

EFFETTO DI INCLUSIONI METALLICHE NEI PROCESSI DI ANODIZZAZIONE DI LEGHE DI ALLUMINIO

F. Deflorian, S. Rossi, L. Maines, M. Fedel

La necessità di lavorare mediante asportazione di truciolo leghe di alluminio ha da tempo portato allo sviluppo di leghe specifiche, far cui le più diffuse contengono piombo. Tali leghe devono ora essere superate a causa delle restrizioni legate alla presenza del piombo, motivate principalmente da ragioni ambientali.

Diverse leghe sono state sviluppate cercando di sostituire il piombo con il manganese, il ferro, il nichel o l'indio. Un altro promettente sostituto del piombo per queste applicazioni è il berillio, oggetto di studio negli ultimi anni come alligante dell'alluminio. Molto spesso per applicazioni che spaziano dalla motoristica alla attrezzatura sportiva alla componentistica per l'elettronica, i componenti in lega di alluminio devono essere modificati superficialmente per migliorarne sia la resistenza alla corrosione che le proprietà tribologiche. Uno dei trattamenti più diffusi è l'anodizzazione.

La presenza però di una particolare microstruttura, contenente isole di metallo elettrochimicamente più nobile (Pb o Bi) può notevolmente influenzare la qualità dell'ossido anodico e di conseguenza le proprietà di resistenza alla corrosione del componente anodizzato. Tale aspetto non è stato ancora sufficientemente analizzato scientificamente. In questo studio sono stati considerati campioni di diverse leghe di alluminio contenenti sia Pb che Bi, sottoposti a trattamenti di anodizzazione. Sono state studiate le difettosità riscontrate nell'ossido individuate mediante microscopia elettronica ed ottica, collegandole al comportamento corrosivo e alla microstruttura del materiale (dimensioni e distribuzione delle isole di Pb o di Bi). Sono state eseguite prove elettrochimiche di vario tipo al fine di comprendere il meccanismo di degrado. Lo scopo finale del lavoro sperimentale è quello di fornire informazioni utili all'ottimizzazione di nuove leghe di alluminio, lavorabili per asportazione di truciolo esenti piombo, che mantengano buone proprietà protettive dell'ossido anodico.

PAROLE CHIAVE: alluminio e leghe, corrosione, ossidazione, tratt. Superficiali, ecologia

INTRODUZIONE

L'utilizzo di leghe di alluminio per lavorazione meccanica è ampio; le leghe a maggiore diffusione sono le leghe AA2007, 2011, 2030, 6012, e 6262; tutte contengono piombo per aumentarne la lavorabilità per asportazione di truciolo.

Queste leghe sono usate nel settore dei trasporti per produrre componenti per sistemi frenanti, per telai e sistemi guida in campo motoristico e ferroviario, valvole, sistemi di cambio automatico, ecc. Ulteriori settori di applicazione includono supporti per macchine fotografiche, componenti per televisori, ferri da stiro, roller skates, ecc.

La lavorabilità meccanica per asportazione di truciolo è fon-

damentale per avere un'adeguata finitura del pezzo, senza la necessità di costose post-lavorazioni. Per questo fine è importante che il truciolo si rompa e stacchi facilmente dalla superficie.

Una delle leghe studiate in questo lavoro (AA6262), contiene a questo scopo piombo e bismuto, ed è in grado di offrire buona lavorabilità, soddisfacenti proprietà meccaniche, buona resistenza alla corrosione e possibilità di anodizzazione superficiale.

Il piombo è da tempo utilizzato come elemento di lega per migliorare la lavorabilità delle leghe di alluminio, ma, a causa delle restrizioni legislative sul suo uso, per l'elevato impatto ambientale, si stanno sviluppando nuove leghe a minor contenuto di piombo.

Sono stati fatti tentativi con Sn e In [1,2], ma una delle possibilità più interessanti sembra quella offerta dal bismuto, già contenuto in quantità minori nelle leghe tradizionali.

