scatole "millerighe", dove maggiore è il numero delle cordonature prodotte, la sensibilità nei confronti del fenomeno corrosivo può risultare più elevata. Il processo di corrosione, infatti, tende a instaurarsi sulla sommità delle cordonature, dove la superficie della scatola è maggiormente stirata, lo strato di stagno diventa più sottile e microscopiche discontinuità possono di conseguenza svilupparsi (7).

Nella Tabella 1 sono riportati tutti i tipi di scatola con il grado di porosità IEV dei materiali, corrispondente al/i lato/i a copertura di stagno  $2,8 \text{ g}/\text{m}^2$  o  $2,0 \text{ g}/\text{m}^2$  nel caso del campione D.

Tab. 1 - Caratteristiche dei materiali e delle scatole.

Table 1 - Characteristics of materials and cans.

Materiale piano <i>Flat material</i>	Scatola <i>Can</i>	Tipo di cordonatura <i>Type of beading</i>	Tipo di banda stagnata <i>Type of tinplate</i>	Porosità IEV <i>IEV porosity</i>
A	A	5+5	D11.2/2.8	Bassa <i>Low</i>
	Am	"millerighe"		
B	B	5+5	D11.2/2.8	Alta <i>High</i>
	BR	5+5		
	Bm	"millerighe"		
C	C	5+5	D11.2/2.8	Alta <i>High</i>
	CR	5+5		
	Cm	"millerighe"		
D	D	5+5	D11.2/2.0	Alta <i>High</i>
	Dm	"millerighe"		
E	E	5+5	D2.8/1.4	Bassa <i>Low</i>
	ER	5+5		
	Em	"millerighe"		
F	F	5+5	E2.8/2.8	Media <i>Medium</i>
G	G	"millerighe"	E2.8/2.8	Media <i>Medium</i>

Le scatole ottenute dai vari materiali, dopo riempimento con acqua e successiva aggraffatura dei coperchi, sono state sterilizzate in autoclave a 121°C per 20 minuti presso la linea pilota della SSICA opportunamente modificata (Levati Food Tech Modello Easy, Figura 1) utilizzando diverse metodologie di sterilizzazione: (a) a vapore con sfiato; (b) a vapore-aria; (c) a pioggia d'acqua con iniezione di vapore; (d) a pioggia d'acqua con iniezione di vapore e scambiatore di calore, mantenendo il sistema di raffreddamento a pioggia d'acqua. Le condizioni del ciclo di sterilizzazione utilizzato per tutte le prove sono riportate nella Tabella 2.



Fig. 1 - Autoclave pilota utilizzata per le prove di sterilizzazione.

Pilot retort used for sterilisation trials.

Durante i trattamenti termici sono stati inoltre utilizzati diversi tipi di acqua: (1) acqua di rete tal quale, con durezza pari a 33°F, (4) acqua di rete addolcita mediante resina a scambio ionico, con durezza pari a 0,7°F; nel caso del ciclo di sterilizzazione a pioggia d'acqua con iniezione di vapore, anche acque a durezza intermedie, (2) 22,7°F e (3) 12,5°F, appositamente preparate con tagli di acqua di rete tal quale e addolcita. In quest'ultimo caso le acque, miscelate in un apposito contenitore in acciaio di capienza pari a 170 dm<sup>3</sup>, sono state introdotte in autoclave attraverso un sistema di pompaggio.

Nella Tabella 3 sono riportati i metodi di sterilizzazione con il tipo di acque utilizzate nei diversi cicli effettuati e il numero di scatole inserite in autoclave per ogni ciclo (sei scatole per tipo di materiale).

Tab. 2 - Condizioni operative dei cicli di sterilizzazione in autoclave.

Table 2 - Operating conditions of retorting cycles.

Operazione <i>Operation</i>	Tempo (min) <i>Time (min)</i>	T (°C)	P (mbar)
Sfiato/riscaldamento <i>Venting/heating</i>	3	90	0
Riscaldamento <i>Heating</i>	2	121	1200
Mantenimento <i>Holding</i>	20	121	1200
Condensazione <i>Condensation</i>	0	121	1300
Condensazione <i>Condensation</i>	2	90	1300
Raffreddamento <i>Cooling</i>	5	30	700
Raffreddamento <i>Cooling</i>	10	25	200

Tab. 3 - Cicli di sterilizzazione.

Table 3 - Sterilisation cycles.

Ciclo Cycle	Tipo di sterilizzazione Type of sterilisation	Tipo di raffreddamento Type of cooling	Tipo di H <sub>2</sub> O Type of H <sub>2</sub> O	Durezza H <sub>2</sub> O Hardness H <sub>2</sub> O	N° scatole sterilizzate N° sterilised cans
a-1	A vapore con sfianto Steam with venting	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete tal quale Mainline water as such	33.0°F	90
a-4	A vapore con sfianto Steam with venting	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete addolcita Mainline water, softened	0.7°F	90
b-1	A vapore-aria Steam-air	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete tal quale Mainline water as such	33.0°F	90
b-4	A vapore-aria Steam-air	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete addolcita Mainline water, softened	0.7°F	90
c-1	A pioggia d'acqua con iniezione di vapore Raining water with steam injection	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete tal quale Mainline water as such	33.0°F	90
c-2	A pioggia d'acqua con iniezione di vapore Raining water with steam injection	A pioggia d'acqua Raining water	2/3 di rete tal quale + 1/3 di rete addolcita 2/3 mainline water as such + 1/3 mainline water, softened	22.7°F	90
c-3	A pioggia d'acqua con iniezione di vapore Raining water with steam injection	A pioggia d'acqua Raining water	1/3 di rete tal quale + 2/3 di rete addolcita 1/3 mainline water as such + 2/3 mainline water, softened	12.5°F	90
c-4	A pioggia d'acqua con iniezione di vapore Raining water with steam injection	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete addolcita Mainline water, softened	0.7°F	90
d-1	A pioggia d'acqua con scambiatore di calore Raining water with heat exchanger	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete tal quale Mainline water as such	33.0°F	90
d-4	A pioggia d'acqua con scambiatore di calore Raining water with heat exchanger	A pioggia d'acqua Raining water	Di rete addolcita Mainline water, softened	0.7°F	90

Tutte le acque sono state caratterizzate prima dell'entrata in autoclave e, come controllo, durante il processo di sterilizzazione/raffreddamento, effettuando prelievi direttamente dall'autoclave in funzione. Per ogni ciclo di sterilizzazione è stata valutata visivamente la morfologia della superficie esterna dei corpi scatola all'uscita dall'autoclave, assegnando un punteggio sia per l'intensità della corrosione al ferro sia per quella allo stagno mediante la scala riportata nello Schema 1.

Il punteggio pari a 5 è stato da noi arbitrariamente scelto come valore soglia di corrosione, al di sopra del quale i punti di ruggine o di destagnatura sulla superficie esterna della scatola diventano commercialmente inaccettabili.

Schema 1 - Scala di valutazione visiva del grado di corrosione al ferro e allo stagno.

Scheme 1 - Visual examination scale of iron and tin corrosion degrees.

