

# RIVESTIMENTI ANTI-CORROSIVI DI ALLUMINA DEPOSITATI MEDIANTE LETTO FLUIDO

G. Montesperelli, M. Rapone, G. Gusmano, M. Barletta, V. Tagliaferri

*In questo articolo vengono illustrati i risultati di prove di resistenza alla corrosione eseguite su campioni di alluminio AA 6082 T6 rivestiti con un film di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositato mediante letto fluido.*

*Sono state preparate 4 serie di provini con diversi tempi di deposizione (tra 30 e 240 minuti). Le prove di corrosione sono state eseguite mediante Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), Rumore Elettrochimico (ENA) e Impedenza Elettrochimica Localizzata (LEIS). I risultati hanno evidenziato una migliore resistenza alla corrosione dei campioni trattati fino a 120 minuti, mentre prestazioni più scadenti sono state registrate per i campioni sottoposti a tempi di deposizione superiori.*

PAROLE CHIAVE: letto fluido, rivestimenti di allumina, corrosione, leghe di alluminio, LEIS, EIS, ENA

## INTRODUZIONE

L'impiego di rivestimenti ceramici è da anni una delle metodologie maggiormente utilizzate per migliorare le caratteristiche di resistenza alla corrosione ed all'usura dei materiali metallici. Le tecniche di deposizione più diffuse sono PVD, CVD e plasma spray (1-4). La tecnica di deposizione a letto fluido, nonostante sia ancora in una fase di sviluppo, sembrerebbe garantire un miglioramento delle caratteristiche tribologiche, nonché l'introduzione di uno stato superficiale di compressione in grado di aumentare le caratteristiche di resistenza a fatica del materiale (5). In questo lavoro viene studiato il comportamento alla corrosione di lamierini di lega d'alluminio AA 6082 T6 rivestiti con film di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante deposizione in letto fluido per tempi diversi. Le prove di corrosione sono state eseguite mediante misure d'impedenza elettrochimica generalizzata (EIS) e localizzata (LEIS) e rumore elettrochimico (ENA).

## PARTE SPERIMENTALE

Il trattamento di deposizione è stato effettuato su lamierini 120 x 100 mm di lega di alluminio AA 6082 T6, la cui composizione nominale è riportata in Tab. 1.

Per la deposizione è stata utilizzata allumina "rosso-bruna" (Smyris Abrasivi Srl) con granulometria media di ~1,2 mm e fattore di forma di ~0,67, preventivamente setacciata con un setaccio da 120 mesh. L'apparato sperimentale a letto fluido è costituito da una colonna verticale di acciaio inossidabile a sezione quadrata di 200 mm ed 1600 mm di altezza. Alla base della colonna è stato posto un distributore di flusso in bronzo sinterizzato di spessore 8 mm che ha la duplice funzione di permettere il passaggio dell'aria di fluidizzazione quando il sistema è attivo e di sostenere gli abrasivi quando il sistema è inattivo. L'alimentazione dell'aria viene garantita da una soffiante con una potenza massima di 37 kW. Il funzionamento idrodinamico del letto è garantito da un flussimetro standard per la misura della portata d'aria e da un inverter (Mitsubishi FR-A- 540-30k) per un

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Altri
0,7-1,3	< 0,5	< 0,10	0,4-1,0	0,6-1,2	< 0,25	0,20	0,10	< 0,15

Tab. 1

### Composizione lega AA-6082 T6.

AA-6082 T6 alloy composition.

controllo di tipo feedback. Misuratori di pressione, temperatura e umidità completano il set up sperimentale e garantiscono condizioni ambientali standard riproducibili (20°C e 40% di umidità). In tutte le deposizioni è stata utilizzata una portata di circa 650 m<sup>3</sup>/h. I substrati sono stati posti in lenta rotazione (1Hz) all'interno della colonna per ottenere una deposizione uniforme. In Tab. 2 è riportato l'elenco dei campioni preparati e le condizioni di deposizione.

