

Studio del processo di anodizzazione per la protezione dalla corrosione di schiume metalliche

S. Rossi, M. Fedel, F. Deflorian, M. Bizzotto

Le schiume di alluminio a celle-chiuse suscitano molto interesse grazie alla loro bassa densità abbinata alle proprietà tipiche del metallo base che le rendono adatte a numerose applicazioni, dall'assorbimento acustico e di energia, alla resistenza alla fiamma fino ad applicazioni strutturali, se impiegate in strutture a sandwich. Il metodo di produzione, che più di altri permette di contenere i costi, porta però ad ottenere una morfologia superficiale complessa, la quale costituisce un punto debole per la resistenza a corrosione. Per migliorare il comportamento a corrosione le schiume di alluminio sono state sottoposte a due diversi trattamenti di anodizzazione, con potenziale costante e con corrente pulsata. Lo spessore e le difettosità dello strato di ossido ottenuto sono state valutate mediante osservazione al microscopio ottico ed al SEM. La protezione dalla corrosione invece mediante prove di corrosione accelerata. Particolare attenzione è stata posta all'influenza della microstruttura sulla crescita dell'ossido anodico.

PAROLE CHIAVE: SCHIUMA DI ALLUMINIO – AA 1070 – ANODIZZAZIONE – NEBBIA SALINO-ACETICA

INTRODUZIONE

Le schiume metalliche sono un materiale innovativo che, unendo buone proprietà meccaniche e fisiche ad una densità molto contenuta, sta assumendo sempre più importanza nel mondo industriale. In particolare le schiume di alluminio risultano particolarmente interessanti in virtù della bassa temperatura di fusione del metallo base che ne semplifica la produzione, per la sua bassa densità, e per la riciclabilità. Questi materiali trovano impiego in applicazioni in cui il risparmio in peso e la capacità di assorbire impatti sono fondamentali come nell'industria dei trasporti (1). Se abbinata a pannelli metallici per ottenere strutture a sandwich possono essere utilizzate anche per impieghi strutturali (2). Altre applicazioni si basano invece sulle ottime proprietà di assorbimento acustico e di infiammabilità (1). Negli ultimi decenni sono stati condotti numerosi studi aventi come oggetto le schiume metalliche, ma il comportamento a corrosione non è stato ancora studiato in modo approfondito ed è proprio in questo ambito che il presente studio vuole inserirsi. Esistono più metodi produttivi per ottenere le schiume metalliche ma grazie alla relativa semplicità, per i costi contenuti e per la produzione in larga scala, il metodo Alporas® risulta uno dei più utilizzati e versatili (1,3). Con questo metodo produttivo si ottengono dei grandi blocchi di schiuma di circa 2050 x 650 x 450 mm caratterizzata da una porosità chiusa (1). Ai fini dell'utilizzo finale il blocco di schiuma viene tagliato in pannelli. Questa operazione causa l'apertura della porosità chiusa e l'ottenimento di una morfologia superficiale molto complessa, che può rappresentare un punto di debolezza per la resistenza a corrosione a causa del possibile ristagno di soluzioni aggressive e di formazione di siti ad aerazione differen-

ziata. Risulta quindi di fondamentale importanza proteggere la superficie dai fenomeni corrosivi al fine di aumentare la durabilità ed ampliare i possibili campi di utilizzo del componente. Sono stati studiati vari metodi per migliorare il comportamento a corrosione delle schiume metalliche: la deposizione di rivestimenti organici, la realizzazione di rivestimenti in smalto porcellanato, la deposizione chimica di rivestimenti metallici, trattamenti di ossidazione al plasma e trattamenti d'anodizzazione tradizionale ne sono un esempio (3-5). Visto che la schiuma prodotta con questo metodo presenta un costo di produzione contenuto, risulta necessario che il metodo di protezione sia economico e di semplice applicazione nel contesto industriale. Inoltre risultano molto interessanti tecnologie che mantengano inalterate le caratteristiche quali l'infiammabilità e l'aspetto superficiale tipiche della schiuma utilizzata. Questa serie di requisiti ha indirizzato la scelta sul processo di anodizzazione il quale è il trattamento maggiormente utilizzato sull'alluminio e

**S. Rossi, M. Fedel,
F. Deflorian, M. Bizzotto**

Dip. Ingegneria Industriale, Università di Trento, Italy

le sue leghe. Una delle sfide da superare per una buona riuscita del trattamento di anodizzazione sulle schiume metalliche è la presenza di seconde fasi nel substrato, necessarie per processo di produzione (6,7). Numerosi studi mostrano infatti la sensibilità di questo trattamento alla presenza di intermetallici (8). Sono state eseguite due diverse tipologie di anodizzazione, tradizionale e con corrente pulsata, per indagare la diversa modalità di crescita dell'ossido anodico (9). Per entrambe si è fatta un'ulteriore distinzione eseguendo o meno il trattamento di sigillatura, al fine di determinarne l'effetto sulla protezione dalla corrosione.