Assenza di corrosione <i>Absence of corrosion</i>	
0-1 = superficie lucida <i>bright surface</i>	3-4 = corrosione leggera-pochi punti <25% superficie totale <i>slight corrosion-few spots &lt;25% total surface</i>
2 = superficie con residui o macchie bianche <i>surface with residues or white spots</i>	5-7 = corrosione media-numerosi punti 25-50% superficie totale <i>medium corrosion-numerous spots 25-50% total surface</i>
3 = superficie opaca <i>opaque surface</i>	7-10 = corrosione intensa-profondi punti superficie totale <i>intense corrosion-deep spots &gt;50% total surface</i>
Presenza di corrosione <i>Presence of corrosion</i>	

Per simulare l'invecchiamento in magazzino, tre scatole per tipo sono state poste, alla fine del ciclo di sterilizzazione, in camera umidostatica alla temperatura di 40°C (90% di umidità relativa) per 1 settimana, al fine di studiare in modo accelerato il processo corrosivo delle scatole nel tempo.

A tempi prestabiliti (1 giorno, 2 giorni, 3 giorni e 7 giorni) è stato valutato il grado di corrosione al ferro della superficie esterna delle scatole (Schema 1). La valutazione visiva della superficie esterna delle scatole non comprende lo stato corrosivo dei bordi delle aggraffature in quanto verniciati.

Nelle Figure 2 e 2a sono mostrate a titolo di esempio le fotografie di alcune scatole all'uscita dalla camera umidostatica con i relativi punteggi di corrosione al ferro.

INSERIRE FOTO SUL FLOPPY (VD. PER ESEMPIO PAGINE ALLEGATE) FOTO 1

FOTO 2

FOTO 3

FOTO 4

Fig. 2 - Esempi di scatole con diversi gradi di corrosione al ferro.

*Examples of cans with different degrees of iron corrosion.*

INSERIRE FOTO 5 FILE CORROSIONE 4-TRIS jpg

Fig. 2a – Particolare della scatola con grado di corrosione 4.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Nelle Tabelle 4 e 5 sono riportate rispettivamente la caratterizzazione della condensa del vapore e delle acque utilizzate nei diversi trattamenti termici prima dell'entrata in autoclave e i valori di pH delle acque prelevate dall'autoclave durante la fase di sterilizzazione (s) e di raffreddamento (r).

Tab. 4 - Caratterizzazione della condensa del vapore e delle acque utilizzate nelle prove di sterilizzazione.

Table 4 - Characterisation of steam condensate and of the waters used in sterilisation trials.

	pH	Durezza Hardness (°F)	Cloruri Chlorides (mg/L)	Nitriti Nitrites (mg/L)	Nitrati Nitrates (mg/L)	P (mg/L)	Solfati Sulphates (mg/L)	Fe (mg/L)	Cond. ( $\mu\text{Scm}^{-1}$ )	Alcal. Alkal (mg/L)
Vapore Steam	6.17	1.2	0.9	<0.1	1.8	<0.1	1.9	-	11	-
Acqua 1 Water 1	7.16	33.0	32	<0.1	17	<0.1	39	<0.05	641	264
Acqua 2 Water 2	7.10	22.7	36	<0.1	20	<0.1	40	<0.01	606	268
Acqua 3 Water 3	7.30	12.5	35	<0.1	18	<0.1	38	<0.01	675	269
Acqua 4 Water 4	7.30	0.7	34	<0.1	17	<0.1	40	<0.05	650	267

Tab. 5 - Valori di pH delle acque di sterilizzazione (s) e di raffreddamento (r) nei diversi cicli.

Table 5 - pH values of sterilisation (s) and cooling (r) waters in the different cycles.

		Ciclo Cycles										
		Fase Phase	a-1	a-4	b-1	b-4	c-1	c-2	c-3	c-4	d-1	d-4
pH	s		8.18	7.84	7.21	7.88	8.05	8.48	8.57	7.61	7.14	-
	r		8.09	8.02	7.63	7.45	7.60	7.84	7.70	8.87	8.88	9.65

#### Valutazione del comportamento delle scatole all'uscita dall'autoclave

Nella Figura 3 è mostrato in modo riassuntivo, per i diversi cicli di sterilizzazione, il comportamento delle scatole all'uscita dall'autoclave. Gli istogrammi riportano la media delle valutazioni visive relative alla corrosione al ferro e allo stagno osservata sulla superficie esterna di tutte le scatole sterilizzate rispettivamente con acqua 1 e 4, indipendentemente dal tipo di materiale.

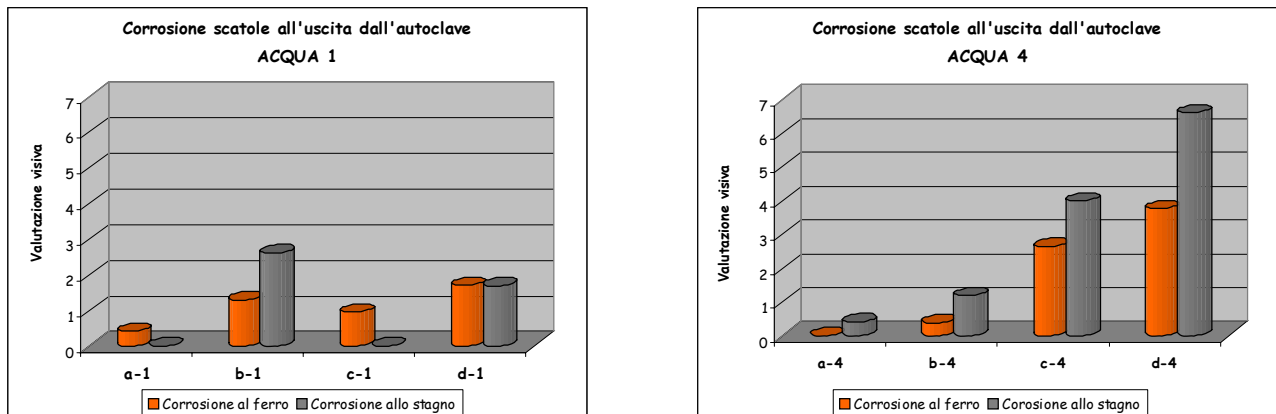


Fig. 3 - Intensità della corrosione al ferro e allo stagno delle scatole dopo sterilizzazione nelle acque 1 e 4 con i diversi cicli.

Intensity of iron and tin corrosion of the cans after sterilisation in waters 1 and 4 with the different cycles.

#### Sterilizzazione con acqua 1

In presenza di acqua di rete a elevata durezza mediamente tutti i campioni presentavano uno stato corrosivo ben al di sotto del valore soglia 5 con qualsiasi ciclo di sterilizzazione.



Il leggero grado di destagnatura osservato nelle scatole sterilizzate con il ciclo d-1 è da attribuirsi all'elevato valore di pH dell'acqua di raffreddamento che è stato evidenziato durante i prelievi di controllo (Tabella 5). È noto infatti dalla letteratura che valori di pH >8,5 possono indurre il processo di corrosione. In questi casi è possibile che l'attacco al ferro sia la diretta conseguenza del minor grado di protezione offerta all'acciaio base da parte del rivestimento di stagno attaccato per primo in condizioni alcaline.

La corrosione allo stagno delle scatole sterilizzate con il ciclo b-1, più elevata di quella osservata con il ciclo b-4, sembrerebbe derivare da una variazione delle caratteristiche del vapore di sterilizzazione.

#### *Sterilizzazione con acqua 4*

L'acqua di rete addolcita è risultata maggiormente destagnante. Con questo tipo di acqua i cicli di sterilizzazione mostrano la seguente scala di aggressività, valida sia per la corrosione al ferro sia per la corrosione allo stagno: a-4 < b-4 < c-4 < d-4.