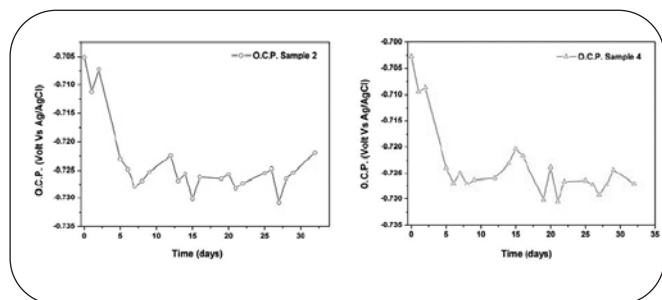
G. Montesperelli, M. Rapone, G. Gusmano  
Consorzio INSTM - Unità di Ricerca di Roma  
"Tor Vergata"  
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche,  
Università di Roma  
"Tor Vergata"

M. Barletta, V. Tagliaferri  
Dipartimento di Ingegneria Meccanica,  
Università di Roma - "Tor Vergata"

Denominazione	Tempo di permanenza nel letto fluido (min)
Campione 1	30
Campione 2	60
Campione 3	120
Campione 4	240

▲  
Tab. 2

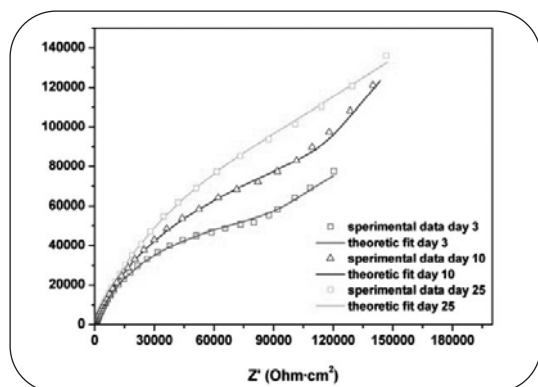
**Elenco dei campioni preparati e condizioni di deposizione.**  
List of samples.



▲  
Fig. 1

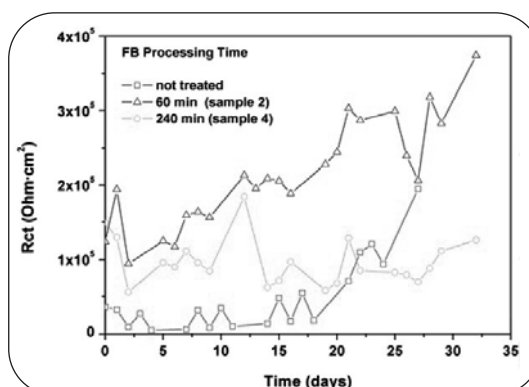
**Andamento dell'OCP del campione 2 (a) e del campione 4 (b) in funzione del tempo d'immersione nella soluzione 3% NaCl.**  
OCP trend of samples 2 (a) and 4 (b) as a function of immersion time in NaCl 3%.

Le celle di prova per le misure di EIS sono state realizzate incollando i provini ad un'estremità di un tubo di vetro esponendo un'area di circa 9 cm<sup>2</sup> alla soluzione di prova. Le misure di OCP di EIS e LEIS sono state eseguite in una soluzione di NaCl 3% con i provini posti in posizione orizzontale, mentre le misure ENA sono state condotte in una soluzione acquosa di NaCl 0.5% con i provini disposti verticalmente. Il potenziale di libera corrosione (OCP) è stato misurato utilizzando un elettrodo di riferimento Ag/AgCl. Le



▲  
Fig. 2

**Spettri EIS del campione 2 in funzione del tempo di immersione nella soluzione 3% NaCl.**  
EIS spectra of sample 2 as a function of immersion time in NaCl 3%.



▲  
Fig. 3

**Confronto tra le resistenze al trasferimento di carica dei campioni 2 e 4 immersi nella soluzione 3% NaCl.**  
Comparison between charge transfer resistance of samples 2 and 4 in NaCl 3%.

misure d'impedenza sono state condotte tramite un potenziostato Solartron 1287 ed un analizzatore di risposta di frequenza Solartron 1260, imponendo un segnale sinusoidale di 10 mV rispetto all'OCP ed effettuando una scansione di frequenza tra 10-3 e 105 Hz. L'analisi dei dati d'impedenza è stata effettuata mediante lo sviluppo di opportuni circuiti equivalenti ed utilizzando il metodo dei minimi quadrati non lineare (NLLS).