Incrementare infatti il contenuto di Bi, riducendo il Pb, può portare a buona lavorabilità [3,4], ed è una strada utilizzata

F. Deflorian, S. Rossi, L. Maines, M. Fedel

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali,
Università di Trento - Via Mesiano 77, 38100 Trento

Composizione	Si %	Fe %	Cu%	Mn%	Mg%	Cr%	Zn%	Ti%	Pb%	Bi%
AA 6262	0.4÷0.8	<0.7	0.15÷0.4	<0.15	0.8÷1.2	0.04÷0.14	<0.25	<0.15	0.4÷0.7	~0.4
lega con Bi	0.6÷1.4	<0.7	<0.5	0.2÷1	0.6÷1.2	<0.3	<0.3	<0.2	<0.4	0.4÷2

Tab. 1

Composizione delle leghe studiate (il complemento a 100 è alluminio).

Chemical composition of the studied alloys (Al balance).

anche per le leghe di rame [5]. È però molto importante che le nuove leghe garantiscano anche un'adeguata affidabilità, senza problemi di degrado, in quanto molti componenti devono garantire un'elevatissima efficienza di funzionamento per ragioni di sicurezza.

Le leghe contenenti piombo sono conosciute da tempo anche per quanto riguarda il comportamento in esercizio a lungo periodo. Lo stesso non si può dire delle nuove leghe, in cui altri alliganti sostituiscono il Pb [2] e spesso sono riportate esperienze industriali contrastanti: in alcuni casi si ritiene tali nuove leghe equivalenti a quelle tradizionali, in altri casi si riporta una degradabilità maggiore.

Una tecnologia di trattamento superficiale molto diffusa per migliorare da un punto di vista tribologico e di resistenza alla corrosione le leghe di alluminio è l'ossidazione anodica.

Il comportamento delle nuove leghe contenenti bismuto durante i processi di anodizzazione non è ancora ben conosciuto, e questo è l'obiettivo che si prefigge questo lavoro.

MATERIALI E PROCEDURA SPERIMENTALE

Sono state studiate due leghe di alluminio per lavorazione meccanica: la AA6262 e una nuova lega contenente bismuto in sostituzione del piombo. Le composizioni chimiche sono riportate in Tab. 1. I campioni studiati sono dei cilindri ottenuti da lavorazione di barre estruse, con altezza 4 cm e diametro variabile da 3 a 4 cm.

Al fine di migliorare la resistenza alla corrosione, è stato condotto un tipico processo di anodizzazione (200 g/l di acido solforico, 4 g/l solfato di alluminio, temperatura 20°C e tempo 60 min.) Le correnti di anodizzazione sono di 1 A/cm². Dopo anodizzazione i campioni sono stati lucidati a specchio per ottenere la necessaria finitura superficiale.

La microstruttura dei materiali è stata studiata mediante microscopia ottica ed elettronica (TMP ESEM FEI). In particolare sono state osservate le sezioni dei campioni, per verificare eventuali difettosità nello strato di anodizzazione e l'influenza del Bi sulle caratteristiche dell'ossido superficiale.

Le proprietà di resistenza alla corrosione sono state valutate mediante esposizione in camera a nebbia salina (40 giorni) e prove elettrochimiche, sia prima che dopo processo di anodizzazione. Le curve potenziodinamiche sono state ottenute in una soluzione al 3.5% di NaCl con una velocità di scansione di 0.2 mV/s ed elettrodo di riferimento Ag/AgCl (+207 mV SHE).

RISULTATI E DISCUSSIONE

La superficie dei materiali costituiti dalla nuova lega mostra numerose difettosità quali cricche, ma soprattutto degli attacchi delle dimensioni di diverse decine di micrometri così come mostrato in Fig. 1. La morfologia appare legata ad un processo corrosivo localizzato promosso dall'umidità atmosferica e da eventuali contaminazioni, avvenuto semplice-