Mentre il livello di corrosione al ferro delle scatole sterilizzate con i cicli a-4, b-4 e c-4 rimane al di sotto del valore soglia per tutti i campioni, nel caso del ciclo d-4 alcuni materiali sono risultati già inaccettabili dal punto di vista visivo. Inoltre, mentre i cicli a vapore (a-4 e b-4) hanno originato su alcune scatole solo piccoli puntini di destagnatura, i cicli a pioggia d'acqua (c-4 e d-4) sono risultati maggiormente destagnanti. In particolare il valore di pH estremamente elevato (9,65, Tabella 5) delle acque di sterilizzazione sotto ricircolo registrato per il ciclo d-4 ha provocato un grado di corrosione allo stagno superiore a 5 su tutti i tipi di scatole.

#### *Ciclo c*

Il trattamento di sterilizzazione a pioggia d'acqua con iniezione di vapore (ciclo c), che è stato effettuato con acque a diverso grado di durezza (33,0, 22,7, 12,5 e 0,7°F), ha permesso inoltre di osservare l'influenza del tipo di acqua sulla corrosione allo stagno delle scatole. Diminuendo infatti il grado di durezza delle acque (dal ciclo c-1 al ciclo c-4) si è evidenziato sulla superficie delle scatole un aumento del grado di destagnatura, che, con durezza prossime allo zero (ciclo c-4), per alcuni materiali è risultato inaccettabile dal punto di vista visivo.

#### **Valutazione del comportamento delle scatole in camera umidostatica**

Nelle Figure 4-7 sono riportati i risultati delle valutazioni visive per ogni ciclo di sterilizzazione ai vari tempi di permanenza in camera umidostatica.

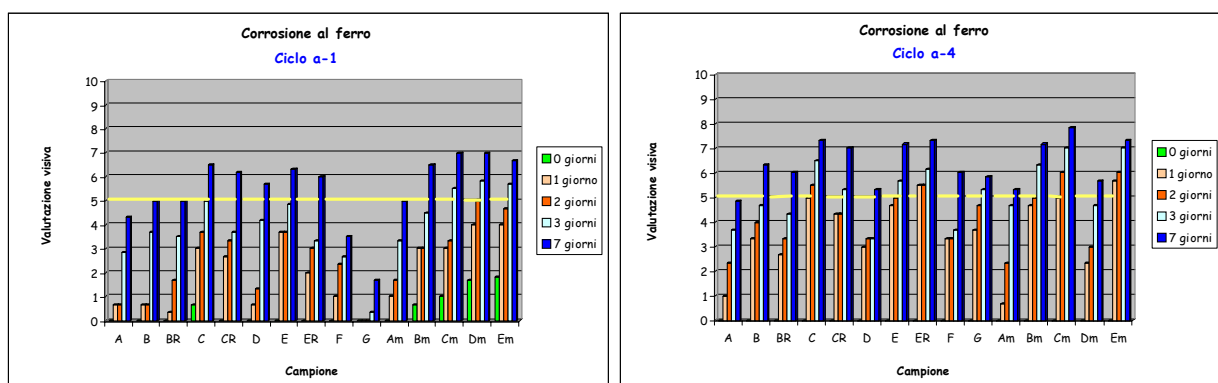


Fig. 4 - Intensità della corrosione al ferro delle scatole sterilizzate nelle acque 1 e 4 con il ciclo a vapore con sfiato.  
*Intensity of iron corrosion in cans sterilised in water 1 and 4 with the steam cycle with venting.*

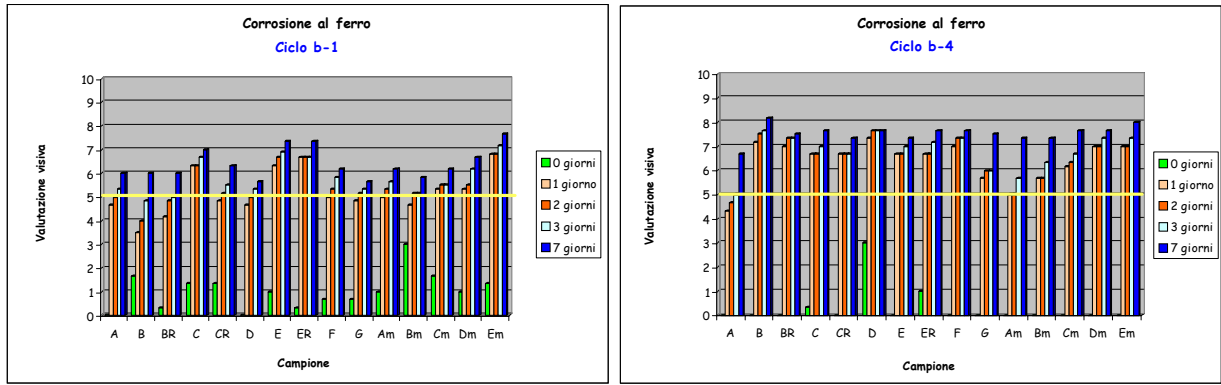


Fig. 5 - Intensità della corrosione al ferro delle scatole sterilizzate nelle acque 1 e 4 con il ciclo a vapore-aria.  
*Intensity of iron corrosion in cans sterilised with waters 1 and 4 using the steam-air cycle.*

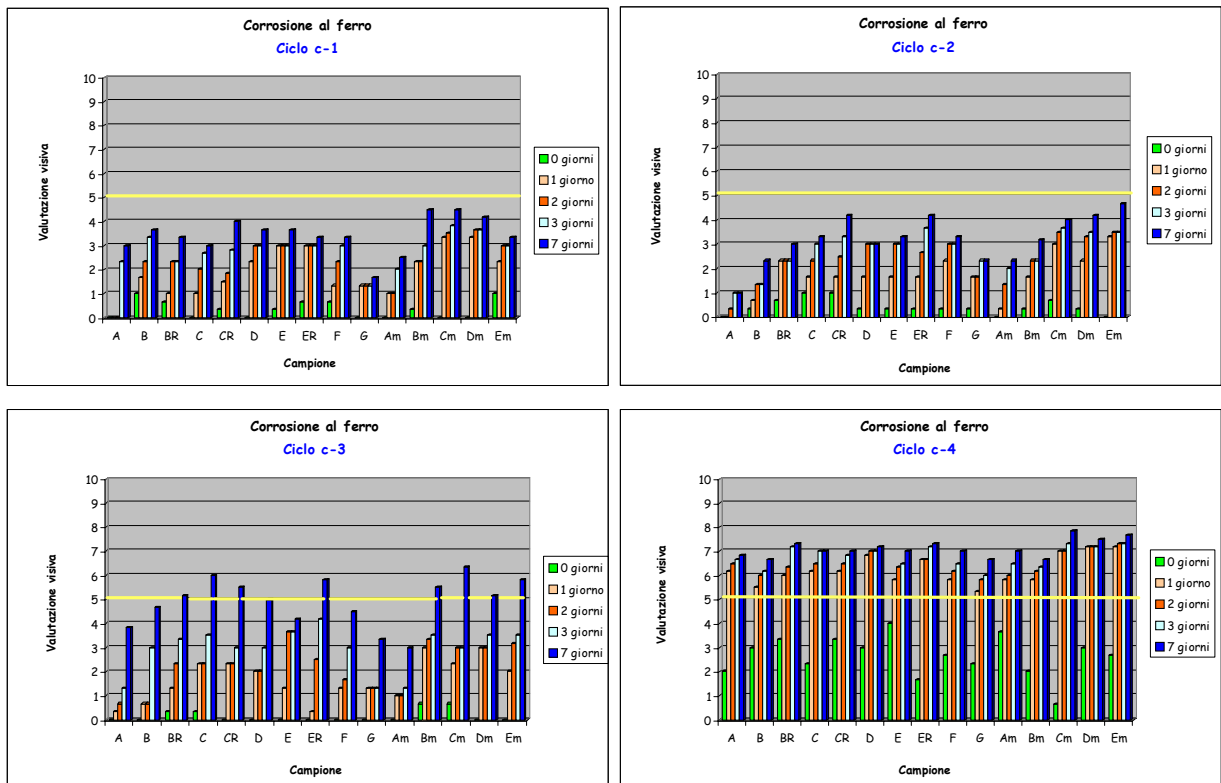


Fig. 6 - Intensità della corrosione al ferro delle scatole sterilizzate nelle acque 1, 2, 3 e 4 con il ciclo a pioggia d'acqua con iniezione di vapore.  
*Intensity of iron corrosion of cans sterilised in waters 1, 2, 3 and 4 with the raining water cycle with steam injection.*

