

Effetti del Silicio nell'anodizzazione di leghe di Alluminio

S. Ferlini, E. Costa, E. Ferri

L'impiego delle leghe di alluminio sta conoscendo nuovi orizzonti, dall'automotive all'edilizia; uno dei principali trattamenti che queste leghe subiscono è l'anodizzazione, un processo elettrolitico che ha principalmente lo scopo di proteggere dalla corrosione. Lo strato di ossido superficiale che si sviluppa durante questo trattamento risente notevolmente degli elementi di lega che danno origine a fasi secondarie e terziarie.

Le leghe di alluminio maggiormente usate per processi fusori in conchiglia e per pressocolata presentano come elemento principale di lega il silicio; possono essere presenti come alliganti o come impurezze altri elementi, come il rame ed il ferro [1]. In particolare, il silicio aumenta la fluidità del metallo liquido ed ha un'azione affinante sui grani. Questo elemento si trova in soluzione solida con l'alluminio in percentuali molto basse (0,05%at. a 300°C), di conseguenza la microstruttura di leghe ad elevato contenuto di silicio è composta da una fase primaria di α -Al ed una fase secondaria eutettica data da Al-Si; si possono trovare anche fasi terziarie, derivanti dalla presenza di altri elementi di lega o d'impurezze. In particolare, questa fase secondaria è causa di modificazioni notevoli nella morfologia, nella distribuzione dei pori, nella microdurezza ed in generale ha effetti sulla crescita dello strato anodizzato.

INFLUENZA DEL SILICIO

Durante l'anodizzazione, la matrice di alluminio viene disciolta dall'elettrolita per dare origine a ioni Al^{3+} che, legandosi all'ossigeno, producono Al_2O_3 . In questo modo, vengono scoperte le particelle di silicio eutettico, che, con gli ordinari parametri di processo, subiscono ossidazione molto lentamente e vengono inglobate nello strato anodico. L'ossidazione del Si per dare SiO_2 è fattibile ma comporta l'applicazione di tensioni notevoli, in quanto l'energia di legame Si-O (466 kJmol^{-1}) è molto superiore a quella del legame Al-O (281 kJmol^{-1}); di conseguenza le specie contenenti silicio non

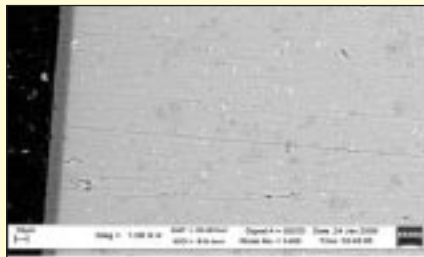


Fig.1,2: Sezioni di strati anodici su lega di alluminio 46100 (12% di Si) analizzate al SEM.

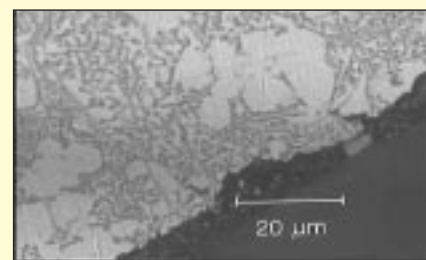
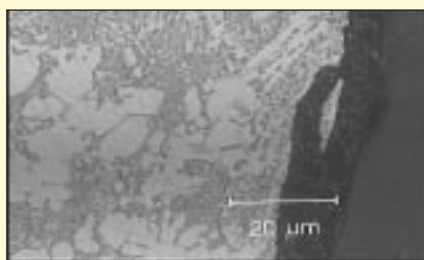


Fig.3,4: Difettologie riscontrabili in strati anodici di una lega 46100.

reagiscono e rimangono inalterate all'interno del film anodico. La loro possibile ossidazione, quando avviene, comporta inoltre la formazione di ossigeno gassoso, creando vuoti all'interno dello strato, e modifica la morfologia della copertura anodica, in quanto l'ossido SiO_2 non è poroso.

