

Trattamenti superficiali esenti cromo su leghe d'alluminio

Influenza dello strato di conversione a base di fluoro, titanio, zirconio sulla resistenza a corrosione e sull'energia superficiale conseguenti a trattamenti superficiali di leghe d'alluminio AA 3003 per la produzione di pannelli a nido d'ape.

C. Sinagra, A. Atienza, A. W. Ipock, A. Pennestri

Ultimamente i principali produttori di nido d'ape si stanno orientando a convertire la loro produzione all'utilizzo di leghe d'alluminio trattate con prodotti chimici esenti da Cromo sia esavalente che trivalente. D'altro canto per ragioni di protezione ambientali, tutti i trattamenti di conversione superficiali si stanno rivolgendo verso i prodotti No rinse (senza risciacquo e senza alcun tipo di trattamento delle acque reflue) che sono a consumo totale e sono generalmente applicati con tecnologie coil coating oppure squeeze rolls. Nel seguente articolo vi sarà una completa descrizione dei risultati ottenuti con uno studio sperimentale sui trattamenti superficiali su leghe d'alluminio utilizzando prodotti No rinse basati su composti di Fluoro, Titanio e Zirconio forniti dalla Henkel Surface Technologies, in particolare saranno analizzati campioni con diverse grammature di Titanio: 5,2 mg/m² 10,0 mg/m², 16,9 mg/m². La resistenza a corrosione è stata valutata utilizzando la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (E.I.S.) in soluzione acquosa di NaCl al 3,5 % in peso aerata, simulando così un ambiente marino. La seconda parte dell'articolo tratterà le valutazioni dell'energia superficiale dello strato di conversione attraverso la misura dell'angolo di contatto con acqua (solvente polare) e con di-iodio metano (solvente non polare) con l'ausilio di uno strumento ottico e di un'interfaccia matematica per la conversione dei dati.

Parole chiave: alluminio e leghe, corrosione, trattamenti superficiali, spettroscopia, qualità

PREMESSA E SCOPO DELL'INDAGINE

I trattamenti di conversione chimica delle superfici vengono realizzati, nella pratica industriale, mediante immersione del metallo in un bagno di sgrassaggio (alcalino o acido) seguito da un successivo lavaggio con acqua demineralizzata. Dopo tale operazione di pulizia e leggero decapaggio della superficie metallica è possibile trattare il metallo con rivestimenti di conversione utilizzando processi denominati, nella pratica industriale, con il nome di "rinse" o "no-rinse".

Nei primi, dopo immersione del metallo nel prodotto chimico di pretrattamento, è necessaria una successiva fase di lavaggio con acqua demineralizzata e poi di una fase di essiccazione.

Ciò comporta, necessariamente, un trattamento sulle acque di lavaggio per eliminare da essi tutti i prodotti inquinanti prima dello scarico: i prodotti "indesiderati", spesso tossici e nocivi o "rifiuti speciali" devono essere smaltiti da personale abilitato in opportune discariche.

I prodotti no-rinse, viceversa, sono prodotti che non necessitano di un successivo lavaggio ma solo di una essiccazione una volta applicati/spalmati sulla superficie del metallo. Possono, di conseguenza essere considerati prodotti "a consumo totale".

Si comprende che, per motivi di ecologia ed impatto ambientale, molte aziende sono passate o stanno passando da processi rinse a processi no-rinse.

Negli ultimi anni si è tentato di aggiungere nei prodotti no-rinse, oltre ai componenti inorganici caratteristici del pretrattamento, anche delle resine organiche (che si disperdono in acqua) in piccole quantità in modo da creare un piccolissimo film polimerico con funzioni protettive rispetto al trattamento inorganico all'interfaccia.

L'idea, buona come principio, in realtà creò non pochi problemi ai primi "temerari utilizzatori" che ebbero serie contestazioni dalla clientela non avendo valutato attentamente l'interazione e la compatibilità tra il polimero contenuto nel pretrattamento e quello delle vernici utilizzate per la successiva protezione dei manufatti.

Attualmente lo stato dell'arte è il seguente: sono ormai stati definitivamente eliminati molti trattamenti di cromatazione a Cr⁺⁶ in quanto il cromo esavalente, insieme al Pb, Cd e Hg deve essere contenuto entro 100 p.p.m. (parti per milione) nell'alluminio utilizzato non solo nell'industria alimentare o farmaceutica, ma anche in applicazioni industriali, aeronautiche ed automobilistiche.

I trattamenti a base di Cr⁺³ (come la fosfocromatazione) sono ancora consentiti: nonostante ciò molte aziende produttrici di prodotti chimici per i trattamenti di conversione, hanno studiato prodotti totalmente esenti da Cromo.

Il gruppo Laminazione Sottile, coadiuvato dal Dipartimento di Ingegneria e della Produzione della Facoltà di Ingegneria dell'Università Federico II, ha svolto indagini durate anni per individuare trattamenti esenti da cromo che avessero proprietà protettive, in termini di corrosione, paragonabili ai trat-

C. Sinagra, A. Atienza, A. W. Ipock, A. Pennestri
Laminazione Sottile Group - R&D dpt.

Memoria presentata al First World Congress on Corrosion in the Military
June, 6-8 2005 - Sorrento - Italy

tamenti contenenti Cromo raggiungendo risultati, ormai a livello di processo industriale, spesso addirittura sorprendenti. Nel presente lavoro sperimentale è stata valutata la resistenza alla corrosione in ambienti marini di laminati di alluminio in lega AA3003 in funzione della grammatura del rivestimento inorganico (privo di cromo) realizzato.

Per la misura indiretta del layer protettivo depositato dal pretrattamento di superficie, si è provveduto a definire il titolo di Titanio presente mediante analisi chimica con assorbimento atomico (effettuata dopo dissoluzione in acido degli strati superficiali del metallo).

La Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica è stata utilizzata per valutarne le proprietà protettive in ambiente salino tenendo sempre come riferimento le performance offerte da un trattamento di fosfocromatazione realizzato sul laminato della stessa lega.