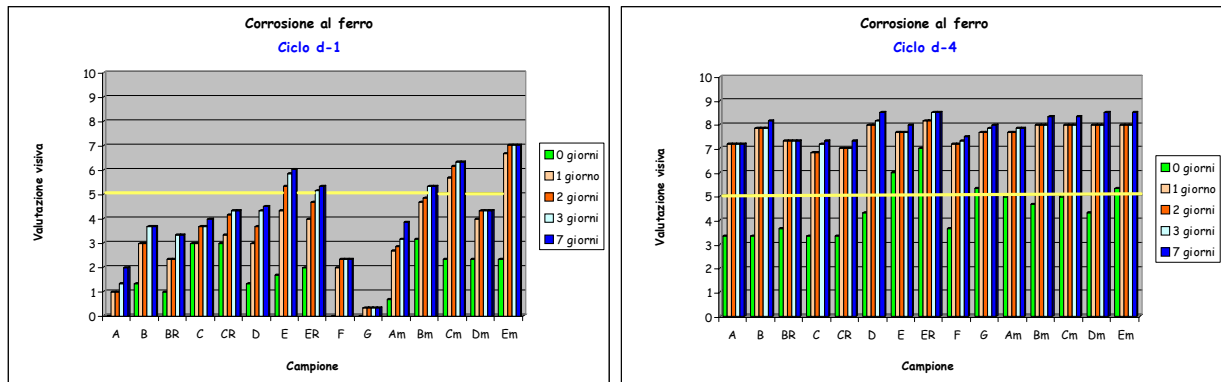


Fig. 7 - Intensità della corrosione al ferro delle scatole sterilizzate nelle acque 1 e 4 con il ciclo a pioggia d'acqua con scambiatore di calore.

*Intensity of iron corrosion in cans sterilised in waters 1 and 4 using raining water with heat exchanger.*

Come si può osservare, in tutti i tipi di trattamenti l'acqua di rete addolcita risulta generalmente più aggressiva dell'acqua di rete tal quale ( $p < 0,01$ ).

La differenza di comportamento delle scatole sterilizzate con le due diverse acque risulta particolarmente evidente per il ciclo c che, con acqua a elevata durezza, è l'unico a presentare valori di corrosione al ferro sempre al di sotto del valore soglia per tutti i campioni, anche a tempi lunghi di magazzino (Figura 6).

Per studiare l'influenza dei tre fattori (tipo di acqua, tipo di trattamento termico e tipo di materiale) sulla corrosione al ferro della superficie esterna delle scatole, è stata applicata l'analisi della varianza.

Le scatole sterilizzate con i trattamenti termici a vapore (a e b) hanno mostrato una minore variabilità di comportamento rispetto a quelle sterilizzate con i trattamenti termici a pioggia d'acqua (c e d) considerando il complesso delle valutazioni visive indipendentemente dal tipo di acqua e porosità del materiale, probabilmente a causa del diverso meccanismo di corrosione che caratterizza i due tipi di trattamenti termici.

Quando la corrosione è prevalentemente destagnante, come quella che si è osservata all'uscita dall'autoclave per i cicli a pioggia d'acqua, la successiva corrosione al ferro si potrà presentare non soltanto attraverso la naturale porosità del rivestimento di stagno, ma anche in quelle aree superficiali già inizialmente destagnate. In questo caso, poiché la superficie del materiale coinvolta nel processo corrosivo è più ampia, maggiore sarà anche la variabilità del fenomeno.

Come è stato osservato all'uscita dall'autoclave, anche la durezza dell'acqua può influenzare il tipo di fenomeno di corrosione (Figura 3).

Per questi motivi, lo studio dei fattori che influenzano la corrosione esterna delle scatole è stato effettuato separando, durante l'analisi del fattore "acqua", i trattamenti a e b dai trattamenti c e d; durante l'analisi del fattore "trattamento termico", l'acqua 1 dall'acqua 4.

#### *Influenza del tipo di acqua*

L'analisi della varianza è stata applicata ai dati delle valutazioni visive registrati per i campioni con cordonatura 5+5, a bassa (A ed E), media (F) e alta porosità (B e C) e per i campioni con cordonatura "millerighe", a bassa (Am ed Em) e alta porosità (Bm e Cm) (Tabella 1).

La durezza dell'acqua utilizzata per la sterilizzazione è risultata un fattore discriminante per la corrosione esterna delle scatole ( $p < 0,01$ ), mentre la porosità dei materiali non influenza il comportamento corrosivo.

Nella Figura 8 è riportato l'andamento corrosivo nel tempo delle scatole con cordonatura 5+5 e "millerighe" in funzione del tipo di acqua di sterilizzazione, rispettivamente per i cicli a vapore e per quelli a pioggia d'acqua.

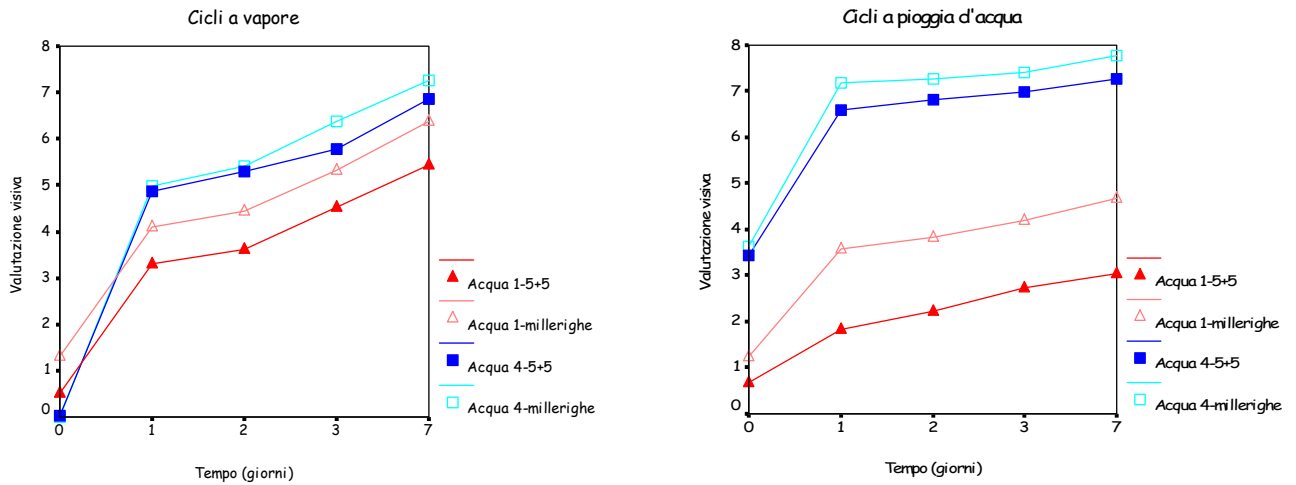


Fig. 8 - Influenza del tipo di acqua sul grado di corrosione al ferro nelle scatole sterilizzate con i cicli a vapore e a pioggia d'acqua.