Quando il Si subisce ossidazione [2], accanto alle particelle eutettiche, si formano dei vuoti generati dall'ossigeno. Sia le particelle che i vuoti comportano una diminuzione della velocità di ossidazione della matrice circostante, rispetto alle regioni in cui si trova solo alluminio primario.

All'aumentare del tempo di anodizzazione cresce la frazione volumetrica di silicio all'interno dello strato anodico, con conseguente chiusura o deviazione dei pori che lo caratterizzano. In questo modo, l'accesso dell'elettrolita alla base del poro diminuisce, causando un innalzamento della tensione applicata e portando un accrescimento dello strato barriera.

La presenza di fasi secondarie e terziarie, date dal silicio, rame e ferro, influenza anche la microdurezza dello strato anodico [3]. Le particelle intermetalliche vengono intrappolate nello strato ceramico che, per questo motivo, diventa più fragile. Il principale responsabile di questo comportamento è il rame, che dà luogo ad intermetallici in grado di subire ossidazione durante l'anodizzazione, creando vuoti e cricche.

Non sempre lo strato anodico adiacente alle particelle di fase secondaria e terziaria è associato alla presenza di difetti, ma questi sono sempre presenti accanto agli intermetallici contenenti rame, mostrando come questo elemento sia deleterio anche in tracce.

Per ottenere un film anodico che garantisca resistenza alla corrosione, non potendo agire direttamente sulle composizioni delle leghe, si può pensare d'intervenire in modo tale per cui il silicio eutettico non determini un degrado dello strato d'ossido. Per far ciò, i parametri microstrutturali da prendere in considerazione sono la distribuzione e la dimensione delle particelle di Si [4]. In questo caso, la presenza di fasi terziarie, dovute ad impurezze di rame e ferro, può essere trascurata. La dimensione e forma dei grani e delle dendriti variano, a parità di composizione, in base alle velocità di raffreddamento del pezzo colato, per cui è possibile trovare all'interno dello stesso differenti microstrutture che hanno una diversa risposta all'anodizzazione. Infatti esaminando la sezione di un getto, vicino alla zona superficiale si trovano grani di piccole dimensioni, a causa dell'elevato sottoraffreddamento, e procedendo verso la zona centrale si incontrano grani con dimensioni crescenti. Analogamente, al bordo della fase α si solidifica la fase eutettica: le particelle di Si hanno dimensioni inferiori nella zona corticale rispetto alla zona centrale del pezzo e ciò influenza la crescita dello

S. Ferlini, E. Costa, E. Ferri
CERMET S.cons.r.l.
Progetto CALL Cadriano di Granarolo (BO)

strato anodico. L'accrescimento del film d'ossido, infatti, avviene seguendo la morfologia del metallo base, in quanto la dissoluzione dell'alluminio primario avviene con velocità differenti in base alle dimensioni del grano e alla presenza di silicio eutettico. Con grani piccoli, anche il Si ha piccole dimensioni; con diametri < 5 µm, le particelle di fase secondaria vengono inglobate nello strato anodico, che si presenta continuo. In particolare, in presenza della fase eutettica, le interfacce tra lo strato di ossido e il metallo base assumono un andamento ondulato; questo fenomeno accade in quanto la presenza del silicio eutettico riduce localmente la quantità di alluminio disciolto, comportando la riduzione dello spessore dell'ossido. Per particelle con diametri che vanno dai 5 ai 20 µm, lo strato anodico è ancora in grado di inglobare il Si ma questo comporta modifiche importanti del film ossidato. Lo spessore viene ridotto notevolmente, la velocità di crescita risulta diminuita e aumenta l'andamento ondulatorio dell'ossido; in queste condizioni crescono le probabilità che si verifichi l'ossidazione del silicio, con tutto ciò che questo comporta, ovvero formazione di cricche e vuoti. Per dimensioni del Si superiori ai 20 µm, la velocità di dissoluzione dell'alluminio primario attorno alla particella si riduce a tal punto che sotto la particella inglobata nello strato anodico si può trovare alluminio metallico. L'influenza della grandezza del silicio sulla crescita dello strato viene schematizzata nella tabella 1.