Infine, sono state misurate mediante l'utilizzo di opportuno strumento ottico, le energie libere di superficie applicando, sui supporti con i diversi trattamenti superficiali, gocce a volume calibrato di un liquido fortemente polare (acqua) e di un altro quasi completamente apolare (di-iodio-metano) per misurarne gli angoli di tangenza e stabilirne, mediante calcolo, le diverse tensioni superficiali.

INTRODUZIONE E CENNI TEORICI SULLA TECNICA E.I.S.

La spettroscopia d'impedenza elettrochimica (E.I.S.) ci consente di studiare il comportamento a corrosione nel tempo di un sistema soggetto ad un ambiente aggressivo.

Al fine di valutare la corrosione in ambienti caratteristici si utilizzano diverse soluzioni, che simulano gli effetti aggressivi sul metallo.

Per esempio una soluzione areata al 3,5% in peso di NaCl simula l'attacco da parte di un ambiente marino oppure una soluzione areata di Na₂SO₄ 0,3 M acidificata a pH=4 simula l'attacco di un ambiente industriale, ma possono essere utilizzate svariate tipologie di soluzioni scelte in funzione dell'ambiente di applicazione del prodotto finale.

In linea di principio le analisi vengono svolte mettendo a contatto il campione da studiare con la soluzione aggressiva di prova ove sono immersi degli elettrodi che sono responsabili dell'evolversi della prova.

Tenendo in debita considerazione l'effettiva Area / Superficie di contatto, la strumentazione in dotazione (Fig. 1), viene ad essere costituita da un potenziostato, un analizzatore di risposta in frequenza (FRA) ed una serie di elettrodi, i quali a loro volta si suddividono in: un controelettrodo al Platino (Pt), un elettrodo di lavoro costituito dal metallo nudo ed un

elettrodo di riferimento contenente una soluzione dello ione responsabile dell'ossidazione dell'alluminio, che è presente nella soluzione aggressiva (elettrodi saturi al calomelano SCE da utilizzare in soluzioni a base di cloruri oppure elettrodi saturi al solfato di potassio per soluzioni a base di solfati - in questo modo la soluzione aggressiva prima di essere messa a contatto con il substrato presenta lo stesso potenziale dell'elettrodo di riferimento). Il test ha inizio con l'individuazione del potenziale di corrosione spontanea (OCP) al quale si ha il raggiungimento dell'equilibrio tra le semireazioni catodiche $1/2 O_2 + 2e^- + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$ per una soluzione neutra o basica, oppure $2H^+ + 2e^- = H_2$ per una soluzione acida e le semireazioni anodiche ($Me = Me^+ + e^-$) del sistema.

Una volta individuato tale potenziale il sistema viene disturbato con un segnale sinusoidale di ampiezza nota attorno al valore di OCP misurato, generato dal sistema di elettrodi su indicato e dipendente dal tipo di substrato da analizzare, attraverso uno sweep di frequenza compreso tra 10^5 Hz e 10^{-2} Hz. Questo segnale sinusoidale permette la circolazione di densità di corrente elettriche anodiche e catodiche i cui valori saranno tanto più elevati quanto più piccole sono le superfici interessate. Tali densità di corrente vengono acquisite dal FRA, analizzate da un sistema di elaborazione dati che permette la costruzione di una serie di diagrammi (BODE) che rapportano il modulo d'impedenza elettrochimica $|Z|$ moltiplicato per la superficie esposta e l'angolo di fase θ entrambi rispetto la frequenza. Dall'interpretazione di questi diagrammi si può stimare la resistenza a corrosione del campione (Fig. 2-3). Tutti i materiali presentano un certa resistenza al passaggio di corrente, resistenza che può essere studiata attraverso l'ausilio dell'IMPEDENZA ELETTROCHIMICA.

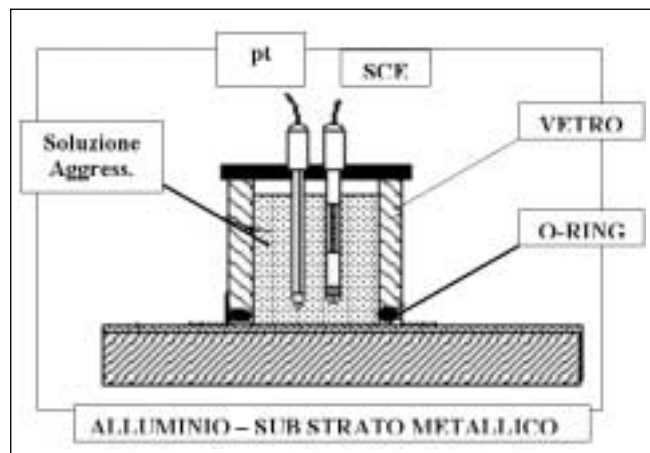


Fig. 1 - Strumentazione utilizzata per la spettroscopia d'impedenza elettrochimica (E.I.S.).

Fig. 1 - Electrochemical Impedance Spectroscopy testing cell

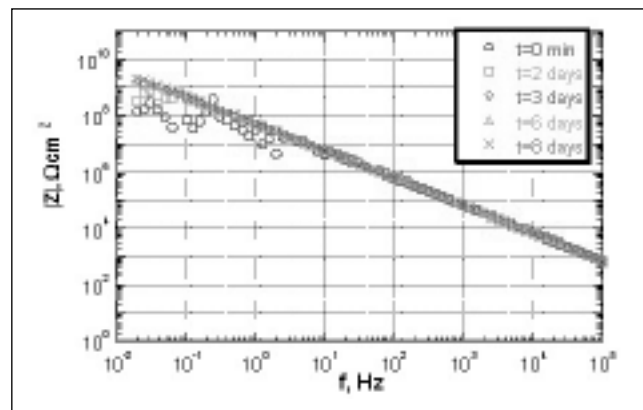


Fig. 2 - Diagramma di Bode - Modulo d'impedenza elettrochimica vs frequenza.