*Influence of type of water on iron corrosion degree in cans sterilised with steam and raining water cycles.*

L'acqua di rete tal quale è risultata mediamente su tutti i campioni la meno aggressiva indipendentemente dal tipo di cordonatura delle scatole, mentre l'acqua di rete addolcita favorisce la corrosione anche a tempi brevi di magazzinaggio, soprattutto se utilizzata nei cicli a pioggia d'acqua.

L'acqua addolcita inoltre è risultata più aggressiva dell'acqua di rete tal quale a tutti i livelli di porosità dei materiali solo nei cicli a pioggia d'acqua; nei cicli a vapore invece l'influenza della durezza dell'acqua si è evidenziata soltanto per le scatole con porosità più alta (F, G, B, C, Bm e Cm).

Tale fenomeno di interazione acqua-porosità osservato nei cicli a vapore (Figura 9) è dovuto principalmente al trattamento b, dove la presenza di ossigeno riesce a evidenziare le differenze di comportamento di campioni a diversa porosità nelle due diverse acque.

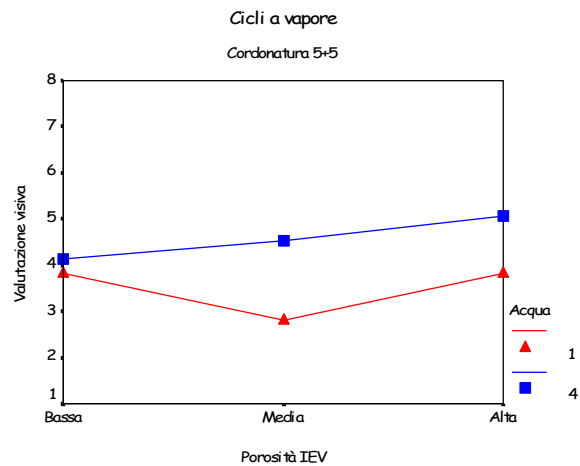


Fig. 9 - Influenza della durezza dell'acqua in funzione della porosità della banda stagnata per le scatole con cordonatura 5+5 sterilizzate con i cicli a vapore.

*Influence of water hardness as a function of tinplate porosity for cans with 5+5 beading sterilised with steam cycles.*

Nella Figura 10 è riportato l'andamento corrosivo nel tempo per le scatole sterilizzate nelle condizioni del ciclo c con le quattro acque a diverso grado di durezza. Fino a durezza dell'ordine di 20°F (cicli c-1 e c-2), il grado di corrosione al ferro risulta accettabile anche a tempi lunghi di permanenza in termostato; intorno a 10°F (ciclo c-3) i campioni raggiungono il

valore soglia dopo 7 giorni; infine, per durezza prossime allo zero (ciclo c-4), i materiali presentano una corrosione inaccettabile dopo solo 1 giorno in camera umidostatica.

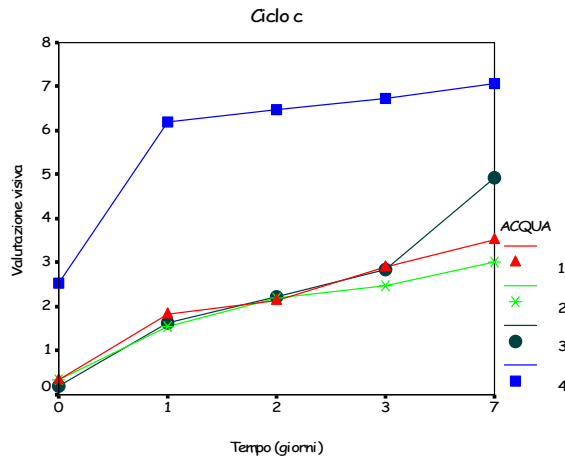


Fig. 10 - Influenza della durezza dell'acqua sul grado di corrosione al ferro nelle scatole sterilizzate con il ciclo a pioggia d'acqua con iniezione di vapore.

*Influence of water hardness on iron corrosion degree in cans sterilised using the raining water cycle with steam injection.*

*Influenza del tipo di trattamento termico*

L'analisi della varianza è stata applicata a parità di acqua ai materiali A, B, C ed E, a tutti i tempi di permanenza in camera umidostatica, indipendentemente dal tipo di cordonatura delle scatole.

Il tipo di trattamento termico è risultato un fattore discriminante per la corrosione esterna delle scatole ( $p < 0,01$ ), mentre la porosità dei materiali non influenza il comportamento corrosivo.

La scala di aggressività dei trattamenti termici in presenza di acqua di rete tal quale è risultata la seguente:  $c < a = d < b$  ( $p < 0,01$ , Figura 11). Il ciclo a vapore-aria che, all'uscita dall'autoclave, aveva provocato il maggior grado di destagnatura nelle scatole, è risultato il più critico, con un grado di corrosione al ferro che supera il valore soglia già dopo 1 giorno di permanenza in camera umidostatica.

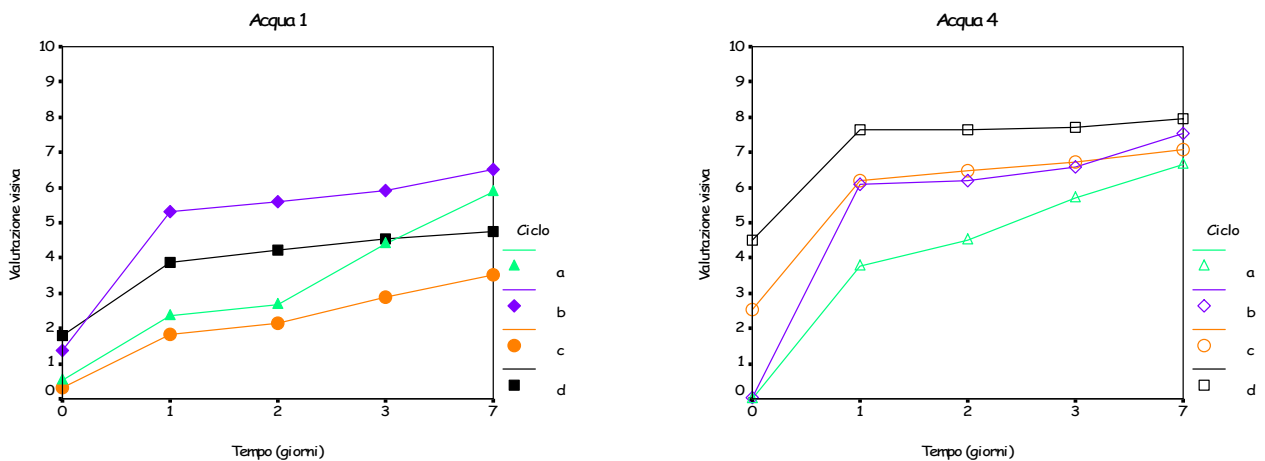


Fig. 11 - Influenza del tipo di trattamento di sterilizzazione con le acque 1 e 4 sul grado di corrosione al ferro.