SVILUPPI TECNOLOGICI

Per questi motivi, il primo passo per ottenere uno strato anodizzato con caratteristiche tecnologicamente promettenti anche in leghe che presentano fasi secondarie non ossidabili è il raggiungimento di una microstruttura caratterizzata da grani di piccole dimensioni. Per ottenere queste caratteristiche microstrutturali sono state sviluppate diverse metodiche [5]; il metodo maggiormente usato è di tipo chimico, aggiungendo al bagno di fusione elementi come sodio, stronzio, antimonio, potassio, calcio, bario, che vengono identificati come modificatori. Questa addizione porta ad ottenere una microstruttura fine del Si, a cui si arriva anche agendo sulla velocità di raffreddamento senza l'aggiunta di alcun elemento. In presenza di magnesio, un risultato analogo si ottiene in fonderia con un surriscaldamento del bagno al di sopra della temperatura di liquidus della lega prima di procedere alla colata. Una delle tecniche più all'avanguardia permette il raggiungimento di particelle di Si adeguatamente fini, combinando il surriscaldamento

Dimensioni della fase secondaria	x < 5 mm	5 mm <x< 20 mm	x > 20mm
Come si presenta lo strato anodico	Strato continuo e ben adeso; le particelle vengono inglobate nel film, causandone l'andamento ondulatorio	Strato continuo, ma con andamento irregolare; le particelle sono inglobate nel film	Lo strato può presentare discontinuità; le particelle causano danni evidenti al film

Tabella 1: Andamento dello strato anodico in presenza della fase secondaria.

del bagno fuso agli ultrasuoni applicati dopo la colata nello stampo, in modo da ottenere una fase di alluminio primario sferoidale di grandi dimensioni, al cui bordo si trova la fase eutettica, con dimensioni delle particelle di Si inferiori ai 5 µm. L'ultima frontiera dell'anodizzazione è rappresentata dal processo PEO (*Plasma Electrolytic Oxidizing*), che fa parte dei trattamenti elettrolitici assistiti da plasma, in presenza di una soluzione contenente silicati come elettrolita. Questa tecnica all'avanguardia è in grado di produrre strati ceramici notevolmente spessi e duri, caratterizzati da un'adesione elevatissima. Per quel che riguarda le leghe di alluminio con elevato contenuto di silicio [6], è stata studiata l'influenza della fase eutettica nel processo in questione, chiarendo i meccanismi chimico-

fisici su cui si basa il processo. Mantenendo fissa la densità di corrente, è stata variata la tensione applicata, in modo da mantenere la stessa densità durante tutta la crescita dello strato. Il processo di anodizzazione è stato distinto in quattro fasi principali: nel primo avviene la formazione dello strato anodico convenzionale, nel secondo si ha un aumento del potenziale elettrico dell'ossido, per dare origine, nel terzo stadio, ai micro-archi superficiali caratteristici del processo; nell'ultimo stadio avviene la fusione dello strato nei punti di scarica e la reazione con alcuni elementi costituenti l'elettrolita. I primi tre stadi sono notevolmente influenzati dalla frazione volumetrica di Al-Si eutettica; i micro-archi sembrano partire dalle interfacce Al-Si quando viene raggiunto il voltaggio critico, che cambia al variare della com-

**PROGETTO CALL
CENTRO PER L'INNOVAZIONE NELL'APPLICAZIONE
DELLE LEGHE LEGGERE**

Il ricorso alle leghe leggere rappresenta una delle vie che l'Industria mondiale sta percorrendo con maggiore decisione con lo scopo di migliorare la sostenibilità della produzione e il bilancio del ciclo di vita.

Il progetto **CALL** intende richiamare l'attenzione su quanto l'uso sempre più vasto di prodotti in lega leggera rappresenti un tema chiave per l'Industria manifatturiera, di importanza strategica per il mantenimento della competitività.