Fig. 2 - Bode's diagram - Electrochemical Impedance value vs frequency.

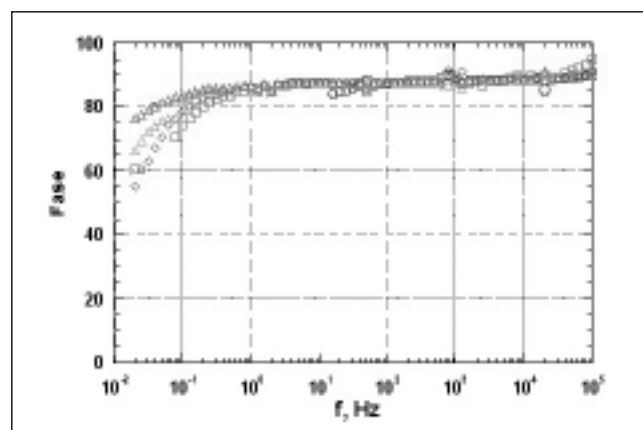


Fig. 3 - Diagramma di Bode - Angolo di fase vs frequenza.

Fig. 3 - Bode's diagram - Phase angle value vs frequency.

La definizione di Impedenza (Z), spiegandola in modo molto semplice, consiste nel rapporto tra il segnale di tensione in ingresso e quello di corrente in uscita ed è facilmente sintetizzato dallo schema di figura 4.

L'impedenza elettrochimica è stata introdotta per lo studio di sistemi elettrochimici sottoposti ad un regime elettrico sinusoidale. L'espressione matematica dell'impedenza elettrochimica si avvale dei numeri immaginari ed è la seguente: $Z = Re + j \cdot Im$ dove si nota una parte reale (Re) ed una parte immaginaria (Im). Ciascun sistema elettrochimico può essere ridotto ad un sistema di circuiti equivalenti (resistenze, capacitori, induttanze) in serie e/o in parallelo, che in regime sinusoidale sono rappresentati da una particolare espressione dell'impedenza (ad esempio l'impedenza di una resistenza); in tale regime, è indicata dalla sola parte reale quindi $Z=Re$. Ciò che interessano nell'analisi di un sistema elettrochimico in regime elettrico sinusoidale sono rispettivamente quindi, il modulo d'impedenza elettrochimica $|Z| = \sqrt{Re^2 + Im^2}$ e l'angolo di fase $\vartheta = \arctg Im/Re$ entrambi diagrammati rispetto alla frequenza di oscillazione del potenziale (diagrammi di BODE).

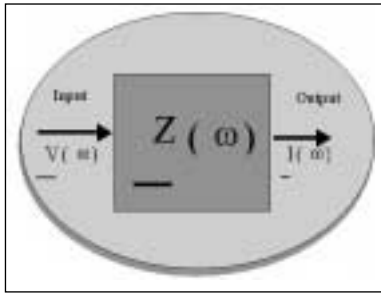


Fig. 4 – Schematizzazione di impedenza elettrochimica.

Fig. 4 – Electrochemical impedance scheme.

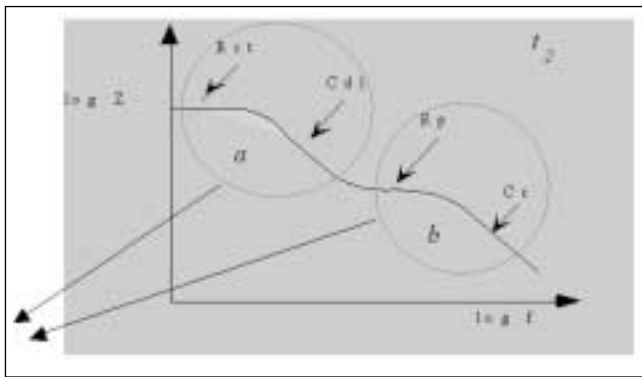


Fig. 5 – Diagramma di Bode di un sistema soggetto ad infiltrazione e corrosione.

Fig. 5 – Bode's diagram of a system subjected to infiltration and corrosion.

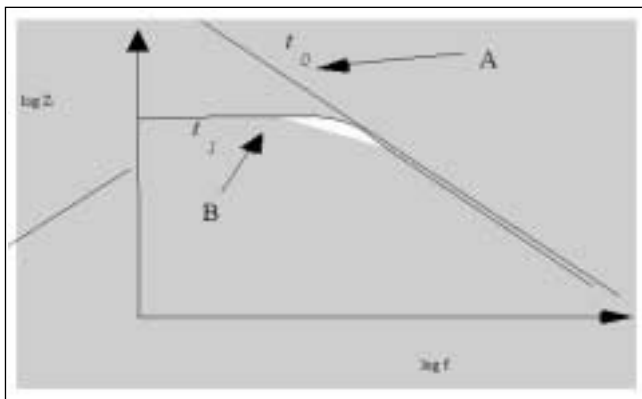


Fig. 6 – Diagramma di Bode di un sistema soggetto a corrosione.

Fig. 6 – Bode's diagram of system subjected to corrosion.

Dallo studio di un numero limitato di parametri è possibile determinare, poi, l'effetto barriera dello strato di conversione o di vernice e la resistenza a corrosione del sub strato.

Nelle figure 5 e 6 poi vi sono esempi tipici di valutazioni del modulo, al fine di stabilire anche la natura del fenomeno corrosivo intercorso durante il test.

Nella figura 6, invece, viene mostrato un possibile degrado del valore di modulo d'impedenza nel tempo (t_0 e t_1), sintomo questo di cattiva protezione fornita al sub strato; in particolare modo il tratto orizzontale è tipico di un comportamento resistivo e quindi di un fenomeno di corrosione mentre il tratto rappresentato da una retta con pendenza negativa inclinata di 45° rispetto l'asse delle frequenze è tipica di un comportamento capacitivo e quindi di assenza di fenomeni corrosivi.