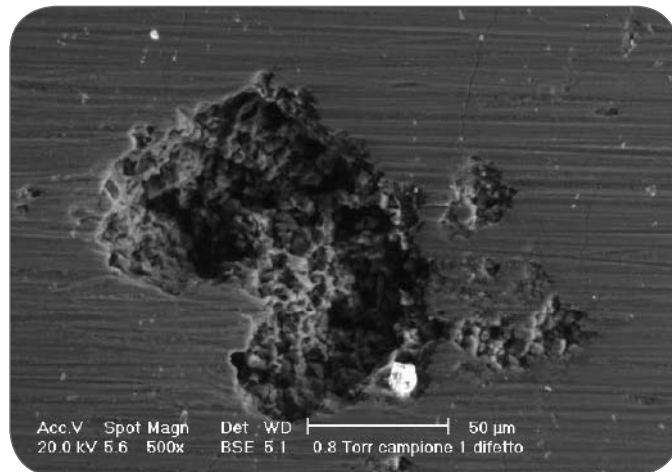


Fig. 1

Difettosità superficiale.

Surface defects.

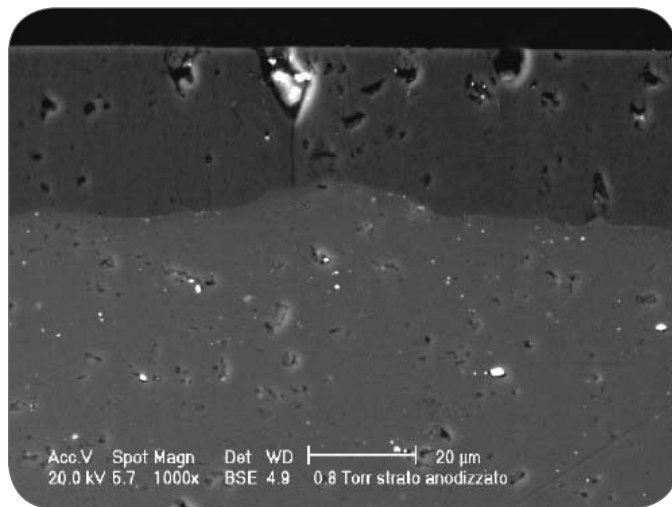


Fig. 2

Sezione di un campione della nuova lega.

Cross section of the new alloy.

mente durante il periodo di stoccaggio in aria dei campioni. Nelle vicinanze dell'attacco sono visibili anche dei precipitati chiari che l'analisi chimica (EDXS) ha dimostrato essere Bi e Mg. Va ricordato che Al e Bi sono sostanzialmente immiscibili [6] e che i precipitati potrebbero essere Bi libero oppure particelle di Bi₂Mg₃ a bordo grano [3]. Questi difetti non sono visibili nella lega AA6262. Solo alcune cricche sono state individuate per questo materiale.

Due immagini di sezioni dei campioni di nuova lega sono mostrate nelle figure 2 e 3. Lo spessore dello strato anodizza-

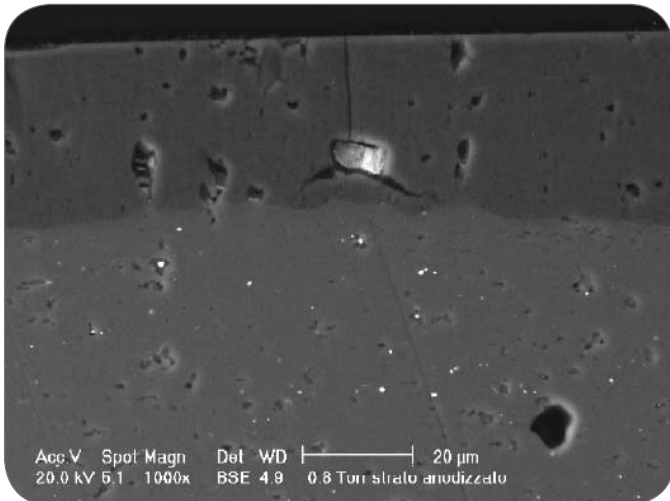


Fig. 3

Sezione di un campione della nuova lega.