Gli obiettivi del progetto **CALL** si raggruppano su quattro direttrici fondamentali:

- Raccogliere e trasferire le informazioni sugli sviluppi applicativi delle leghe leggere (alluminio, magnesio, titanio) ai diversi ambiti applicativi
- Creare profili professionali specializzati sulle tecnologie delle leghe leggere, capaci di integrare le competenze in azienda e sviluppare filiere di subfornitura specializzate
- Sostenere l'innovazione di prodotto e di processo, attraverso opportuni supporti alla progettazione e al testing, per garantire capacità di valutazione autonoma sulle potenzialità di impiego di tecnologie e materiali emergenti
- Costituire un soggetto collettore della domanda delle imprese per l'innovazione nel campo delle leghe leggere, autorevole e referenziato per l'accesso ai programmi nazionali e comunitari di incentivazione dell'innovazione industriale, grazie anche al recupero della visibilità del marchio ISML



Il progetto **CALL**, coordinato da CERMET, vede la collaborazione di diverse aziende manifatturiere e degli enti sotto indicati:

- Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Ferrara
- Dipartimento di Ingegneria dei materiali e dell'ambiente dell'Università di Modena e Reggio Emilia
- EDIMET SpA – Brescia
- Fondazione Aldini-Valeriani di Bologna
- SMETEC – Dipartimento di Scienza dei Metalli, Elettrochimica e Tecniche Chimiche dell'Università di Bologna

CONTATTI: Elena Ferri, CERMET – Area Laboratorio Controlli e Ricerche – Tel. 051/764.880 – e-mail: call@cermet.it

posizione della lega. Nelle zone in cui il Silicio è presente, si formano dei composti Si-Al-O con temperature di fusione relativamente basse e con microstruttura porosa. Le prove rugosimetriche mostrano che al crescere del contenuto di Si nella lega aumenta la rugosità dello strato anodico; questo è composto da γ -Al₂O₃ e da una piccola parte di mullite, un allumino silicato di alluminio, che presenta composizione Al_{(4-x)/3}[Al_{2-x}Si_xO₅] con 0,6 < x < 0,8. Da questo studio si evince anche che, per alti valori di tensione applicati (600V), la morfologia superficiale e la rugosità dello strato non cambiano al variare della percentuale di silicio in lega, che può non avere effetti significativi anche per spessori di ossido superiori a 50 µm.

PROSPETTIVE FUTURE

Gli sforzi della ricerca industriale sono diretti verso lo sviluppo di tecnologie sempre più avanzate, di cui un esempio è il processo PEO, finalizzate alla riduzione delle difettologie microstrutturali dello strato anodizzato, in modo da controlla-

re i parametri che determinano resistenza meccanica e a corrosione, in risposta alle attuali richieste di mercato. L'ottenimento di una microstruttura ottimale dello stesso strato, come evidenziato da questi studi, è il primo passo per garantire strati anodici con elevata finitura superficiale. Con queste finalità, CALL in collaborazione con il Dipartimento SME-TEC dell'Università di Bologna, ha avviato un'importante attività di sperimentazione, che consiste nell'ottenimento di strati anodici su componenti meccanici formati per pressocolata, con maggiore resistenza a corrosione in fase di stoccaggio e trasporto, caratterizzati da un'elevata finitura superficiale, gradevole esteticamente, senza ausilio di verniciatura.

BIBLIOGRAFIA

1. I.Tsangaraki-Kaplanoglou, S.Theohari, Th.Dimogerontakis, Yar-Ming Wang, Hong-Hsiang Kuo, Sheila Kia Effect of alloy types on the anodizing process of aluminium Surface & Coatings Technology 200 (2006) 2634-