Come già accennato l'interpretazione delle misure EIS passa attraverso una modellazione del sistema elettrochimico che consente di collegare la forma dello spettro e le impedenze misurate alle proprietà del sistema e alla fenomenologia in corso. A tal fine gli spettri di impedenza vengono confrontati con dei circuiti equivalenti cioè reti di dipoli ideali che presentano uno spettro di impedenza uguale al sistema reale considerato, in tutto il campo di frequenze, o un intervallo ristretto di frequenze di interesse (Condizione di equivalenza). Bisogna osservare, però, che la condizione di equivalenza non è sufficiente ad identificare univocamente il sistema elettrico da accoppiare al sistema reale, in quanto circuiti diversi possono dare origine a spettri uguali. Pertanto soltanto una corretta interpretazione dei fenomeni fisici che caratterizzano il sistema analizzato può condurre ad una corretta modellazione mediante rete elettrica.

I circuiti equivalenti utilizzati per modellare sistemi elettrochimici sono costituiti prevalentemente da resistori e condensatori, e più raramente da induttanze o impedenze particolari quali ad esempio l'impedenza a fase costante CPE (Constant Phase Element) e l'impedenza di Warburg (Zw). Le espressioni delle suddette impedenze, ed i simboli comunemente utilizzati in letteratura, sono riportate in Tabella 1.

Elemento	Simbolo	Impedenza
Resistore	R	R
Condensatore	C	$1 / j\omega C$
Induttanza	L	$j\omega L$
CPE	Q	$Y_0(j\omega)^n - 1 \leq n \leq 1$
Warburg	W	$Y_0(j\omega)^{-1/2}$

Tab. 1 – Elementi circuitali impiegati nella modellazione dei processi elettrochimici.

Table 1 – Circuit elements used in the electrochemical process modelling.

Quando un metallo è messo a contatto con una soluzione elettrolitica, in corrispondenza della interfaccia di separazione metallo/soluzione, a causa della diversa affinità elettronica delle fasi, avverrà una redistribuzione delle cariche che porta alla formazione di un doppio strato elettrico. L'interfaccia sarà inoltre sede, in generale, di reazioni di ossido-riduzione, con trasferimento di cariche, tra il metallo e specie elettroattive presenti in soluzione. La modellazione di una interfaccia metallica allora prevederà la presenza di una capacità C_{dl} (double layer) che è un indice dei fenomeni di polarizzazione che hanno sede in prossimità dell'interfaccia ed una resistenza R_{ct} che è una misura della resistenza offerta dall'interfaccia stessa al passaggio di cariche. Questi elementi sono generalmente posti in parallelo. In molti casi viene introdotto nel modello l'elemento di Warburg che tiene conto dei fenomeni diffusivi all'interfaccia che possono rap-

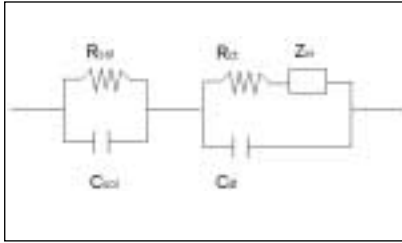


Fig. 7 – Circuito equivalente rappresentate un sistema elettrochimico.

Fig. 7 – Equivalent circuit representing an electrochemical

presentare proprio lo stadio limitante dell'intero processo elettrochimico.

Nelle misure di impedenza elettrochimica il segnale viene inviato all'elettrodo di lavoro tramite un contro elettrodo e quindi deve attraversare la soluzione incontrando la resistenza dell'elettrolita: i fenomeni di polarizzazione e conduzione elettrica che hanno sede nell'elettrolita vengono rappresentati con una resistenza ed una capacità in parallelo ($R_{sol}-C_{sol}$).

Allora un modello per il sistema elettrochimico costituito da una interfaccia metallica collegata elettricamente ad un con-

tro elettrodo, immersi in una soluzione elettrolitica (cella di misura), è schematizzato in figura 7.

Dall'analisi dei risultati dei test E.I.S. si evince che lo strato di conversione derivante da un trattamento superficiale no rinse cr-free a base di titanio e zirconio ha lo stesso comportamento a corrosione di un strato di conversione base di sali di cromo trivalente (fosfocromatazione) con valori finali di modulo d'impedenza elettrochimica pari a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dopo un'esposizione di 21 giorni ad un ambiente aggressivo quale una soluzione di NaCl al 3,5 % in peso aerata simulante un ambiente marino. In particolar modo si nota che a partire da grammature di Titanio superiori a $10,0 \text{ mg/m}^2$ pari ad uno strato di conversione di 80 mg/m^2 (il peso dello strato di conversione di sali è dato dal prodotto della grammatura di titanio per fattore correttivo pari a 8) la protezione a corrosione migliora riducendo notevolmente gli effetti dell'aggressione dell'ambiente sulla lamina d'alluminio. Tutto ciò è convalidabile anche dall'analisi degli ingrandimenti 500 X al SEM (microscopio a scansione elettronica) delle zone attaccate dove gli effetti della corrosione sono meno evidenti