Cross section of a sample of the new alloy.

to varia da 35 a 40 μm , e sono visibili delle inclusioni di colore chiaro nell'ossido. In alcuni casi le inclusioni raggiungono la superficie (Fig. 2), in altri rimangono all'interno dell'ossido (Fig. 3), ma in entrambe le micrografie sono associate a cricche che interessano una ampia parte della sezione dell'ossido anodico. L'analisi chimica delle particelle chiare in figura 2 e 3 conferma i risultati riscontrati per la figura 1, evidenziando essenzialmente bismuto.

Anche nella lega AA6262 si osservano precipitati all'interno dell'ossido superficiale (Fig. 4), ma appaiono più piccoli e le cricche si notano meno. In questo caso l'analisi chimica ha permesso di ipotizzare che si tratti di isole di piombo puro (anch'esso immiscibile nell'alluminio) o precipitati di Mg₂Pb [3].

La figura 5 è relativa al materiale contenente bismuto, mentre la figura 6 fa riferimento alla lega AA6262 e le particelle sono Pb libero. In entrambi i casi le particelle che non si ossidano schermano il substrato sottostante impedendo parzialmente l'ossidazione anodica, ma l'effetto è sicuramente più marcato per la nuova lega (Fig. 5) rispetto alla lega tradizionale (Fig. 6). Uno schema che illustra il processo di anodizzazione è mostrato in Fig. 7.

Nelle condizioni di anodizzazione le particelle di Pb e Bi non sono ossidate e la corrente anodica tende a concentrarsi nelle aree della matrice di alluminio che circondano le particelle, formando l'ossido. La particella schermo protegge l'alluminio sottostante, formando in una prima fase una specie di cono di alluminio sottostante, ed infine, eventualmente, finendo inglobata nell'ossido formatosi [7].

È interessante notare che vicino alle particelle di bismuto o piombo lo strato di anodizzazione è spesso non uniforme e l'alluminio sottostante non è stato anodizzato, come si può vedere nelle Fig. 5 e 6.

La presenza di queste particelle all'interno dell'ossido è comunque fonte di sollecitazioni meccaniche e stress residui che, vista anche la dimensione delle particelle, può generare cricche e difettosità nell'ossido di alluminio come mostrato nelle figure iniziali, e quindi mettere a contatto zone del substrato di alluminio con l'ambiente potenzialmente aggressivo circostante innescando fenomeni corrosivi. Sia il Bi che il Pb sono inoltre catodici rispetto all'alluminio, accelerandone la

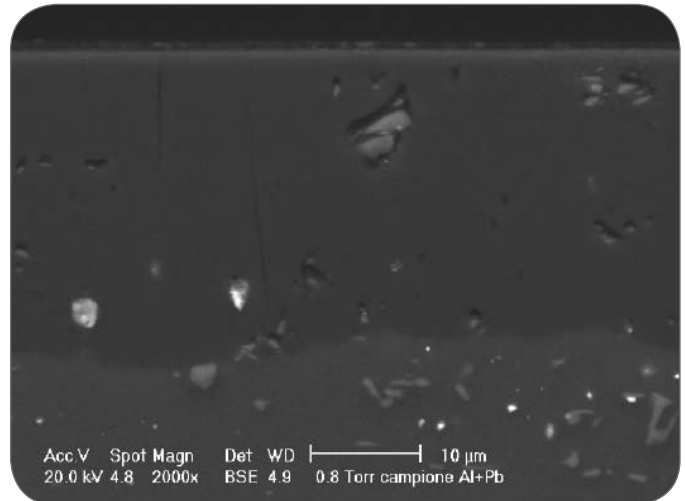


Fig. 4

Sezione di un campione della lega AA6262.

Cross section of a sample of the alloy AA6262.