Le prove d'impedenza localizzata (LEIS), sono state effettuate utilizzando un'unità di controllo LEIS Solartron 1275, in aggiunta ai già citati Solartron 1287 e 1260, imponendo un segnale sinusoidale di 20 mV rispetto all'OCP ed una frequenza di 10 Hz (6,7). Le misure di rumore elettrochimico (ENA) sono state effettuate registrando le fluttuazioni spontanee di corrente e di potenziale tra due campioni identici, montati alle due estremità di un tubo di vetro ed utilizzando un elettrodo Ag/AgCl. Ogni acquisizione comprendeva 1024 letture di corrente e di potenziale acquisite con un tempo di campionamento di 250 ms. I dati sperimentali sono stati elaborati per calcolare le deviazioni standard dei segnali di rumore. I dati sono stati trasposti nel dominio delle frequenze mediante l'algoritmo della massima entropia (MEM) ottenendo diagrammi di densità di potenza spettrale (PSD).

## RISULTATI E DISCUSSIONI

### Analisi del potenziale di libera corrosione (O.C.P)

In Fig. 1 sono riportati gli andamenti dell'OCP in funzione del tempo d'immersione per i campioni 2 e 4 immersi nella soluzione di NaCl 3%. È possibile evidenziare per entrambi, nei primi sei giorni, un abbassamento del potenziale di circa 20 mV associabile ad una fase d'innesco dei primi fenomeni corrosivi seguito da un periodo in cui il potenziale si stabilizza su valori compresi tra -0.725 V e -0.730 V. Andamenti del tutto analoghi dell'OCP sono stati registrati per le altre tipologie di rivestimento.

### Analisi mediante impedenza elettrochimica (EIS-LEIS)

Le misure d'impedenza elettrochimica hanno permesso di caratterizzare efficacemente, attraverso l'uso di opportuni circuiti elettrici equivalenti, il sistema elettrochimico. In Fig. 2 sono riportati alcuni spettri d'impedenza acquisiti sul campione 2 che mettono in evidenza un progressivo aumento della resistenza con il tempo d'immersione. All'inizio delle prove, quando il film è ancora intatto e quindi non si sono attivati fenomeni corrosivi, è possibile evidenziare una sola

costante di tempo che tiene conto della risposta del rivestimento e del substrato. In questo caso è stato possibile utilizzare il classico circuito di Randles, costituito da un'unica maglia RC. In seguito, quando l'elettrolita ha permeato il rivestimento ed ha attivato i primi fenomeni corrosivi a carico del substrato, il modello che si è utilizzato, è stato quello costituito da due maglie RC in parallelo, una che simula la risposta del rivestimento ed un'altra che descrive la risposta del substrato (8). Per migliorare i fit è stato necessario utilizzare elementi capacitivi non ideali (9) ed in alcuni casi si è resa

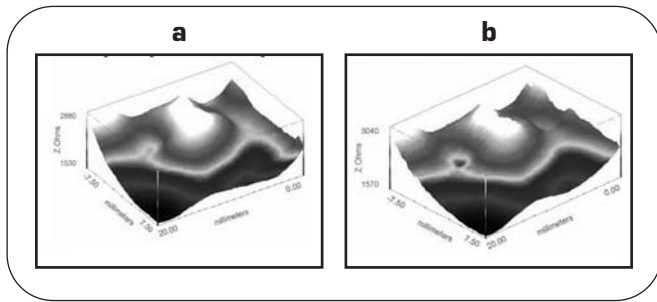


Fig. 4

**Mappe d'impedenza del campione 3 dopo 1 giorno (a) e dopo 3 giorni (b) d'immersione nella soluzione 3% NaCl.**  
Impedance maps of sample 3 after 1 day (a) and 3 days (b) of immersion in NaCl 3%.

indispensabile l'introduzione dell'elemento di Warburg per tener conto del contributo del trasporto di massa per diffusione all'interno della soluzione (10).

La Fig. 3 riassume i dati di Rct per i campioni 2 e 4. Per confronto sono riportati anche i valori ottenuti sui campioni non rivestiti. Il campione 2 ha evidenziato per tutta la durata della prova i più alti valori di resistenza al trasferimento di carica, mentre il campione 4 ha mostrato valori molto minori e, dopo circa 25 giorni, inferiori anche a quelli della lega base. Per quanto concerne le misure d'impedenza localizzata, a titolo di esempio, in Fig. 4 sono mostrate le mappe di impedenza del campione 3 ottenute a due diversi tempi di immersione. Le mappe evidenziano lo sviluppo di un pit (Fig. 4b) proprio in corrispondenza del difetto rilevato durante il primo giorno d'immersione (Fig. 4a). Le prove di LEIS hanno evidenziato dei tempi d'innesco leggermente inferiori rispetto a quelli trovati con le prove di EIS.