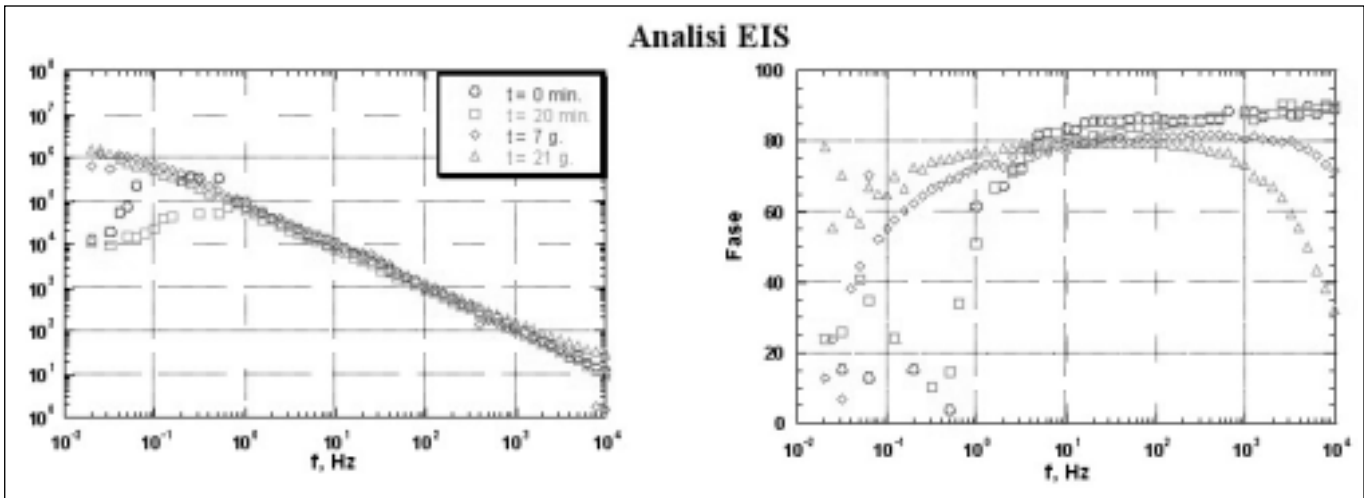


Fig. 8 – Modulo d'impedenza elettrochimica (diagramma a destra) normalizzato su di una superficie di $7,07 \text{ cm}^2$ ed angolo di fase (diagramma a sinistra) per campione con grammatura di Ti $5,2 \text{ mg/m}^2$ dopo esposizione di 21 giorni a soluzione aggressiva di NaCl 3,5% in peso aerata.

Fig. 8 – Electrochemical impedance value (diagram on the left) normalized on a surface of $7,07 \text{ cm}^2$ and phase angle (diagram on the right) for a sample with a Ti grammage of $5,2 \text{ mg/m}^2$ after an exposition of 21 days to an aggressive solution of NaCl 3,5% in weight inflated with air

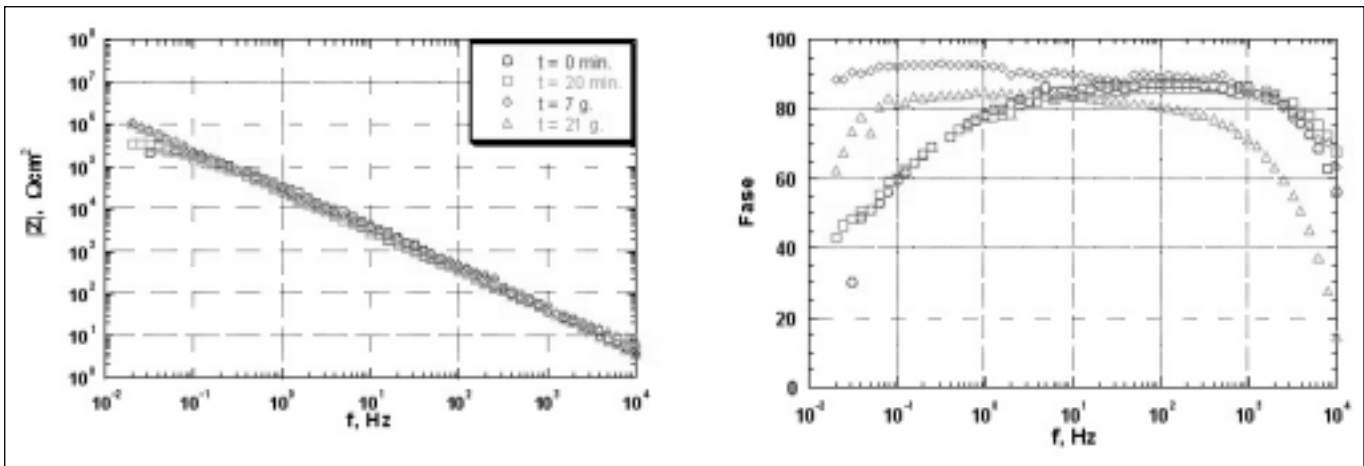


Fig. 9 – Modulo d'impedenza elettrochimica (diagramma a destra) normalizzato su di una superficie di $7,07 \text{ cm}^2$ ed angolo di fase (diagramma a sinistra) per campione con grammatura di Ti $10,0 \text{ mg/m}^2$ dopo esposizione di 21 giorni a soluzione aggressiva di NaCl 3,5% in peso aerata.

Fig. 9 – Electrochemical impedance value (diagram on the left) normalized on a surface of $7,07 \text{ cm}^2$ and phase angle (diagram on the right) for a sample with a Ti grammage of $10,0 \text{ mg/m}^2$ after an exposition of 21 days to an aggressive solution of NaCl 3,5% in weight inflated with air