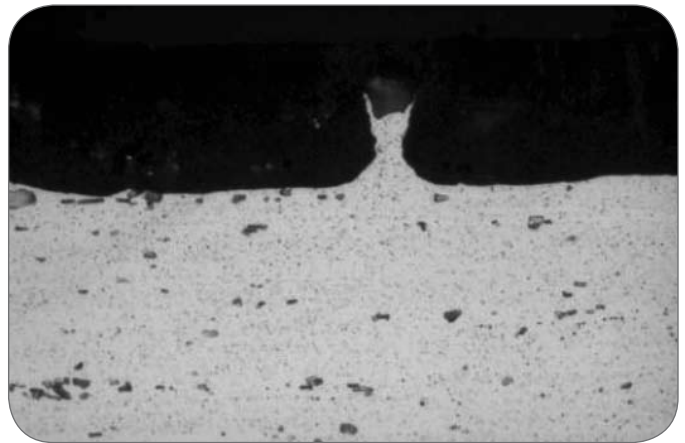


Fig. 5

Sezione di un campione della nuova lega.

Cross section of a sample of the new alloy.

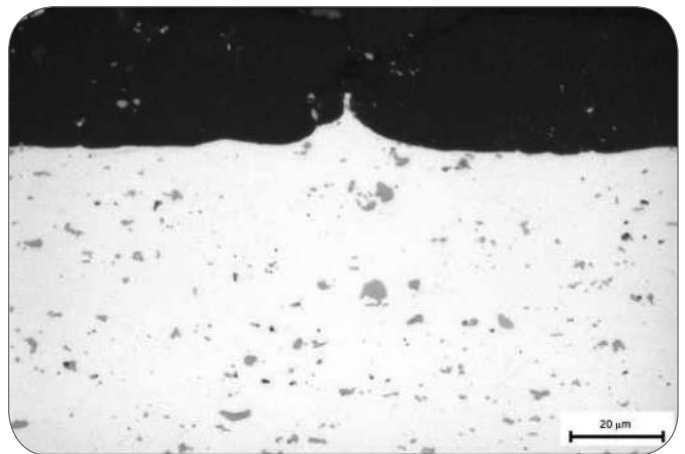


Fig. 6

Sezione di un campione della lega AA6262.

Cross section of a sample of the alloy AA6262.

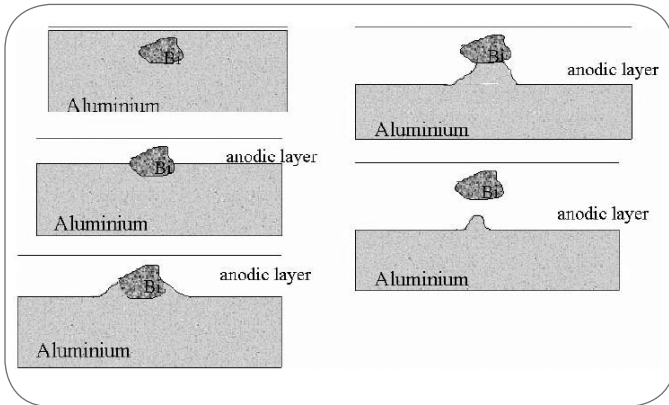


Fig. 7
Schema del processo di anodizzazione in presenza di particelle di Bi.
Scheme of the anodising process in presence of Bi particles.

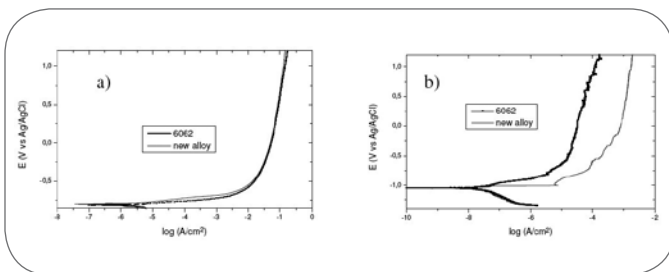


Fig. 8
Curve potenziodinamiche delle leghe non anodizzate (a) e dopo anodizzazione (b).
Potentiodynamic curves of the alloys before anodising (a) and after anodising (b).