Per quanto riguarda gli altri campioni, i tempi d'innesco e l'entità dei danneggiamenti riscontrati sono stati confrontabili con quelli riportati per il campione 3. Per il campione 4, ad esempio, i primi fenomeni corrosivi sono stati evidenziati dopo circa quattro giorni d'immersione.

#### Analisi mediante rumore elettrochimico (ENA)

In Fig. 5 sono riportati gli andamenti della deviazione standard del potenziale ( $\sigma_V$ ) relativi alle misure di rumore effettuate rispettivamente sul campione 1 e sul campione 4 nei 30 giorni di prova.

In particolare in Fig. 5a è possibile osservare una fluttuazione molto ampia nella prima settimana, indicativa di una fase di assestamento del sistema. L'attenuazione delle oscillazioni nei giorni successivi, è indicativa del fatto che non si ha innesco di fenomeni corrosivi localizzati.

Andamenti del tutto analoghi sono quelli ottenuti per i campioni 2 e 3, per i quali non si sono registrati fenomeni corrosivi. Il campione 4, invece, ha confermato le scarse caratteristiche di resistenza alla corrosione. Dall'andamento di  $\sigma_V$  riportato in Fig. 5b è possibile distinguere tre zone. La prima zona, relativa ai primi 10 giorni, può essere attribuita ad un periodo d'assestamento del sistema. La seconda zona, tra il decimo e quindicesimo giorno, è relativa ad una fase d'innesco dei fenomeni corrosivi, la terza zona dal 15 giorno fino al termine della prova, caratterizzato prevalentemente da una fase di propagazione dei pit. Ad un primo confronto tra dati di rumore e d'impedenza, appare una netta differenza nei tempi d'innesco della corrosione localizzata. Tale differenza può essere attribuita, oltre che alla minor aggressività della soluzione di prova (NaCl 0.5%), anche alla differente geometria delle celle utilizzate nelle prove di noise. L'analisi dei diagrammi di densità di potenza spettrale (PSD) della corrente ottenuti mediante l'algoritmo della massima entropia

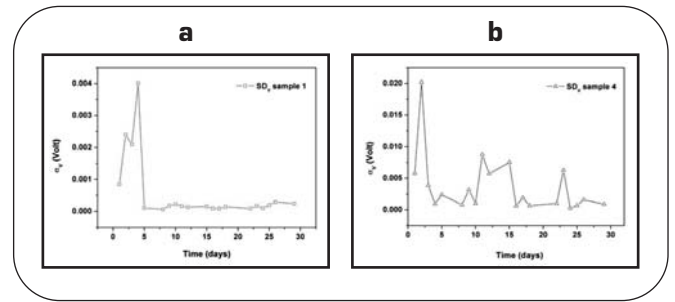


Fig. 5

**Deviazione standard del potenziale per i campioni 1 (a) e 4 (b) in funzione del tempo di immersione nella soluzione 0.5 % NaCl.**  
Potential standard deviation of samples 1 (a) and 4(b) as a function of immersion time in NaCl 0.5%.

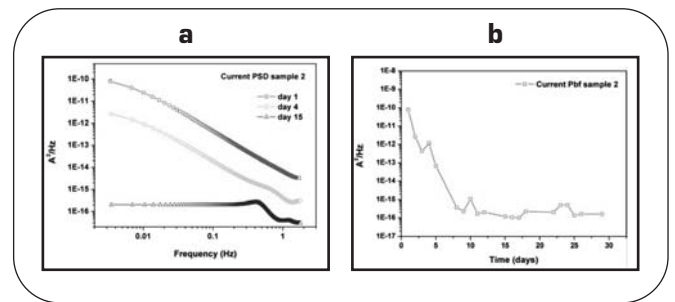


Fig. 6

**Andamento dei PSD della corrente (a) e dei Pbf (b) per il campione 2 al variare del tempo di immersione nella soluzione 0.5 % NaCl.**  
Current PSD (a) and Pbf (Low frequency limit) (b) trends of sample 2 as a function of immersion time in NaCl 0.5%.

(MEM) ha confermato quanto già rilevato nell'analisi nel dominio del tempo.

