

Comportamento alla corrosione di AA2024-T3 anodizzata in acido solfo-tartarico e sigillata in soluzioni eco-compatibili

Corrosion behaviour of AA2024-T3 anodized in tartaric sulphuric acid and sealed in environmentally friendly solutions

A. Carangelo, A. Acquesta, T. Monetta, F. Bellucci – UniNa Fede2, NA
M. Curioni – The University of Manchester, United Kingdom

Le leghe di alluminio per uso aerospaziale sono trattate con soluzioni contenenti Cr (VI) per migliorare la protezione contro la corrosione. A causa della sua elevata tossicità, l'uso del cromo deve essere eliminato nel processo di anodizzazione e nella sigillatura. In questo lavoro sono stati confrontati due trattamenti di anodizzazione: il processo tradizionale, ad alta tensione, in acido solfo-tartarico (TSA) e un processo TSA modificato (Mod. TSA) condotto ad un potenziale ridotto. I campioni anodizzati con i due trattamenti sono stati sigillati in tre soluzioni: cromato di sodio, acqua bollente e cerio. È stata eseguita una EIS in situ per monitorare il processo di sigillatura. In seguito è stata valutata la resistenza a corrosione mediante prove di EIS. I risultati mostrano che gli ossidi generati con TSA modificato e sigillati in acqua bollente e cerio hanno mostrato un'ottima resistenza alla corrosione.

Parole chiave: Sigillatura, Cerio, Cromo esavalente.

Aluminium alloys for aerospace use are treated with solutions containing Cr (VI) in order to improve the corrosion protection. The use of chromium must be eliminated in anodizing and sealing processes due to its high toxicity. In this work two anodizing treatments were compared: traditional TSA at high voltage and modified TSA at reduced potential. The specimens anodized with the two treatments were sealed in three solutions: sodium chromate, hot water and cerium based sealing. EIS was performed in situ to monitor the sealing process. Also the corrosion resistance was evaluated by EIS. The results show that the finer oxides generated by modified TSA and sealed in boiling water and cerium showed an excellent corrosion resistance.

Keywords: Sealing, Cerium, Hexavalent Chromium.

INTRODUZIONE

Per migliorare la resistenza alla corrosione delle leghe di alluminio è utilizzata l'anodizzazione in acido solfo-tartarico (TSA) (1). La morfologia dei pori creati durante l'anodizzazione può essere modificata controllando il regime elettrico applicato e quindi possono essere realizzate morfologie complesse per migliorare delle specifiche proprietà (2,3). Lavori precedenti hanno dimostrato che pori fini, generati a basso valore di potenziale, forniscono una migliore prestazione anticorrosiva rispetto ai pori grossolani, generati ad alti valori di potenziale (2,3). A seconda delle applicazioni, l'anodizzazione può essere seguita dalla sigillatura. La sigillatura è un trattamento che comporta l'immersione dei campioni anodizzati in un determinato elettrolita e generalmente è effettuata ad elevate temperature (4,5). In questo modo si ottiene l'idratazione parziale dell'ossido di alluminio che costituisce il film di ossido poroso (6). Durante le prime fasi della sigillatura, la soluzione riempie i pori e si forma uno strato di prodotti idrati. All'interno dei pori, le pareti si dissolvono parzialmente e la soluzione interna si satura di allumina idrata. Quando la temperatura viene ridotta, l'allumina idrata precipita riempiendo i pori e cristallizza (7). Il tipo di elettrolita in cui viene eseguita la sigillatura ha un impatto importante sul comportamento della sigillatura, sulla composizione e sulle prestazioni di protezione dello strato risultante. Questo lavoro si propone di studiare l'effetto della morfologia del poro sulla risposta ai trattamenti di sigillatura, sia in termini di comportamento alla sigillatura sia in termini di prestazioni anticorrosive. In particolare, il comportamento del ciclo classico di anodizzazione TSA è confrontato con il ciclo TSA modificato, ottenuto in un elettrolita simile ma con una maggiore concentrazione di acido solforico e potenziale di anodizzazione inferiore. Inoltre il comportamento alla sigillatura è monitorato da prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) in situ.