*Influence of the sterilisation treatment in waters 1 and 2 on iron corrosion degree.*

L'aggressività dei trattamenti termici in presenza di acqua di rete addolcita segue invece la seguente scala:  $a < b = c < d$  (Figura 11). Tutti i cicli provocano una corrosione inaccettabile dal punto di vista visivo dopo solo 1 giorno di

magazzinaggio, a eccezione del ciclo a che, all'uscita dall'autoclave, mostra i più bassi valori di corrosione per le scatole. Il ciclo a pioggia d'acqua con scambiatore di calore, caratterizzato dal ricircolo dell'acqua all'interno dell'autoclave, crea comunque l'ambiente più corrosivo per le scatole, come del resto si era già evidenziato subito dopo sterilizzazione.

#### *Influenza del contenitore e del materiale*

È stata infine analizzata l'influenza del tipo di cordonatura delle scatole e della ricottura in forno dei materiali sulla tendenza alla formazione di ruggine della superficie esterna. Solo nel caso del trattamento a pioggia d'acqua con scambiatore di calore si è evidenziata, con entrambe le acque di sterilizzazione 1 e 4 ( $p < 0,05$ ), la maggiore sensibilità alla corrosione dei materiali con cordonatura "millerighe" rispetto a quelli con cordonatura 5+5. In tale ciclo il ricircolo delle acque di sterilizzazione crea infatti un ambiente particolarmente critico per le scatole "millerighe", che, a causa del maggior numero di cordonature, presentano una superficie maggiormente esposta al fenomeno corrosivo.

Non si sono osservate differenze di comportamento delle scatole dopo ricottura in forno dei materiali, a eccezione di un campione (materiale C) sterilizzato con il ciclo a vapore con sfiato, che ha mostrato un miglioramento della resistenza alla corrosione.

## CONCLUSIONI

Nonostante le condizioni di magazzinaggio delle scatole fossero più severe rispetto alle condizioni standard, con le prove di corrosione accelerata in camera umidostatica è stato possibile evidenziare il diverso comportamento dei materiali in funzione del tipo di trattamento termico e del tipo di acqua utilizzata durante la sterilizzazione.

L'acqua di rete addolcita (0,7°F) è risultata generalmente più aggressiva dell'acqua di rete a durezza elevata (33°F), mentre acque di rete "tagliate" con acqua addolcita sono risultate, nel caso del trattamento termico a pioggia d'acqua con iniezione di vapore, poco aggressive fino a 10°F. Intorno a questo valore di durezza, l'acqua di sterilizzazione potrebbe risultare critica per i materiali a tempi lunghi di magazzinaggio.

L'aggressività dei cicli di sterilizzazione cambia in base al tipo di acqua utilizzata. Il ciclo a vapore-aria sembra risentire maggiormente delle condizioni ambientali in cui vengono mantenute le scatole in quanto i campioni sterilizzati con questa modalità mostravano all'uscita dall'autoclave solo piccoli punti di destagnatura e una corrosione al ferro poco intensa, che peggiorava però molto rapidamente durante la permanenza in camera umidostatica.

In tutti i casi il grado di destagnatura, anche se minima, che si osserva all'uscita dall'autoclave, può essere un indice del successivo comportamento del materiale durante il magazzinaggio.

All'interno dei cicli di sterilizzazione a vapore e a pioggia d'acqua e a parità di acqua, la porosità dei materiali non è risultata fattore discriminante per la corrosione delle scatole.

Le scatole con cordonatura "millerighe" hanno mostrato una maggiore sensibilità nei confronti della corrosione con entrambi i tipi di acqua all'interno del ciclo di sterilizzazione a pioggia d'acqua con scambiatore di calore.

Infine l'influenza della ricottura in forno dei materiali si è evidenziata solo nel caso di un campione sterilizzato con il ciclo a vapore con sfiato.

*Parma, 26 giugno 2006*

#### RINGRAZIAMENTI

Questo studio è stato svolto nell'ambito della convenzione SSICA-ANFIMA. Si ringraziano tutti gli associati ANFIMA, scatolifici e acciaierie, per il supporto alla presente ricerca.

Si ringrazia inoltre la ditta Levati per aver apportato all'autoclave pilota della SSICA le opportune modifiche per lo svolgimento delle prove di sterilizzazione.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - *The Canner*, marzo, 33 (1997).
- 2 - Raccomandazione operativa per l'applicazione della norma CTI-UNI 7550 "Caratteristiche delle acque per generatori di vapore e relativi impianti di trattamento" elaborata dal Comitato Termotecnico Italiano, febbraio 1986.
- 3 - [www.centrogalileo.it/nuovaPA/Articoli%20tecnici/NCR/Impianti%20di%20raffreddamento.htm](http://www.centrogalileo.it/nuovaPA/Articoli%20tecnici/NCR/Impianti%20di%20raffreddamento.htm).
- 4 - A. Montanari, C. Curotti, A. Pezzani, A. Cassarà, B. Ganassi, G. Fortini, F. Grischott-Oppici, *Ind. Conserve*, 75, 195 (2000).
- 5 - M. Tsurumaru, A. Nunokawa, Y. Suzuki, Proc. 2<sup>nd</sup> Intern. Tinplate Conference, Londra, 348, 1980.
- 6 - G. Milanese, A. Montanari, R. Massini, A. Cassarà, *Ind. Conserve*, 59, 120 (1984).
- 7 - *The Canner*, gennaio, 24 (1996).

## INTRODUCTION

*External corrosion of tinfoil cans is a kind of oxidation of the material surface generally characterised by the presence of more or less localised rust spots.*

*In plain cans, intended for being coated only with paper labels, the rust spots forming by contact with natural waters or in the presence of humid air are mainly located in correspondence with the porosity areas of tin coating or of those sites undergoing mechanical stress such as beadings. In some cases as, for instance, the presence of an alkaline environment, corrosion may also affect tin with subsequent decrease in the coating protection degree.*

*If, however, the can body is externally lacquered or is lithographed, corrosion develops in correspondence with the discontinuity regions of the organic coating (pores, abrasions, scratches). The latter can even rise or completely come off in the presence of mainly detinning environmental conditions.*

*Although external corrosion of a can is less dangerous than internal corrosion because, apart from few perforation cases, it does not directly involve the safety of a food product, the commercial value of a metal package characterised by rust spots, however small they may be, is strongly reduced. In plain or lacquered cans the corrosion phenomenon represents, in fact, a problem of aesthetic nature which the consumer is no more willing to accept.*

*Corrosion is a kind of hazard which may occur in any of the main stages of the packaging chain of a food product (filling, heat treatment, cooling and storage) (1).*

*In particular, during the sterilisation (heat treatment and cooling) and storage stages, there are several critical points to be taken into consideration to avoid aesthetic damage on can external surface. During heat treatment, the presence of corrosion products in the retort negatively affects the appearance of the container, because iron oxides are likely to adhere to the external surface and favour subsequent oxidation.*

*Further inconveniences may occur as a function of the different sterilisation modes.*

*For instance, in steam sterilisation treatments, the presence of air in the plant, caused by poor deaeration along with high operating temperatures may cause the formation of a thin layer of oxide which reduces surface brightness and creates optimum conditions for rust formation. Alkali vapours resulting from dragging of disincrustant substances from boilers contribute to enhance this phenomenon.*

*In raining water heat treatments, monitoring of the waters used for sterilisation, especially in energy saving systems where suitable heat-exchangers allow water recirculation, becomes of paramount importance. High salt concentrations, which are often favoured by water recirculation may, in fact, make the electrolytic medium more aggressive.*