METODI SPERIMENTALI

La schiuma prodotta da Foamtech (Seoul, Corea del Sud) è costituita da lega di alluminio AA1070 con piccole percentuali di silicio e ferro. Durante il processo produttivo il metallo fuso viene portato ad una temperatura di $680 \div 720^\circ\text{C}$ e vengono aggiunte piccole quantità di calcio con lo scopo di aumentare la viscosità del fuso e di idruro di Titanio (TiH_2), che decomponendosi genera le bolle di gas (1). Dai pannelli di schiuma sono stati ricavati i campioni di dimensioni $90 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$. Per l'osservazione della struttura macroscopica della schiuma (Fig. 1), il calcolo della porosità planare, e la stima dell'area superficiale è stato utilizzato un microscopio stereoscopico Nikon SMZ25.

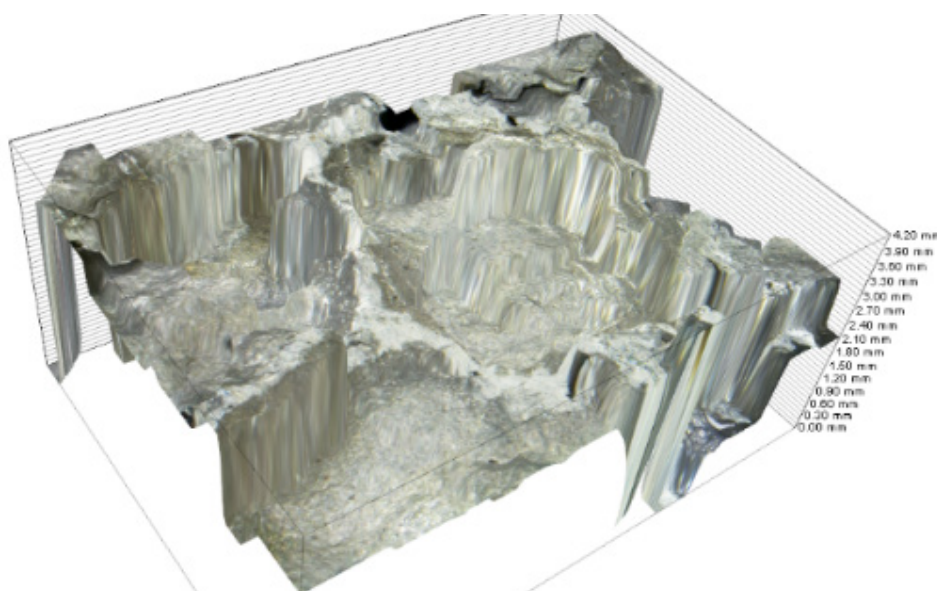


Fig. 1 – Immagine 3D della superficie della schiuma / 3D image of the foam sample

Prima di sottoporre i campioni al trattamento di anodizzazione, la loro superficie è stata sottoposta ad un trattamento di sgrassaggio mediante immersione in acetone per 10 minuti con agitazione in ultrasuoni. Successivamente è stato eseguito il decapaggio mediante immersione in soluzione acquosa di NaOH 15wt% per 20 secondi seguito da immersione in soluzione acquosa di HNO_3 10v/v% per 90 secondi. Dopo ogni singolo passaggio i campioni sono stati sottoposti a risciacquo in acqua demineralizzata. L'anodizzazione è stata condotta in una soluzione acquosa di acido solforico 15wt% mantenuta a 20°C mediante ricircolo di acqua ed utilizzando un catodo di acciaio inox. È stata valutata l'efficacia di due processi differenti di anodizzazione, il primo a potenziale costante (campioni SC) ed il secondo a corrente pulsata (campioni SP). I parametri utilizzati sono stati scelti in modo tale da ottenere uno strato

di ossido protettivo di spessore comparabile. Per i campioni SC si è imposto un potenziale di 12 V per una durata di 55 minuti. Per i campioni SP è stata imposta una corrente di $0,04 \text{ A/cm}^2$ per 60 secondi e una corrente di $0,01 \text{ A/cm}^2$ per 15 secondi per un tempo totale di 18 minuti. Al termine del trattamento di anodizzazione i campioni sono stati asciugati in una stufa a 50°C per 24 ore. Il procedimento di sigillatura è stato eseguito su alcuni campioni immergendo i campioni anodizzati in acqua demineralizzata a 100°C per una durata di 30 minuti (campioni SCS e SPS).