PARTE SPERIMENTALE

I campioni sono stati tagliati e sgrassati in acetone. È stato eseguito un trattamento di desmutting in una soluzione al 10% in peso NaOH a 60°C per 30 secondi. In seguito i campioni sono stati sciacquati in acqua deionizzata per eliminare i residui acidi. Al fine di asportare la patina nera presente sulla superficie a seguito del desmutting, i provini sono stati sottoposti ad un trattamento di decapaggio in una soluzione di HNO₃ al 30% in volume a 25°C per 15 secondi. Dopo il decapaggio i campioni sono stati sciacquati due volte in acqua deionizzata e sono stati asciugati con aria fredda. In seguito i provini sono stati mascherati con cera e la superficie esposta era di 10 cm². Sono stati eseguiti due tipi di anodizzazione. L'anodizzazione per il ciclo tradizionale TSA è stata condotta in una soluzione contenente 0.46 M di acido solforico, 80 g/l di acido tartarico e acqua deionizzata. L'anodizzazione è stata fatta a 37°C per 20 minuti sotto controllo potenziostatico a 14 V. Il ciclo tradizionale è stato modificato considerando una soluzione contenente 3.2 M di acido solforico, 80 g/l di acido tartarico ed acqua deionizzata. L'anodizzazione è stata eseguita a temperatura ambiente per 20 minuti sotto controllo potenziostatico a 7V. Le misure sono state realizzate utilizzando una cella a tre elettrodi (ASTM G3 e G5). Dopo l'anodizzazione i campioni sono stati sciacquati con acqua deionizzata ed asciugati con un flusso di aria fredda. Successivamente i campioni sono stati sigillati in tre soluzioni: cromato di sodio, acqua bollente e nitrato di cerio. Le soluzioni sigillanti sono le stesse usate per lavori precedenti (8,9). I campioni sigillati in cromo sono stati immersi per 30 minuti a 96°C, i provini sigillati in acqua bollente sono stati immersi per 30 minuti a 96°C ed i campioni sigillati in cerio sono stati immersi per 30 minuti a 37°C. La sigillatura è stata monitorata con prove di EIS in situ. È stata utilizzata una cella a due elettrodi, con un campione utilizzato come elettrodo di lavoro, ed un altro campione, nominalmente identico al primo, utilizzato come contro-elettrodo ed elettrodo di riferimento. Gli spettri sono stati acquisiti continuamente durante il processo ed ogni acquisizione ha richiesto circa 6 minuti, ossia il primo spettro è stato acquisito in 0-6 min., il secondo in 6-12 min., il terzo in 12-18 min., il quarto in 18-24 min. e l'ultimo in 24-30 min. La misura di EIS è stata eseguita applicando un potenziale di ampiezza pari a 10 mV in un intervallo di frequenza da 100 KHz a 20 mHz. Immediatamente alla fine della sigillatura è stata eseguita una prova di EIS in una soluzione di 1M Na₂SO₄ per caratterizzare gli ossidi sigillati. È stata utilizzata la classica cella a tre elettrodi. L'area esposta dei provini era di 2 cm². Le misure sono state eseguite applicando un potenziale di ampiezza pari a 10 mV in un intervallo di frequenza da 100 KHz a 5 mHz a valle del monitoraggio del potenziale a circuito aperto per 15 minuti. Per valutare la resistenza alla corrosione dei sigillati, sono state effettuate prove di corrosione in una soluzione al 3.5% di NaCl per 15g. È stata utilizzata una cella a tre elettrodi. Le misure sono state eseguite in un intervallo di frequenza da 100 KHz a 5 mHz. Le figure presentate in questo lavoro sono ridisegnate e ri-adattate da un precedente lavoro degli Autori¹ (10).