*Softening systems, too, which are widespread in areas with high hardness waters to avoid calcareous incrustations of the sterilising plants and are inexpensive as well as easy-to-use, may present drawbacks (2). In fact, sodium bicarbonate which remains after decalcification in softened waters or in mixtures of mainline and softened waters most commonly used may give rise, especially in recirculation systems, to an increase in pH value as well as in water alkalinity, both being conditions which favour corrosion (3).*

*During the can cooling phase, problems arise similar to those occurring in raining water sterilisation treatments. For this reason, frequent on-line controls of waters are recommended.*

*In a previous experimental work performed at SSICA (4) investigations were made into the influence of the most important parameters of cooling waters such as hardness, alkalinity as well as chloride and sulphate contents; the aggressiveness of model solutions and industrial waters to metal materials was also evaluated. In that work, too, the effect was studied of additives and residual free chlorine coming from antibacterial treatments of industrial waters. In particular, with regard to "hardness", the Authors observed a strong decrease in aggressiveness for higher hardness waters, whereas demineralised industrial waters, with a strongly reduced salt content, proved especially critical for tinfoil.*

*Moreover, during the cooling phase, rust onset can be accelerated by extended contact of cans with cooling waters. As is well known, corrosion is accelerated by high temperatures and this is why a rapid and low-temperature cooling treatment is to be preferred. On the other hand, cooling excess can slow down water evaporation from can external surface and favour oxidation. It is therefore better to cool cans to temperatures slightly higher than the environmental one (40°C).*

*Storage conditions are also important to avoid corrosion: excessive humidity associated with high atmospheric temperatures and poor aeration may result in serious problems. As a general rule, to avoid condensation, storehouses should*



be sufficiently ventilated, free of powders, saltiness and gaseous effluents and be kept under low relative-humidity conditions.

On account of the ever-increasing number of complaints regarding external corrosion of tinplate cans, the most common sterilisation methods were compared, in the same pilot plant, for evaluating the corrosion behaviour of cans made from different lots of tinplate and different beadings in two different stages: immediately after retort exit and, over time, during can holding in humidity cabinets (90%) to be able to detect, in an accelerated mode, potential differences in the behaviour of materials which could not be spotted before storage.

An in-depth study of the characteristics of materials relative to external corrosion of tinplate cans will be the subject of further works.

## MATERIALS AND METHODS

The cans analysed were made from seven different lots of tinplate supplied by two European steelmakers in the form of 91 x 92 cm sheets. The flat materials, whose tin coating was either the same or differing on the two sides of the sheets, were made in such a way that different degrees of iron porosity (IEV porosity) were obtained. This parameter, usually expressed as current value ( $\text{mA}/\text{dm}^2$ ), is a function of the exposed iron through the discontinuities of the tin layer. The tinplates have thus been characterised by high ( $>200 \text{ mA}/\text{dm}^2$ ), medium ( $100\text{--}200 \text{ mA}/\text{dm}^2$ ) and low ( $<100 \text{ mA}/\text{dm}^2$ ) IEV porosity values (5, 6). Some materials were also oven-cured at  $200^\circ\text{C}$  for 15 min to simulate the application of a lacquer layer inside the can (samples BR, CR, ER).

For each type of tinplate, 500 to 2500 necked-in cans (0.5 kg each) were made by two canmakers whose external surface corresponded to the side of the flat material with a tin coating of  $2.8 \text{ g}/\text{m}^2$  or  $2.0 \text{ g}/\text{m}^2$  in the case of sample D. In addition, the can bodies were made using two types of beadings, 5+5 and "millerighe" (19 beads). In the "millerighe" cans, having a higher number of beadings, corrosion sensitivity can be more elevated, since the corrosion process tends to localise on peak of beadings, where the can surface is more drawn, the tin layer becomes thinner and microscopic discontinuities may therefore develop. (7).

Table 1 reports all types of cans with the IEV porosity degree of materials corresponding to the side/sides with  $2.8 \text{ g}/\text{m}^2$  or  $2.0 \text{ g}/\text{m}^2$  (in the case of sample D) tin coating.

The cans obtained from the different materials, after filling with water and subsequent seaming of can ends were retorted at  $121^\circ\text{C}$  for 20 min at SSICA pilot plant, suitably modified, (Levati Food Tech Modello Easy, Figure 1) using different sterilisation methods: (a) steam with venting; (b) steam-air; (c) raining water with steam injection and (d) raining water with steam injection and heat exchanger while maintaining the raining water cooling system. Table 2 reports the conditions of the sterilisation cycle used for all trials.

During heat treatments different types of water were used: (1) mainline water as such (hardness:  $33^\circ\text{F}$ ), (4) mainline water softened with ion exchange resin water (hardness:  $0.7^\circ\text{F}$ ); in the case of the raining water sterilisation cycle with steam injection, also intermediate hardness waters, (2)  $22.7^\circ\text{F}$  and (3)  $12.5^\circ\text{F}$ , purposely prepared with mixtures of mainline water both softened and as such. In the latter case the waters, mixed in a suitable steel container ( $170 \text{ dm}^3$ ) were poured in the retort using a pumping system.

Table 3 reports the sterilisation methods together with the types of waters used in the different cycles and the number of cans put into the retort for each cycle (six cans for each type of material).

All waters were characterised before entering the retort and, as control, during the sterilisation/cooling process by drawing samples directly from the retort while operating. For each sterilisation cycle, the morphology of the external surface of can bodies coming out of the retort was visually evaluated and scores were allotted both to iron and tin corrosion intensities using the scale reported in Scheme 1.

A score = 5 was arbitrarily assumed to be the corrosion threshold value, above which rust or detinning areas on the can external surface become commercially unacceptable.

To simulate ageing in storehouse, three cans for each type were placed, at the end of the sterilisation cycle, in a humidity cabinet at  $40^\circ\text{C}$  (90% relative humidity) for one week in order to study in an accelerated way the corrosion process of cans over time.

At pre-established times (1 day, 2 days, 3 days and 7 days) iron corrosion degree of can external surfaces was evaluated (Scheme 1). Visual examination of can external surfaces does not include the corrosion state of seam edges, since they are lacquered.

Figure 2 and 2a show, as an example, the photos of some cans coming out of the humidity cabinet along with iron corrosion scores.

## RESULTS AND DISCUSSION

Tables 4 and 5 report respectively the characterisation of steam condensate and of the waters used in the different heat treatments before entering the retort as well as the pH values of the waters taken from the retort during the sterilisation (s) and cooling (r) phases.

### Evaluation of can behaviour on exit from the retort

Figure 3 summarises can behaviour on exit from the retort for the different sterilisation cycles. The histograms report the average of visual evaluation relating to iron and tin corrosion observed on the external surfaces of all the cans sterilised, respectively, with waters 1 and 4, independently of the type of material.

#### Sterilisation with water 1

In the presence of high hardness mainline water, on average, all samples showed a corrosion state well below the threshold value of 5 with all sterilisation cycles.

The weak detinning degree shown by the cans sterilised by cycle d-1 is attributable to high pH values of the cooling waters which were evidenced by samplings during controls (Table 5). In fact, literature data show that pH values >8.5 may give rise to the corrosion process. In these cases, iron attack might be the result of the lower protection degree offered to base steel by the tin coating attacked by first under alkaline conditions.

Tin corrosion of cans sterilised by cycle b-1, higher than that observed with cycle b-4, seems to be the result of changes in the characteristics of sterilisation steam.

#### Sterilisation with water 4

Softened mainline water proved to be more detinning. With this type of water, the sterilising cycles showed the following aggressiveness scale, which is valid both for iron and tin corrosion: a-4 < b-4 < c-4 < d-4.