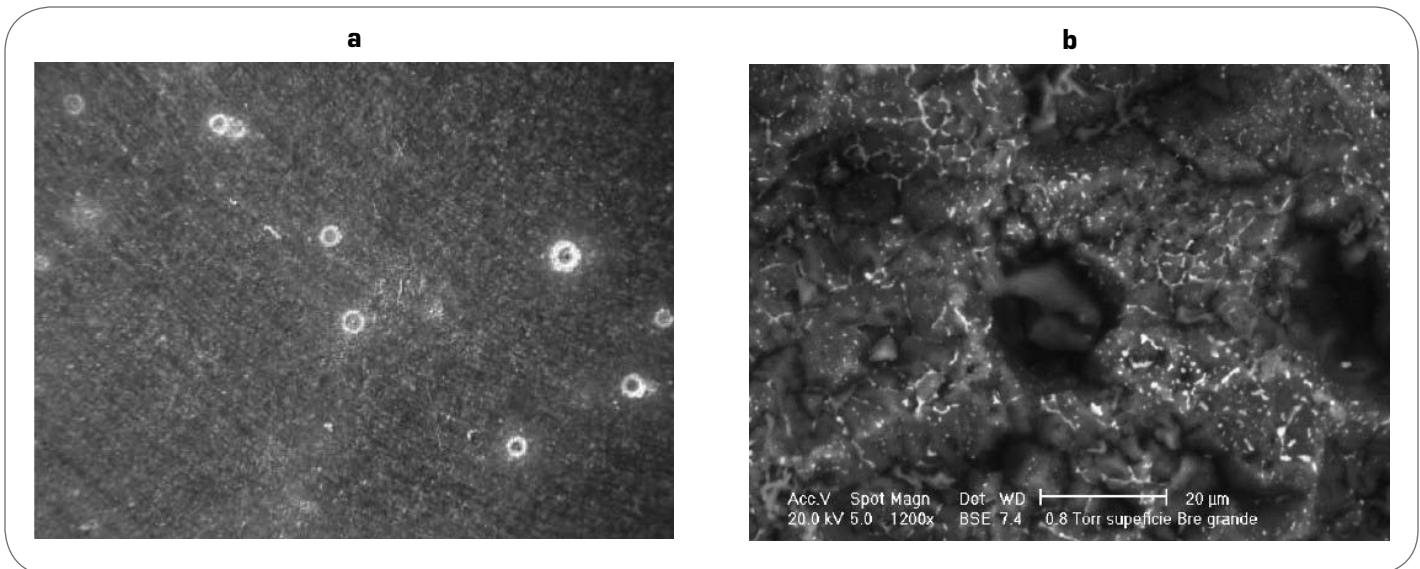


Fig. 9
Superficie dopo esposizione in camera a nebbia salina con la presenza di attacchi localizzati (a) e ingrandimento di un pit (b).
Metal surface after salt spray exposure with some localised attacks (a) and higher magnification of a pit (b).

cinetica di corrosione. La differenza di dimensioni nelle particelle rende il fenomeno, pur presente per entrambe le leghe in studio, molto più critico per la nuova lega contenente Bi. A questo punto si è ritenuto opportuno approfondire la resistenza alla corrosione delle due leghe, iniziando dalle leghe tal quali non ossidate, per verificare se la diversa composizione e microstruttura poteva influenzare le proprietà elettrochimiche. In figura 8a sono mostrate le curve potenziodinamiche anodiche delle due leghe non anodizzate e si può notare come il loro comportamento sia essenzialmente identico da cui si può concludere che le inclusioni hanno un ruolo limitato sulle leghe tal quali per quanto riguarda il comportamento anodico in soluzione di cloruri.

Più significativo è il comportamento elettrochimico delle leghe dopo anodizzazione mostrato in Fig. 8b. Le differenze in questo caso sono evidenti, non tanto per quanto riguarda il potenziale di libera corrosione, che rimane inalterato, ma per quel che riguarda i valori di corrente anodica. La nuova lega ha valori di densità di corrente anodica decisamente maggiori, e tale dato può essere correlato alla maggiore presenza di difetti passanti attraverso lo strato d'ossido e quindi alla maggiore area metallica esposta all'aggressione dell'elettrolita.