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'anodizzazione è stata effettuata seguendo due diversi regimi elettrici e le risposte di densità di corrente di entrambi i cicli sono in accordo con lavori precedenti (2,3,10). Diversi autori (2,3) hanno mostrato e discusso gli aspetti morfologici connessi con i due processi. In particolare, i campioni anodizzati con il ciclo tradizionale TSA hanno mostrato pori finissimi nelle regioni esterne, generati inizialmente a basso potenziale durante la rampa, che progressivamente sono diventati grossolani all'interfaccia del metallo. In questo modo, la maggior parte del film aveva una morfologia grossolana generata durante lo step ad alto potenziale a 14V. Al contrario gli ossidi generati con il ciclo TSA modificato hanno mostrato pori più fini in tutte le regioni. Gli spettri ottenuti durante il monitoraggio della sigillatura sono consultabili altrove e non riportati qui per brevità (10). Il comportamento degli ossidi durante la sigillatura in cromato di sodio, per entrambi i cicli, ha mostrato un aumento significativo della capacità per i provini anodizzati in TSA rispetto a quelli anodizzati nella soluzione modificata. Tale aumento è dovuto ad un assottigliamento dello strato barriera attribuibile all'aggressività della soluzione di sigillatura. I comportamenti degli ossidi durante la sigillatura in acqua bollente ed in cerio non hanno rilevato differenze per entrambi i cicli, inoltre non si è osservata nessuna variazione in termini di capacità, indicando un lieve o nessun attacco allo strato barriera. Quindi i comportamenti durante i vari trattamenti di sigillatura indicano che gli ossidi anodici ottenuti con il ciclo TSA modificato rispondono meglio al trattamento di sigillatura. È evidente che il processo di sigillatura con una soluzione non contenente cromo non modifica le proprietà dello strato barriera, infatti, la capacità dello strato barriera, e quindi il suo spessore, non cambia sostanzialmente durante la sigillatura. Al contrario, quando la sigillatura è effettuata nella soluzione contenente cromo, si osserva

¹ Published under Open Access CC BY license agreement available at <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>

un'importante dissoluzione dello scheletro poroso pre-esistente. Ciò è evidente dal rapido aumento della capacità, associata all'assottigliamento dello strato barriera e alla corrispondente diminuzione della resistenza durante i primi minuti di sigillatura. Le risposte delle prove in soluzione di Na_2SO_4 , effettuate dopo tutti i trattamenti di sigillatura (dati non riportati), hanno rilevato che qualitativamente i trattamenti di sigillatura hanno presentato una risposta simile per entrambi i cicli. La resistenza alla corrosione è stata valutata immergendo i provini sigillati in una soluzione al 3.5% di NaCl per 15g.