2641
 2. L.E.Fratila-Apachitei, F.D.Tichelaar, G.E.Thompson, H.Terryn, P.Skeldon, J.Duszczyc, L.Katgerman A transmission electron microscopy study of hard anodic oxide layers on AlSi(Cu) alloys Electrochimica Acta 49 (2004) 3169-3177
 3. L.E.Fratila-Apachitei, J.Duszczyc, L.Katgerman Vickers microhardness of AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H2SO4 at low temperature Surface and Coatings Technology 165 (2003) 309-315
 4. L.E.Fratila-Apachitei, H.Terryn, P.Skeldon, G.E.Thompson, J.Duszczyc, L.Katgerman Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers Electrochimica Acta 49 (2004) 1127-1140
 5. X.Jian, T.T.Meek, Q.Han Refinement of eutectic silicon phase of aluminium A356 alloy using high-intensity ultrasonic vibration Scripta Materialia 54 (2006) 893-896
 6. L.Wang, X.Nie Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminium alloys Thin Solid Films 494 (2006) 211-218

1ª circolare o richiesta di memorie

Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione VII edizione

Messina - Facoltà di Ingegneria, 20-22 giugno 2007

Organizzate da: Associazione Italiana di Metallurgia - Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche - Università degli Studi di Messina - NACE Italia

PRESENTAZIONE: Questa settima edizione delle Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione nasce da una ormai consolidata collaborazione di AIM, APCE e NACE Italia, di cui questa è la seconda edizione, che insieme si presentano nel settore della corrosione e protezione dei materiali. L'obiettivo è quello di presentare gli aspetti più innovativi nel settore della ricerca e dell'applicazione industriale delle tecnologie anticorrosione, ai mutati aspetti normativi, nonché quello di costruire un'occasione di dibattito tra i vari studiosi nel settore affinché l'esperienza di ognuno possa apportare ricchezza di informazione, possibilità di collaborazione, stimolo e crescita per tutti.

COORDINATORE DELLE GIORNATE: Edoardo Proverbio - Università di Messina

COMITATO ORGANIZZATORE: F. Bassani (Associazione Italiana di Metallurgia) - L. Bonaccorsi (Università di Messina) - M. Cornago (NACE Italia) - E. Fusco (APCE) - T. Pastore (Presidente Centro Corrosione AIM) - E. Proverbio (Università di Messina) - A.M. Sili (Università di Messina)

COMITATO SCIENTIFICO: A. Lauro (Presidente NACE Italia) - T. Pastore (Presidente Centro Corrosione AIM) - E. Stella (Presidente APCE) - S. Cavalieri (APCE) - R. Cigna (Isproma) - D. Condanni (NACE Italia) - L. Fedrizzi (Università di Udine) - R. Fratesi (Vice Presidente Centro Corrosione AIM) - G. Gabetta (ENI E&P) - D. Gentile (APCE) - G. Gusmano (Università di Roma "Tor Vergata") - F. Mazza (Università di Milano) - P. Pedferri (Politecnico di Milano) - E. Proverbio (Università di Messina) - P.V. Scolari (Consulente) - F. Zucchi (Università di Ferrara)

AREE TEMATICHE PRINCIPALI: Protezione catodica o Rivestimenti Corrosione negli impianti: materiali, controllo e monitoraggio Durabilità delle opere in c.a. Case Histories

SPAZIO AZIENDE: È previsto uno spazio per l'esposizione di apparecchiature, per la presentazione dei servizi e per la distribuzione di materiale promozionale.

ATTI: Gli Atti saranno predisposti sotto forma di volume a stampa e distribuiti agli iscritti all'inizio dei lavori.

PRESENTAZIONE DI MEMORIE SCIENTIFICHE: Gli interessati a presentare memorie scientifiche dovranno inviare titolo, autori e sommario (circa 500 parole) entro e non oltre il **31 luglio 2006**.

SCADENZE: Invio titoli e riassunti **31 luglio 2006** Notifica accettazione **15 settembre 2006** Invio dei testi completi **20 dicembre 2006**

SEGRETERIA ORGANIZZATIVA: AIM Associazione Italiana Metallurgia
 Piazzale Rodolfo Morandi, 2 - 20121 Milano - Tel 02 76021132 - 02 76397770 - Fax 0276020551 - aim@aimnet.it - www.aimnet.it