Come riportato in letteratura, dall'analisi nel dominio delle frequenze si possono ottenere sia informazioni sulla cinetica delle reazioni di corrosione, attraverso l'analisi dei plateau alle basse frequenze (11) che sulle forme di corrosione, attraverso l'analisi delle pendenze (12). Per i campioni trattati fino a 120' si è registrata una stabilizzazione del sistema all'aumentare del periodo d'immersione, come evidenziato in Fig. 6 dove sono riportati gli spettri PSD e l'andamento dei plateau alle basse frequenze (Pbf) per il campione 2 al variare del periodo d'immersione.

L'analisi nel dominio delle frequenze per il campione 4 ha confermato quanto visto nell'analisi nel dominio del tempo. Dalla Fig. 7a si evince infatti come in corrispondenza dell'undicesimo giorno d'immersione lo spettro PSD di corrente sia caratterizzato da un notevole aumento della pendenza e del plateau alle basse frequenze (Pbf). In particolare, confrontando i diagrammi inerenti gli andamenti dei Pbf registrati per il campione 2 (Fig. 6b) ed il campione 4 (Fig. 7b) si evidenzia come, mentre nel caso del campione 2 il sistema tende a stabilizzarsi all'aumentare del periodo d'immersione, nel caso del campione 4 l'andamento dei Pbf di corrente risulta essere piuttosto instabile: decresce progressivamente fino al giorno 10, aumenta di circa due decadi durante il giorno 11, in corrispondenza dell'innesco e successivamente subisce notevoli fluttuazioni durante il corso della sperimentazione a seguito della propagazione dei fenomeni corrosivi.

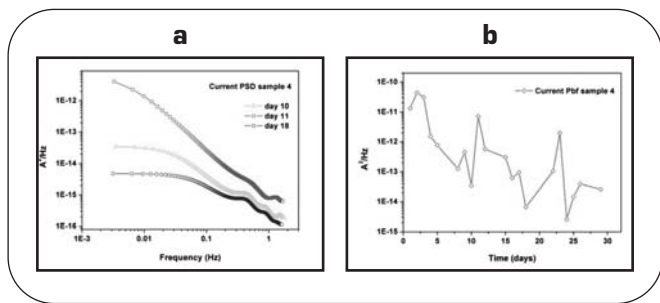


Fig. 7

Andamento dei PSD della corrente (a) e dei Pbf (b) per il campione 4 al variare del tempo di immersione nella soluzione 0.5 % NaCl.

Current PSD (a) and Pbf (Low frequency limit) (b) trends of sample 4 as a function of immersion time in NaCl 0.5%.

## CONCLUSIONI

Sono stati preparati rivestimenti di allumina su substrati di alluminio AA6082 T6 mediante tecnologia a letto fluido ed è stata valutata la loro resistenza alla corrosione mediante prove di EIS, LEIS ed ENA, allo scopo di stabilire l'influenza del tempo di permanenza nel letto fluido sulla resistenza alla corrosione. L'indagine attraverso la costruzione di mappe d'impedenza ha permesso di definire il meccanismo di corrosione derivante dalla permeazione dell'elettrolita attraverso i difetti del film e dalla successiva propagazione degli attacchi per pitting. I primi fenomeni corrosivi sono stati registrati,

nel caso della sperimentazione EIS e LEIS, dopo circa cinque giorni d'immersione, indipendentemente dalla tipologia dei rivestimenti. L'aumento delle resistenze al trasferimento di carica a seguito degli attacchi corrosivi sarebbero da attribuire all'azione di occlusione dei pit da parte dei prodotti di corrosione. Nel caso della sperimentazione ENA solo il campione 4 ha evidenziato forme d'attacco localizzato dopo circa undici giorni d'immersione.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) F. Reidenbach, Finishing Methods, ASM Handbook, Vol. 05, Surface Engineering, ASM International, 10th edition, 1994.
- 2) CERAC Incorporated, Technical Publications, 2004
- 3) P.P. Bandyopadhyay, S. Das, S.Madhusudan, A.B. Chottopadhyay, J. Mat. Sci. Lett. 18 (1999) 727-729.
- 4) R.G. Biswas, J.L. Woodhead, A.K. Bhattcharaya, J. Mat. Sci. Lett. 16 (1997) 1628-1633
- 5) M. Barletta, G. Costanza, R. Polini, Thin Solid Films 515 (2006) 141 - 151
- 6) I. Annergren, D. Thierry, F. Zou, J. Electrochem. Soc. 144 (4) (1997) 1208-1215.
- 7) G. Baril, C. Blanc, M. Keddad, N. Pèbère, J. Electrochem. Soc. 150 (10) (2003) 488-493.
- 8) M. Rosso, A. Scrivani, D. Ugues, S. Bestini, Inter. J. Refract. Met. H. Mat. 19 (2001) 45-52.
- 9) C.H. Hsu, F.Mansfeld, Corrosion 57 (2001) 747-748.
- 10) S.R. Taylor, E. Gileadi, Corrosion 51 (1995) 664-671.
- 11) G. Gusmano, G. Montesperelli, S. Pacetti, A. Petitti, Corrosion 53 (1997), 860-868.
- 12) T. Fukuoka and T. Mizuno, Corrosion Science 38 (1996) 1085-1091.