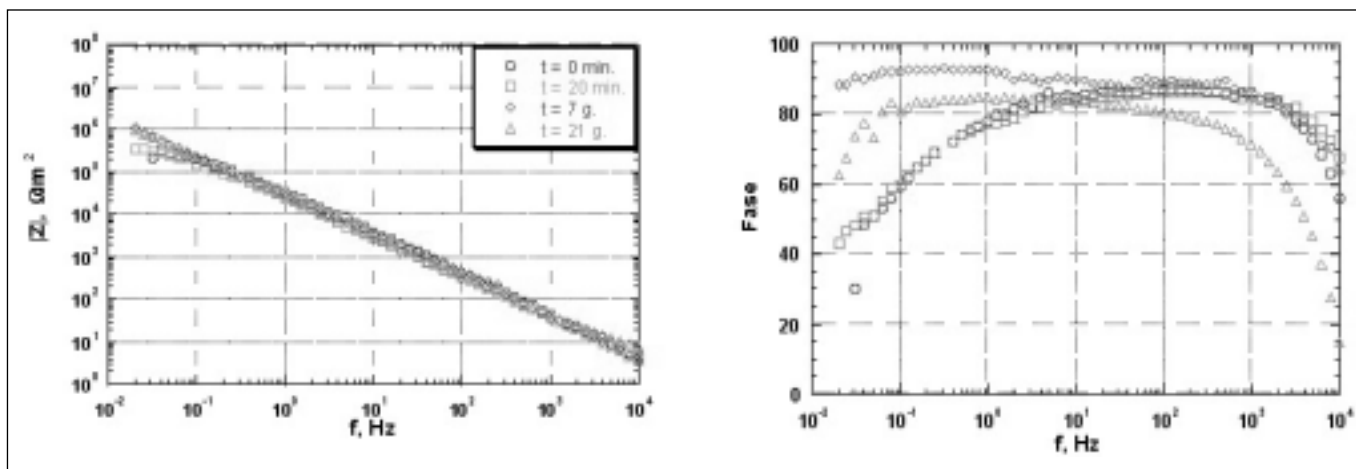


Fig. 10 – Modulo d'impedenza elettrochimica (diagramma a destra) normalizzato su di una superficie di 7,07 cm² ed angolo di fase (diagramma a sinistra) per campione con grammatura di Ti 16,9 mg/m² dopo esposizione di 21 giorni a soluzione aggressiva di NaCl 3,5% in peso aerata.

Fig. 10 – Electrochemical impedance value (diagram on the left) normalized on a surface of 7,07 cm² and phase angle (diagram on the right) for a sample with a Ti grammage of 16,9 mg/m² after an exposition of 21 days to an aggressive solution of NaCl 3,5% in weight inflated with air.

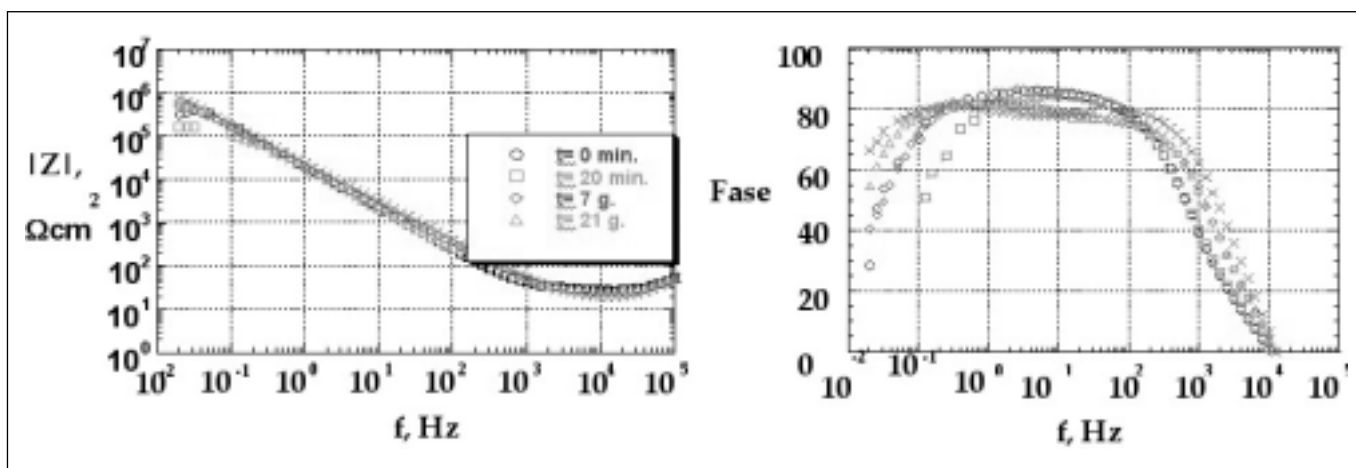


Fig. 11 – Modulo d'impedenza elettrochimica (diagramma a destra) normalizzato su di una superficie di 7,07 cm² ed angolo di fase (diagramma a sinistra) per campione fosfocromatato dopo esposizione di 21 giorni a soluzione aggressiva di NaCl 3,5% in peso aerata.

Fig. 11 - Electrochemical impedance value (diagram on the left) normalized on a surface of 7,07 cm² and phase angle (diagram on the right) for a sample with a phosphocromatation conversion layer after an exposition of 21 days to an aggressive solution of NaCl 3,5% in weight inflated with air.

quanto più la grammatura di Titanio cresce. Infatti il miglior risultato si ottiene con una grammatura di 16,9 mg/m² dove lo strato evidenzia solo una lieve presenza di ossidi superficiali mentre invece nella prima foto (grammatura Ti 5,2 mg/m²) lo strato di conversione è completamente rimosso. Nella seconda foto (grammatura di Ti pari a 10,0 mg/m²) invece il campione sembra essere soggetto un forte attacco da parte della soluzione aggressiva ma in realtà il grosso residuo bianco non è altro che una particella di sale proveniente dai test EIS.

**ANALISI DELL'ENERGIA SUPERFICIALE
E DEL LAVORO DI ADESIONE**

Di seguito saranno riportati i valori dell'energia superficiale e del lavoro di adesione ottenuti attraverso la misurazione dell'angolo di contatto con uno strumento ottico relativo software di acquisizione dati fornito dalla Dataphysics modello SCA 20.

L'angolo di contatto è stato valutato utilizzando il metodo della tangente come nella figura 11.

I valori delle energie superficiali e dei lavori di adesione sono stati calcolati utilizzando le seguenti equazioni:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta$$

equazione di Young

Lavoro adesione

$$W = \sigma_s + \sigma_l - \sigma_{sl}$$

σ_s = energia superficiale della fase solida (strato di conversione)

σ_l = energia superficiale della fase liquida (liquido testante)

σ_{sl} = energia superficiale dell'interfaccia liquido-solido.

Dall'unione delle due equazioni elencate evince la seguente formula:

$$W = \sigma_l(1 + \cos\theta)$$

che mette in relazione il lavoro di adesione W (espresso in mJ/m²) con il l'angolo di contatto (espresso in °) che con l'energia superficiale (espressa in mJ/m²).