Whereas the level of iron corrosion of the cans sterilised with cycles a-4, b-4 e c-4 remained below the threshold value for all samples, in the case of cycle d-4 some materials proved unacceptable already on visual examination. Moreover, whereas steam cycles (a-4 e b-4) on some cans resulted in only small detinning spots, raining water cycles (c-4 e d-4) proved to be more detinning. In particular the extremely high pH value (9.65, Table 5) of the recirculated sterilisation waters registered for cycle d-4, caused a tin corrosion grade above 5 in all types of cans.

#### Cycle c

The raining water sterilisation cycle with steam injection (cycle c), which was carried out with waters having different hardness degrees (33.0, 22.7, 12.5 and 0.7°F), also allowed observing the influence of the type of water on tin corrosion of cans. In fact, when the hardness degree of water decreased (from cycle c-1 to cycle c-4) an increase in the detinning degree on can surface was shown which, with hardness degrees close to zero (cycle c-4), for some materials proved visually unacceptable.

#### Evaluation of can behaviour in humidity cabinet

Figures 4-7 report the results of visual examination for each sterilisation cycle at the different times of holding in humidity cabinets.

As can be observed, in all types of treatments softened mainline water generally proves more aggressive than water as such ( $p < 0,01$ ).

The different behaviour of the cans sterilised with the two different waters is particularly evident for cycle c which, with high hardness water is the only one showing iron corrosion values always lower than the threshold value for all samples, even at long storage times (Figura 6).

In order to study the influence of three factors (type of water, type of heat treatment and type of material) on iron corrosion of can external surface the analysis of variance was applied.

Steam-sterilised cans (a and b) showed lower variability in behaviour than those sterilised with raining water (c and d), considering visual examination independently of type of water and material porosity. This is likely to depend on the different corrosion mechanism characterising the two types of treatment.

When corrosion is mainly of a detinning type, as was that observed on exit from the retort for raining water cycles, subsequent iron corrosion may show not only through tin coating natural porosity, but also in those surface areas already initially detinned. In this case, since the material surface involved in the corrosion process is wider, the phenomenon variability will also be higher.

As was observed on exit from the retort, also water hardness can influence the corrosion phenomenon (Figure 3).

For these reasons, the study of the factors affecting external corrosion of cans was carried out by separating treatments a and b from treatments c and d during the analysis of the factor "water"; water 1 from water 4 during the analysis of the factor "heat treatment".

#### Influence of type of water

The analysis of variance was applied to visual examination results for samples with 5+5 beading having low (A and E), medium (F) and high porosity values (B and C) and for samples with "millerighe" beading having low (Am and Em) and high porosity values (Bm and Cm) (Table 1).

The water hardness used for sterilisation was a discriminant factor on can external corrosion ( $p < 0,01$ ), whereas material porosity did not affect corrosion behaviour.

Figure 8 reports the corrosion behaviour over time of cans with 5+5 beading and "millerighe" as a function of the type of sterilisation water, with steam and raining water cycles, respectively.

Mainline water as such was shown to be the least aggressive on all samples, independently of the type of beading; whereas softened mainline water favours corrosion also at short storage times, above all if it is used in raining water cycles.

Moreover, only in raining water cycles, softened water proved to be more aggressive than mainline water as such at all levels of material porosity: in the case of steam cycles, the influence of water hardness manifested itself only for higher porosity cans (F, G, B, C, Bm and Cm).

The water-porosity interaction observed in steam cycles (Figure 9) is especially evident in treatment b, where the presence of oxygen emphasises the behavioural differences of samples with different porosities in the two different waters.

Figure 10 reports corrosion behaviour over time for cans sterilised under cycle c conditions and with the four waters at different hardness degrees. Up to hardness levels in the order of 20°F (cycles c-1 and c-2), iron corrosion degree proved unacceptable even at long holding times in thermostat; around 10°F (cycle c-3) samples reach the threshold value after 7 days; finally, for hardness values close to 0 (cycle c-4), the materials show unacceptable corrosion after only 1 day in humidity cabinet.

#### Influence of type of heat treatment

The analysis of variance was applied, for equal waters, to materials A, B, C and E, at all holding times in humidity cabinet, independently of the type of beading.

The type of heat treatment was the discriminant factor on can external corrosion ( $p < 0,01$ ), whereas material porosity did not affect corrosion behaviour.

The aggressiveness scale of heat treatments in presence of mainline water as such was the following:  $c < a = d < b$  ( $p < 0,01$ , Figure 11). The steam-air cycle which, at the exit of the retort had caused the highest degree of detinning in the cans, proved to be the most critical, with an iron corrosion degree which exceeds the threshold value already after 1 day in humidity cabinet.

The aggressiveness of heat treatments, when softened mainline water is used, follows, instead, the following scale:  $a < b = c < d$  (Figure 11). All cycles cause visually unacceptable corrosion after only 1 day's storage, with the exception of cycle a which at the exit of the retort, shows the lowest corrosion values. The raining water cycle with heat exchanger, characterised by water recirculation inside the retort, creates anyway the most corrosive environment for the cans, as had been already evidenced immediately after sterilisation.

#### Influence of can and material

Finally, the influence was analysed of the beading type of cans and oven curing of materials on the tendency to rust formation of can external surface. The higher sensitivity to corrosion of materials with "millerighe" beading compared to 5+5 beading was evidenced only in the case of raining water treatment with heat exchanger, with both sterilisation waters 1 and 4 ( $p < 0,05$ ). In that cycle, in fact, recirculation of sterilisation waters creates an environment especially critical for cans with "millerighe" beading which, owing to the higher number of beadings, present a surface more exposed to the corrosion phenomenon.

No differences in can behaviour were observed after oven curing of materials, apart from a sample (material c) sterilised with the steam cycle with venting which showed an improvement in corrosion resistance.

## CONCLUSIONS

*Although can storage conditions were stricter than standard conditions, with the accelerated corrosion trials in humidity cabinet, the different behaviours of materials could be evidenced as a function of the type of heat treatment and water used during sterilisation.*

*Softened mainline water (0.7°F) proved generally more aggressive than high hardness mainline water (33°F), whereas mainline waters mixed with softened water, in the case of raining water heat treatment with steam injection, proved to be little aggressive up to 10°F. Around this value, sterilisation water could prove critical for materials with long storage times.*

*Aggressiveness of sterilisation cycles changes as a function of the type of water used. The steam-air cycle seems to be more negatively affected by the environmental conditions under which cans are kept because the samples sterilised according to these modalities showed, on exit from the retort, only small detinning spots and a little intense iron corrosion which, however, worsened very rapidly during holding in humidity cabinet.*

*In all cases the degree of detinning, although minimal, which can be observed on exit from the retort, can be an index of the subsequent behaviour of the material during storage.*

*As to steam and raining water cycles and for equal waters, porosity of materials was not shown to be a discriminant factor for can corrosion.*

*The cans with "millerighe" beadings showed higher sensitivity to corrosion with both types of water in the raining water sterilisation cycle with heat exchanger.*

*Finally, the influence of oven curing of materials was shown only in the case of a sample sterilised using the steam cycle with venting.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

*This study was performed within the framework of the SSICA-ANFIMA agreement. The authors wish to acknowledge all ANFIMA associates, both canmakers and steelmakers, for their support to the present research work.*

*We wish also to thank the Levati firm for having made suitable changes to SSICA pilot plant for carrying out the sterilisation trials.*