Utilizzando gli stessi parametri e procedimenti sono state anodizzati inoltre dei campioni aventi geometria piana (lamine) al fine di poter eseguire un confronto. Le tipologie dei campioni sono esposte in Tab. 1.

Tab. 1 – Panoramica dei campioni anodizzati (S sta per Schiuma, L sta per Lamina) / Overview of the anodized samples (S indicates foam, L indicates sheet)

Anodizzazione a potenziale costante				Anodizzazione in corrente pulsata			
Non sigillati		Sigillati		Non sigillati		Sigillati	
SC	LC	SCS	LCS	SP	LP	SPS	LPS

I campioni anodizzati sono stati tagliati ed inglobati in resina epossidica e successivamente lappati (carte abrasive 800,1200,4000) e lucidati (pasta diamantata 1 μ m con etanolo come lubrificante). L'osservazione mediante microscopio ottico ZEISS AXIOPHOT e SEM JEOL IT 300 ha permesso di valutare la presenza, lo spessore e la qualità dello strato di ossido ottenuto con anodizzazione. Dal momento che durante la lucidatura alcune celle chiuse venivano aperte, si è scelto di inglobare i campioni utilizzando una resina additivata con un liquido penetrante rosso in modo da distinguere le celle che sono state aperte dopo anodizzazione, durante la preparazione dei campioni, da quelle che lo erano già prima del trattamento di anodizzazione.

Il microscopio elettronico è stato utilizzato anche per ottenere informazioni riguardo alla microstruttura della schiuma. Con l'ausilio della sonda EDS è stato possibile eseguire delle analisi puntuali per individuare le seconde fasi presenti nella matrice di alluminio e la loro composizione chimica.

La valutazione del comportamento a corrosione dei diversi campioni è stata eseguita mediante esposizione in camera a nebbia salino-acetica secondo la normativa ASTM G85 (5wt% NaCl, pH 3.1 e temperatura di 35°C) (10), poiché si tratta della più diffusa prova accelerata per valutare il comportamento a corrosione per campioni con applicazioni industriali. Pensando a possibili utilizzi come per esempio nelle infrastrutture nei trasporti la presenza di cloruri può essere presente in strutture in vicinanza al mare oppure per l'atmosfera prodotta dall'uso di sale antigelo. Si è deciso di utilizzare la prova in pH acido, come

spesso in letteratura viene riportato, per evitare la passivazione dell'alluminio.

RISULTATI E DISCUSSIONI

Caratterizzazione schiuma

Dopo aver pesato e calcolato il volume di 15 campioni, ricavati da zone diverse del pannello di schiuma, è stato possibile calcolare la densità dei singoli campioni di schiuma. Il valore medio ottenuto è di 0,36 g/cm³ (\approx 1/10 di quella dell'alluminio). Il pannello di schiuma si può ritenere omogeneo visto il basso valore di deviazione standard, pari a 0,038 g/cm³. L'utilizzo del software d'immagine NIS Elements 4.20 ha consentito di acquisire l'immagine 3D di figura 1, la quale è rappresentativa dell'irregolarità della superficie della schiuma. Questa morfologia rende il trattamento di anodizzazione di difficile realizzazione a causa della presenza di spigoli vivi che potrebbero modificare il campo elettrico oppure perché la soluzione potrebbe non raggiungere tutte le cavità presenti. Utilizzando il microscopio stereoscopico per osservare i campioni di schiuma inglobati e lucidati è stata ottenuta un'immagine binaria (Fig. 2a) nella quale la porzione chiara rappresenta le pareti delle celle. Dall'immagine binaria è stata calcolata la densità planare definita come il rapporto tra l'area delle pareti di cella e l'area della sezione (sezione rettangolare evidenziata in blu in Fig. 2a). Il valore medio è 79% mentre la deviazione standard di 4,6% indica che la struttura della schiuma è abbastanza omogenea.

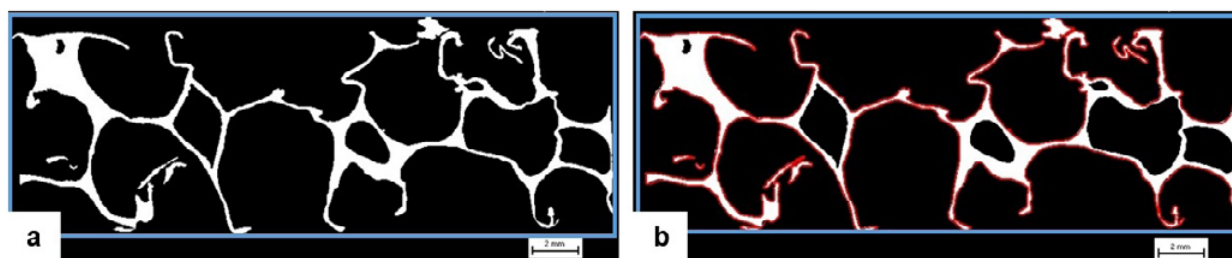


Fig. 2 – Immagine binaria della sezione di schiuma / Binary image of the foam section