I liquidi utilizzati nei test sono stati acqua demineralizzata (liquido molto polare) e di-iodio-metano (liquido meno polare). La valutazione è stata condotta considerando l'angolo di contatto dopo un tempo di 20 secondi di osservazione.

Bisogna ricordare che l'energia superficiale di una fase liquida è data dalla somma dell'energia della fase dispersa e

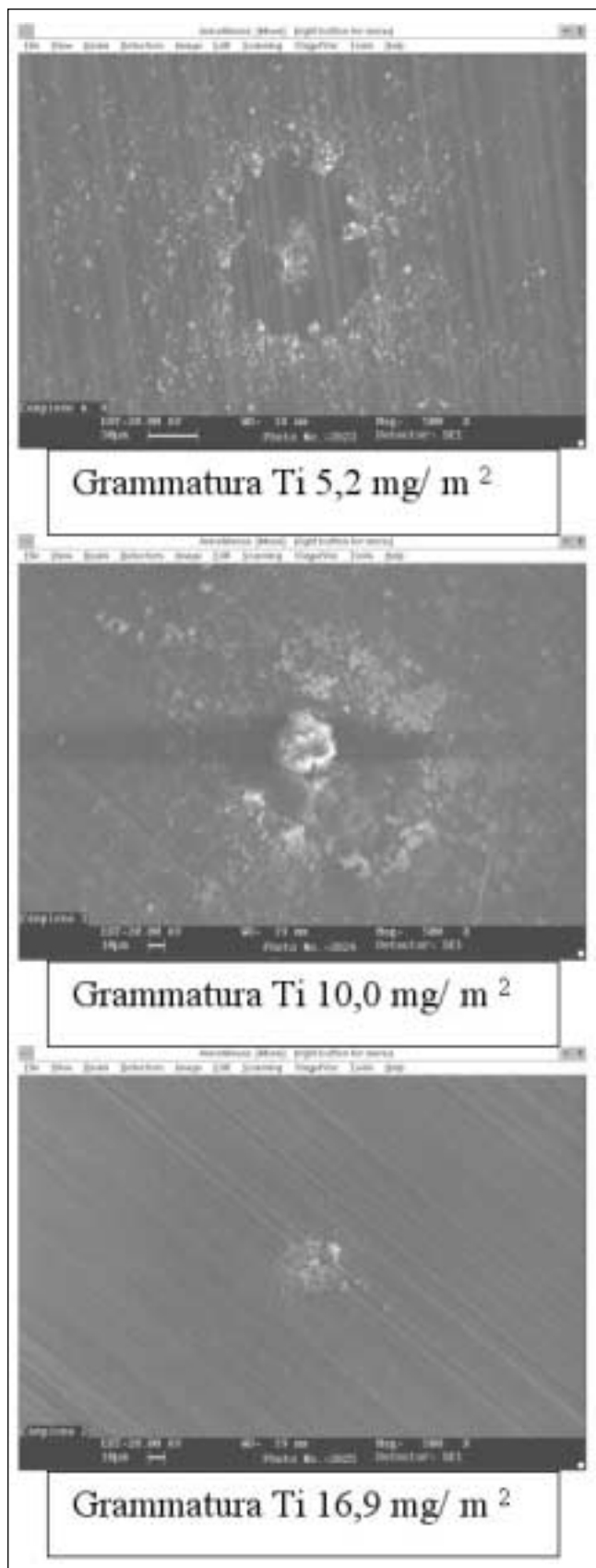


Fig. 12 – Fotografia al SEM 500 ingrandimenti dei campioni Cr-free a varie grammature di Titanio dopo 21 giorni di immersione in NaCl.

Fig. 12 – SEM picture at 500 times of magnification on Cr-free samples at various grammages after 21 days of immersion in NaCl solution.

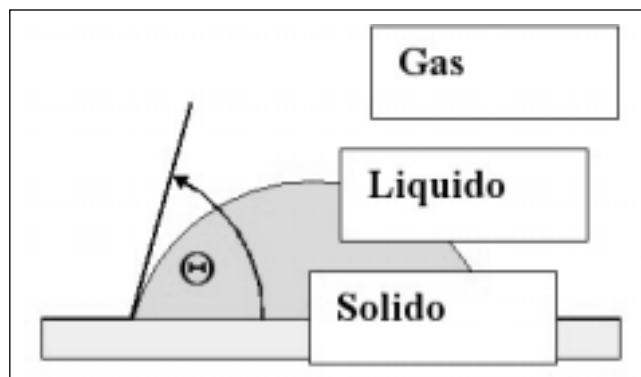


Fig. 13 – Angolo di contatto valutato utilizzando il metodo della tangente.

Fig. 13 – Contact angle has been evaluated using the tangent method.

della fase polare come dalla seguente formula:

$$\sigma_i = \sigma_i^{disperse} + \sigma_i^{polar}$$

σ_i = energia superficiale della fase iesima.

I valori dell'energie delle due fasi (dispersa e polare) per i due liquidi utilizzati sono riportati nella tabella 2.

Come si può notare la fase polare dell'acqua è predominante così come nel di-iodio-metano è predominante la fase non polare

Nelle tabelle 3 e 4 sono riportati i valori dei lavori di adesione ricavati.

Come si può facilmente notare il trattamento No rinse Cr-free tende a migliorare la bagnabilità della superficie nei confronti di liquidi non polari (con bassi angoli di contatto) quali i solventi utilizzati nell'applicazione del collante nella produzione del nastro verniciato con un collante nella fabbricazione del pannello a nido d'ape.

La migliore bagnabilità della superficie conferisce una migliore distensione della colla durante l'applicazione ma anche una migliore aderenza della stessa con incrementi nella resistenza a trazione durante la fase di espansione del pannello.