## ABSTRACT

### CORROSION RESISTANT ALUMINA COATINGS BY FLUIDIZED BED PROCESS

Keywords: fluidized bed, alumina coatings, corrosion, aluminum alloy, LEIS, EIS, ENA

Alumina coatings have been deposited on AA 6082 T6 aluminium alloy (table 1) using a novel technique based on a Fluidized Bed (FB).

Custom made FB system consisted of a fluidization column, 1.2 m in height with a square cross section of 400 mm made from stainless steel, a section for air flux homogenization and a porous plate distributor. The air feed was provided by a blower. A flow meter, a hygrometer and a thermocouple set were also used to monitor the process and to assure optimal environmental conditions ( $Q = 650 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 40\%$ ). Aluminum substrates were mounted on a rotating shaft (Rotating speed = 1 Hz).

Four samples have been prepared with processing times ranging from thirty minutes to four hours (table 2) in order to understand the effect of process time on the tribological and corrosion resistant properties. Processing times were chosen on the basis of mass growth preliminary tests.

The corrosion behaviour of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings was investigated in NaCl solution (3% and 0.5%) by means of Open Circuit Potential (O.C.P), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS) and Electrochemical Noise Analysis (ENA). Blank corrosion tests were performed on uncoated substrate.

FB process allowed to coat aluminium alloy substrates with a tough and well-adherent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating as evidenced by microindentation and scratch tests.

Figure 1 shows OCP trend for samples 2 and 4. A 20 mV decreasing was detected after 6 days of immersion and it may be presumably connected to the onset of a cor-

rosion attack. Very similar trends were detected for all samples.

EIS spectra, evaluated by the use of equivalent circuits, evidenced an increasing of charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) with immersion time, as shown in figure 2 for sample 2.

Figure 3 reports a comparison between the  $R_{ct}$  trend of sample 2 and 4 that showed the best and the worst behaviour of all samples.  $R_{ct}$  values for the blank test are also reported. The slight increase in  $R_{ct}$  observed at the end of tests, is given by the occlusion of the pores by corrosion products.

LEIS is a new electrochemical technique that, using a 5 electrodes configuration and a motorized probe, permits to acquire impedance maps of coating surface, able to reveal local degradation events.

Figure 4 reports impedance maps of sample 3 at two different immersion times. Maps evidenced the presence of a defect on coating (Fig. 4a) and followed by the onset of a pit (Fig. 4b).

The analysis of noise acquisition confirmed the findings of EIS and LEIS. Figures 5 report the potential standard deviation ( $\sigma$ ) trend of samples 1 and 4. Sample 1 showed strong fluctuations representative of a transient stage at the beginning of test. The further reduction of fluctuation amplitude indicates a good behavior of the sample. Sample 4 confirmed the poor corrosion resistance features. ENA permitted to discriminate three stages (Fig. 5b). The first stage takes place in the first 10 days of test and is due to the permeation of solution through pore coating. During the second stage, between 10th and 15th day the onset of a pitting attack occurred. The third stage, from 15th day until the end of test a pit propagation took place.

Current Power Spectral Density (PSD) obtained by the Maximum Entropy Method (MEM) confirmed the occurrence of a pit attack (Fig. 6 e 7).

FB allowed the preparation of tough and adherent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings. EIS and LEIS demonstrated the best corrosion resistant performances were obtained with process time of 60 min (sample 2).