La porzione di curva catodica visibile in Fig. 8b mostra al contrario valori di corrente molto simili. Il campione della nuova lega, dopo il test di Fig. 8b, mostrava evidenti attacchi localizzati, blisters e spalling nell'ossido.

Anche durante l'esposizione nella camera a nebbia salina è stata osservata la presenza di attacchi localizzati che appaiono leggermente più frequenti nella nuova lega. Gli attacchi corrosivi si localizzano dove sono presenti i difetti più grandi nell'ossido e l'ambiente aggressivo raggiunge il substrato. All'aumentare del tempo di esposizione si nota un accumulo di prodotti di corrosione di colore chiaro nelle vicinanze dei pits (Fig. 9a) ma non un aumento del numero dei punti di attacco. Questo ci fa supporre che il processo di corrosione parte in corrispondenza di un difetto nell'ossido favorito dalla presenza di precipitati metallici (Bi o Pb), in seguito la

corrosione propaga sotto lo strato d'ossido con conseguenti delaminazioni e formazioni di blisters, favoriti anche dalla natura catodica delle particelle. In figura 9b è mostrata una area corrosa dove la particelle sono ancora visibili e intatte nelle vicinanze delle aree maggiormente corrosive.

CONCLUSIONI

Lo sviluppo di nuove leghe di alluminio per lavorazione meccanica impone la necessità di studiarne anche la resistenza alla corrosione e la loro possibilità di essere ossidate anodicamente.

Fra le nuove leghe in fase di studio, molto promettenti appaiono quelle che tendono a sostituire il piombo (ad esempio la lega AA6262) con il bismuto, per soddisfare future restrizioni legislative sull'uso di leghe al piombo.

Il bismuto, immiscibile nell'alluminio, forma ampi precipitati in grado di influenzare il processo di anodizzazione. Infatti tali particelle a causa della loro nobiltà, non vengono ossidate e possono schermare la lega sottostante prevenendone l'anodizzazione. Alla fine le particelle di bismuto risultano spesso inglobate nella struttura dell'ossido anodico di alluminio, introducendo degli stress che possono portare a cricche e difettosità.

Nella lega AA6262 le particelle di piombo agiscono più o meno allo stesso modo, ma a causa della loro dimensione mi-

nore, la formazione di cricche è sensibilmente ridotta.

I difetti presenti nello strato di anodizzazione riducono in modo rilevante le proprietà protettive dalla corrosione dell'ossido anodico, inducendo fenomeni di attacco localizzato favoriti dalla natura catodica delle particelle metalliche. Un miglioramento delle proprietà di queste nuove leghe deve andare nella direzione di modificarne la microstruttura in modo da avere, a parità di composizione chimica, isole di bismuto libero più piccole, confrontabili con quelle di piombo nella lega AA6262.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Sircar, Materials Science Forum, 217-222, (1996), 1795-1800;
- [2] <http://europa.eu.int/comm/environment/waste/submissions/germany.pdf>;
- [3] "Grain boundary phenomena and failure of aluminium alloys" thesis of M.J. de Haas University of Groningen, University Press, Groningen (NL), 2002, ISBN: 90-367-1538-5;
- [4] A. Papworth, P. Fox, Materials Letters, 35 (1998) 202-206;
- [5] P.K. Rohatgi, D. Nath, J.K. Kim, A.N. Agrawal, Corrosion Science 42 (2000) 1553-1571;
- [6] B. Thoft et al J. Phys. D: Appl. Phys. 28 (1995) 539-548;
- [7] M. Shahid, Journal of Materials Science 32 (1997) 3775-3781.

ABSTRACT

EFFECT OF METALLIC INCLUSIONS IN THE ALUMINUM ALLOYS ANODISING PROCES

Keywords: aluminum alloys, corrosion, oxidation, surface treatments, environment protection

The free-machining aluminium alloys are used to produce several components (brake system, valves, automatic gearbox, camera parts, steam iron parts, etc.).