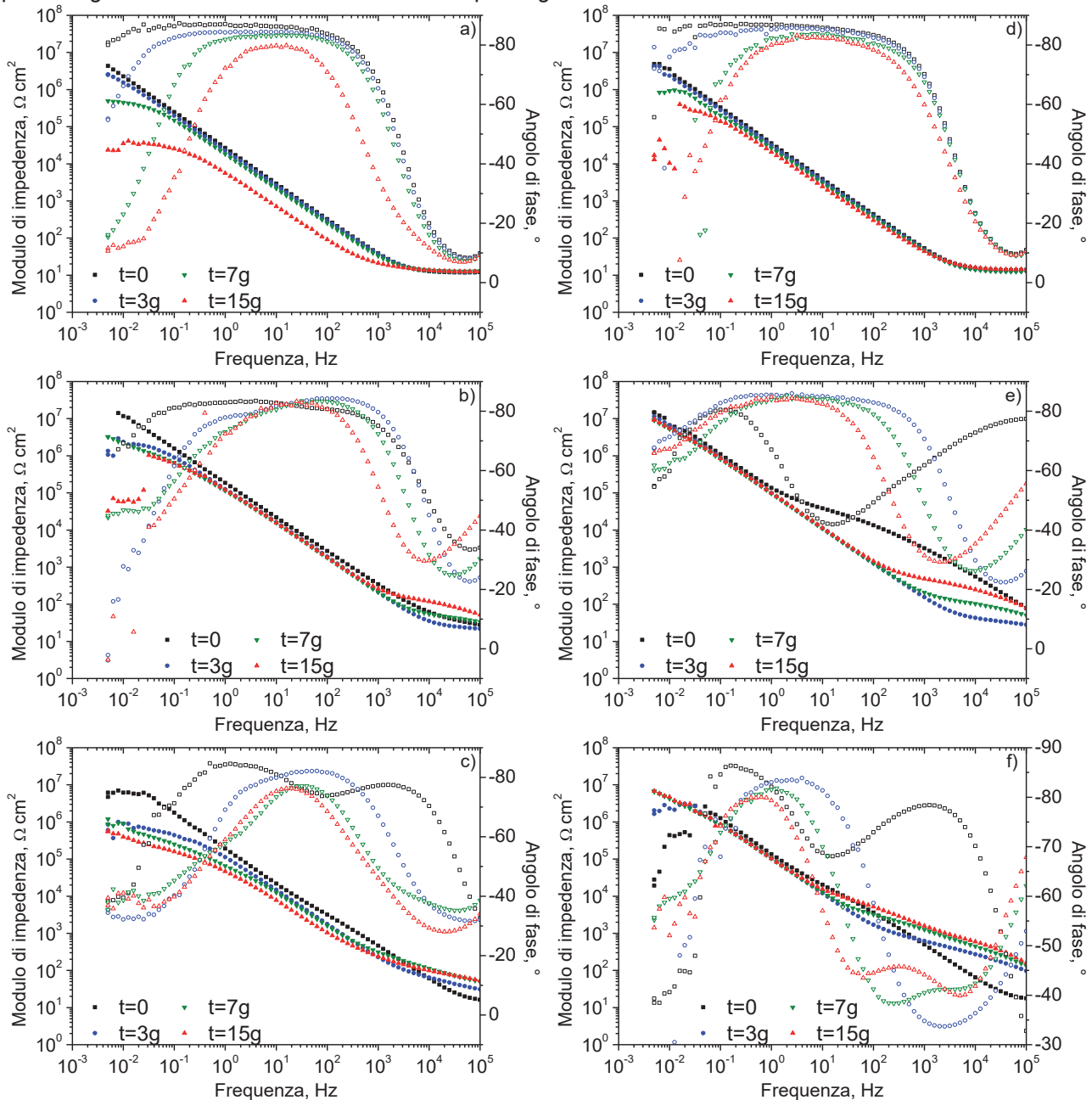


Fig. 1 – Comportamento alla corrosione degli anodizzati in TSA e sigillati in a) cromato, b) acqua bollente, c) cerio. Comportamento degli anodizzati in TSA modificato e sigillati in d) cromato, e) acqua bollente, f) cerio. Gli spettri di impedenza sono stati acquisiti durante 15g di esposizione in 3.5%NaCl. – *Corrosion behaviour of anodic oxides generated by TSA and sealed in a) chromate, b) hot water, c) cerium. Corrosion behaviour of anodic oxides generated by modified TSA and sealed in d) chromate, e) hot water, f) cerium. EIS spectra were acquired during 15 days of exposure in 3.5%NaCl.*

I campioni anodizzati in TSA e sigillati in cromo (Fig.1a) hanno mostrato una diminuzione dell'impedenza dopo