CONCLUSIONI

In base ai dati riportati in questo articolo si possono estrarre le seguenti conclusioni:

- La resistenza a corrosione del trattamento utilizzato del tipo No rinse Cr-free a base di Titanio e Zirconio è paragonabile a quella di un trattamento classico di fosfocromatazione; infatti dopo un'esposizione di 21 giorni ad un ambiente aggressivo simulante un ambiente marino i valori finali d'impedenza elettrochimica relativi ai due campioni relativi ai due trattamenti risultano essere pari a $10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$. In particolare i migliori risultati si notano a partire da grammature di Ti superiori a $10,0 \text{ mg/m}^2$ dove l'effetto barriera del pre-trattamento No rinse Cr-free è messo in risalto dalle foto realizzate al SEM dove l'attacco della soluzione salina non ha effetto.
- Lo strato di conversione denota un miglioramento di bagnabilità nei confronti di liquidi non polari: ciò determina una più alta aderenza della colla, utilizzata per l'incollaggio dei lamierini per la produzione del nido d'ape, al supporto metallico.
- La Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica è un valido strumento per l'analisi, in tempi brevi, del comportamento a corrosione di laminati la cui superficie ha subito un trattamento chimico di conversione.
- Lo studio dell'energia superficiale fornisce elementi utili per l'applicazione di rivestimenti organici. Le prove possono essere effettuate anche bagnando direttamente il sub-

Tab. 2 – Valori dell'energie delle due fasi (dispersa e polare) per i due liquidi utilizzati.

Table 2 – Energy values of the two phases (disperse and polar) for the two testing liquid.

Liquido	σ [mJ/m ²]	dispersa [mJ/m ²]	polare [mJ/m ²]
di-iodio metano	50,8	48,5	2,3
Formammide	59,0	39,4	19,6
Glicerina	63,4	37,0	26,4
Acqua	72,8	21,8	51,0

Campione	angolo H ₂ O (°)	σ H ₂ O dispersa (σ_d)	σ H ₂ O polare (σ_p)	Wd acqua fase dispersa	Wp acqua fase polare	W totale = W dispersa + W polare
Fosfocromatato	15	21,8	51,0	42,86	100,26	143,12
5,2 mg / m ²	89,6	21,8	51,0	21,97	51,40	73,37
10 mg / m ²	83,6	21,8	51,0	24,25	56,72	80,97
16,9 mg / m ²	83,1	21,8	51,0	24,43	57,16	81,60

Tab. 3 – Valori dei lavori di adesione per l'acqua.

Table 3 – Values of the adhesion work of water.

Campione	angolo DIM (°)	σ_d DIM dispersa (σ_d)	σ_p DIM polare (σ_p)	Wd DIM fase dispersa	Wp DIM fase polare	W totale = W dispersa + W polare
Fosfocromatato	34	48,5	2,3	88,72	3,82	92,54
5,2 mg / m ²	45	48,5	2,3	82,81	3,82	86,63
10 mg / m ²	37,2	48,5	2,3	87,14	3,82	90,97
16,9 mg / m ²	36	48,5	2,3	87,75	3,82	91,57

Tab. 4 – Valori dei lavori di adesione per il di-iodio-metano.

Table 4 – Value of the adhesion work for di-iodine methane.

strato con il collante da applicare allo scopo di ottimizzare la formulazione ai fini di una migliore distensione del prodotto sul supporto metallico.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia Andrea Merli della Henkel Surface Technologies di Calappio di Settala (MI) per il valido aiuto fornitoci nella preparazione dei pannelli di alluminio pretrattati e per la valutazione analitica quantitativa degli strati di conversione.

BIBLIOGRAFIA

111 C. Sinagra, A. Atienza, A. Pennestri, A.W. Ipock – “Alternative conversion layer treatment for Al alloy with a honey-comb structure” – International Workshop on Corrosion in Aircraft Structures and ground Vehicles –

April 14, 15 & 16th 2003 – Ravello – Italy
 12) L.De Rosa, T. Monetta, F.Bellucci, D.B. Mitton, A. Atienza, C. Sinagra – “The effect of a conversion layer and organic coating on the electrochemical behavior of 8006 and 8079 aluminum alloys” – Progress in Organic Coating 44 (2002) 153-160
 13) International Seminar “Light Panels – Structural and non structural” AIM – Associazione Italiana di Metallurgia – Brescia Montichiari Trade Fair Centre – 27-28 May 1998
 14) E. Bertorelle, Trattato di galvanotecnica vol.II Ed. Hoepli – 1977
 15) J.C. Scully, The Fundamentals of Corrosion, Ed. Pergamon press – 1990
 16) F. Mansfeld, Electrochimica Acta – 1993
 17) R.Zocchi, C.Sinagra, A.Atienza, A.Vignati, Caratterizzazione microstrutturale di strati di conversione chimica su laminati di alluminio ottenuti per fosfocromatazione, Alluminio Magazine n.3/4 – 1991

A B S T R A C T

SURFACE Cr- FREE TREATMENT FOR ALUMINIUM ALLOYS

Key words: aluminum and alloys, corrosion, surface treatments, spectroscopy, quality

Lately the principal producers of honey comb blocks are oriented to convert their production on the usage of aluminium alloy treated with chemical products free from Chromium either exavalent and trivalent.

On the other hand for environmental protection reasons, all the conversion treatments are pointing to no rinse product (with any kind of treatment of hazardous waste) which are total consumption products and they are usually applied with coil coating or squeeze rolls technologies.

In the following article there will be a complete description

of the results obtained with an experimental study on surface treatments of aluminium alloys using no rinse products based on Fluorine, Titanium and Zirconium compounds supplied by Henkel Surface Technologies using samples with different conversion layer grammage: 5,2 mg/m², 10,0 mg/m² e 16,9 mg/m².

Corrosion resistance has been evaluated by using electrochemical spectroscopy of impedance (E.I.S.) in a 3.5% in weight NaCl solution inflated with air, simulating a marine environment.

The second part of the article will deal with the evaluation of the surface energy of the conversion layer by measuring the contact angle of a polar (water) and not polar (di-iodine methane) liquid with an optical instrument and a mathematical interface for the data conversion.