Good machinability is important for producing machined parts cost-effectively without the need for subsequent finishing operations. Very important is that the chips could be easily broken and a good surface finish is therefore obtained. One of the two free machining aluminium alloys studied, containing lead and bismuth (alloy AA6262), combines good machinability with high strength, high corrosion resistance and good anodising characteristics. With environmental concerns over the disposal of lead-containing chips, significant efforts by aluminium producers to offer highly machinable alloys substantially free of lead were undertaken. The results of those efforts are the development of alternative. Very interesting appear the alloys where an increasing bismuth content reduces the lead

percentage.

In many applications the aluminium components request good corrosion and tribological resistances. To improve these behaviours a very common solution is the anodising treatment. The oxide layer acts like a barrier and permits to use aluminium components in aggressive environments.

The aspect of the anodising of these aluminium alloys containing bismuth is not yet well considered. The aim of this work is evaluate the effect of the bismuth presence in the anodising process.

Two free-machining alloys were studied. The AA6262 and a new alloy where bismuth substitutes the lead presence (table 1).

To improve the corrosion behaviour, a typical acid anodising process was carried out. Microstructure analysis was carried out using optical and scanning electron microscopes (TMP ESEM FEI). The evaluation of protection properties of anodised layer was made by salt spray exposure test and electrochemical testing. Spray fog testing was carried out for 40 days, according to the ASTM B117 standard (5 wt.% NaCl, 35 °C).

Potentiodynamic tests were carried out in a 3.5 wt% NaCl solution.

Observing the new alloy surface it is possible to note the presence of several small defects with a dimension around 30 µm. These defects appear like corrosion attacks probably produced during storage (figure 1). In addition

thin cracks are visible (figure 2).

Close to these defects, some precipitates are present. EDXS analysis reveal the signals of bismuth and magnesium. Such corrosion defects are not present on the 6262 alloys.

The thickness of the anodised layer is between 35 and 40 μm . In this oxide layer some inclusions are embedded (figure 3). In many cases these particles reach the surface (figure 2). It is possible to observe also the presence of cracks which appear originated from the inclusions.

Considering the 6262 alloy (figure 4) similar precipitates could be observed. The EDXS analysis shows the presence of lead and magnesium. Nevertheless these particles show smaller dimension and less cracks are present.

Very interesting appears the fact that close to the bismuth or lead particles, the anodised layer is not uniform. In the area below the particles the aluminium results not anodised as clearly visible in figure 5. A similar effect, but less evident, is presented in the case of Pb particles (figure 6). A schematic illustration of anodic film formation is given in figure 7.

The new alloy shows larger precipitates than the 6262 alloy, with consequent more intense effect of defects formation in the anodised layer.

The influence of the presence of bismuth and lead precipitates on the corrosion protection properties of anodised layer was analysed.

Figure 8a shows the anodic polarisation curves of both alloys before anodising; it is possible to observe that both samples show a practically identical behaviour. More interesting is the electrochemical behaviour of

anodised samples (Figure 8b). The corrosion potential of the two alloys is very similar, but the current densities are very different. The new alloy shows a higher value of anodic current. This fact could be correlated to the quantity and dimension of defects in the anodised layer. During the corrosion process the anodised layer remains unchanged whereas the uncovered substrate alloy is the area where the corrosion phenomena are localised. On the contrary the portions of the cathodic curves visible in figure 8b are identical. After the electrochemical test the samples showed some localised attacks.

During the salt spray exposure it is possible to observe some localised corrosion attacks which appears slightly more frequent on the new alloy samples (figures 9 and 10).

In conclusion, bismuth forms in the alloys big precipitates influencing remarkably the anodising layer properties. Due to the high electrochemical nobility these particles are not anodised and they shield the below aluminium alloys in the anodising process. The bismuth particles remain unchanged embedded in the oxide layer, stressing the structure and promoting the formation of several cracks.

Considering the 6262 alloy, the lead islands act like bismuth in the anodising process but due to the smaller dimension of the precipitates, the influence on cracks formation is limited.

The presence of defects in anodising process reduces remarkably the corrosion protection properties of the oxide layer.