7g; inoltre la capacità è aumentata notevolmente tra 7g e 15g. Tale comportamento non è stato così evidente per i provini anodizzati in TSA modificato (Fig. 1d), infatti il modulo di impedenza diminuiva in maniera più moderata e non c'erano variazioni in termini di capacità durante l'immersione per 15g. Nelle Figure 1b ed 1e sono riportati i comportamenti a corrosione dei provini sigillati in acqua bollente. Si nota un comportamento significativamente differente per i diversi cicli. Entrambi i trattamenti hanno mantenuto alti valori di impedenza ma i provini anodizzati in TSA (Fig. 1b) hanno mostrato una diminuzione del modulo di impedenza all'aumentare del tempo di immersione. Tale diminuzione non è stata riscontrata per i provini anodizzati in TSA modificato (Fig. 1e). Il comportamento a corrosione dei campioni anodizzati in TSA e sigillati in soluzione di cerio è riportato in Fig. 1c. I campioni hanno mostrato una progressiva diminuzione del modulo di impedenza e un aumento di capacità durante il tempo di immersione. Questo comportamento non è stato osservato per i provini anodizzati in TSA modificato (Fig. 1f). Considerando il processo TSA modificato, la resistenza alla corrosione dei sigillati in acqua bollente ed in cerio era maggiore rispetto a quella dei film generati in TSA e successivamente sigillati nelle stesse soluzioni. Al contrario, le prestazioni della sigillatura al cromato erano simili o leggermente peggiori. Queste osservazioni possono essere spiegate considerando che la sigillatura al cromato è molto aggressiva per gli ossidi anodici pre-esistenti e la prestazione anticorrosiva nasce dall'inibizione fornita dagli ioni cromo residui, piuttosto che da un miglioramento dell'effetto barriera; pertanto la geometria dello scheletro poroso iniziale non è particolarmente importante nel determinare le prestazioni anticorrosive dopo la sigillatura. Al contrario, per la sigillatura in acqua bollente e cerio, la geometria dell'ossido anodico pre-esistente è molto più importante. Infatti, per la sigillatura in acqua bollente e cerio, il miglioramento della resistenza alla corrosione è dovuto principalmente agli effetti barriera associati alla precipitazione dei prodotti idratati e chiusura dei pori. Pertanto, se la geometria dei pori è più fine, è più facile che sia riempita omogeneamente dai prodotti di idratazione. Argomentazioni analoghe valgono per la sigillatura al cerio, dove l'idratazione dello scheletro poroso è meno importante, ma una precipitazione significativa dei prodotti del cerio avviene all'interno e al di sopra dei pori.

CONCLUSIONI

L'evidenza sperimentale presentata in questo lavoro indica che l'uso combinato del ciclo di anodizzazione modificato TSA, insieme alla sigillatura a base di cerio, produce un film con prestazioni anticorrosive equivalenti o addirittura superiori a quello del ciclo tradizionale TSA sigillato con cromato. Ciò è dovuto all'effetto combinato della morfologia fine dei pori che migliora le proprietà barriera e facilita la sigillatura, combinata con l'inibizione fornita da ioni cerio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. DATTOLO, C. ROMANO, S. TAMIRO, Anodizing process, with low environmental impact, for a workpiece of aluminium or aluminium alloys, European Patent EP1233084, 2002.
- [2] M. CURIONI, P. SKELDON, J. FERGUSON, G. E. THOMPSON, Reducing the energy cost of protective anodizing, *J. Appl. Electrochem.*, 41 (2011).
- [3] M. CURIONI, P. SKELDON, G. E. THOMPSON, J. FERGUSON, Graded anodic films for corrosion protection of aerospace alloys: Anodizing procedure and corrosion behavior, *ECS Transactions*, 13 (2008).
- [4] F. MANSFELD, C. CHEN, C. B. BRESLIN, D. DULL, Sealing of anodized aluminum alloys with rare earth metal salt solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998).
- [5] G. BOISIER, N. PEBERE, C. DRUEZ, M. VILLATTE, S. SUEL, FESEM and EIS study of sealed AA2024 T3 anodized in sulfuric acid electrolytes: Influence of tartaric acid, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008).
- [6] L. HAO, B. R. CHENG, Sealing processes of anodic coatings—Past, present, and future, *Met. Finish.*, 98 (2000).
- [7] V. LÓPEZ, M. J. BARTOLOM, E. ESCUDERO, E. OTERO, J. A. GONZÁLEZ, Comparison by SEM, TEM, and EIS of hydrothermally sealed and cold sealed aluminum anodic oxides, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006).
- [8] I. V. GORDOVSKAYA, T. HASHIMOTO, J. WALTON, M. CURIONI, G. E. THOMPSON, P. SKELDON, Development of cerium-rich layers on anodic films formed on pure aluminium and AA7075 T6 alloy, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014).
- [9] A. CARANGELO, M. CURIONI, A. ACQUESTA, T. MONETTA, F. BELLUCCI, Application of EIS to in-situ characterization of hydrothermal sealing of anodized aluminum alloys: comparison between hexavalent chromium-based sealing, hot water sealing and cerium-based sealing, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016).
- [10] A. CARANGELO, M. CURIONI, A. ACQUESTA, T. MONETTA, F. BELLUCCI, Cerium-based sealing of anodic films on AA2024T3: Effect of pore morphology on anticorrosion performance, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016).