Al fine di limitare l'influenza di eventuali non uniformità della schiuma, per entrambe le operazioni sono state osservate 11 sezioni di campioni differenti ricavati da zone differenti del pannello di schiuma e sono state realizzate sia sezioni longitu-

dinali che trasversali. Inoltre, utilizzando l'area binaria è stato possibile stimare l'area superficiale in contatto con la soluzione durante il trattamento di anodizzazione e durante le prove di impedenza elettrochimiche. Per ottenere la stima si è prima

calcolato il rapporto tra il perimetro reale della sezione di schiuma e il perimetro della sezione (rispettivamente evidenziati in rosso ed in blu in Fig. 2b). Il valore di tale rapporto ($2,25 \pm 0,38$) è stato poi moltiplicato per l'area nominale del campione ottenendo la stima della superficie esterna reale. Questa stima pur fornendo un risultato realistico è soggetta ad alcune semplificazioni. Innanzitutto il perimetro dei pori interni non è stato tenuto in considerazione perché dalla sezione non si può sapere quali celle fossero aperte e quali chiuse prima del taglio. In secondo luogo, la sezione del campione non è costante lungo il suo asse longitudinale quindi con il procedimento descritto molte concavità delle celle non vengono tenute in considerazione.

Al fine di poter interpretare al meglio i risultati del trattamento di anodizzazione, la microstruttura della schiuma di alluminio è stata osservata al SEM ed analizzata mediante analisi EDS. Com'è osservabile in Fig. 3, la microstruttura della schiuma è caratterizzata da una matrice di alluminio in cui si possono di-

stinguere quattro fasi principali:

A: Reticolo interdendritico composto principalmente di alluminio, calcio e titanio. Con l'ausilio dei diagrammi di fase Al-Ca e Ti-Al si può affermare che il dominio eutettico sia costituito da Al_4Ca e $TiAl_3$ in accordo con altri studi (6,7).

B: Particella costituita principalmente di titanio ($15 \div 50 \mu m$) probabilmente residuo dell'agente schiumante che potrebbe non aver reagito completamente durante la produzione della schiuma. Questa ipotesi è sostenuta dal fatto che attorno al titanio è sempre presente una zona molto ricca in calcio, il quale aumenta la viscosità del fluido, che potrebbe impedire all'idruro di titanio di reagire completamente.

C: particelle tondeggianti distribuite casualmente ($10 \div 30 \mu m$) costituite di alluminio, calcio e titanio definite come fase ternaria $Al_{22}CaTi_2$ da Amsterdam et al. (7).

D: piccoli precipitati presenti sempre nelle vicinanze del reticolo interdendritico ricchi in ferro (6).

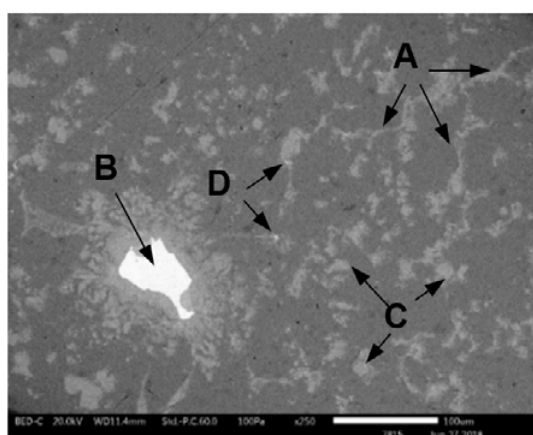


Fig. 3 – Immagine SEM della microstruttura della schiuma di alluminio / SEM image of microstructure of the aluminium foam

La percentuale dei diversi elementi nelle varie zone analizzate sono riportate in tabella 2.

Tab. 2 – Composizione chimica della matrice e dei precipitati individuati nell'analisi microstrutturale / chemical composition of the matrix and of the precipitates individuated with the microstructural analysis

Elementi	Massa normalizzata [%]				
	Matrice	A	B	C	D
alluminio	98,31	89,82	32,04	84,95	84,16
titanio	/	1,55	66,94	9,18	1,09
calcio	0,64	7,57	0,60	4,8	7,05
ferro	0,12	0,15	0,04	0,06	6,69
silicio	0,55	0,5	0,09	0,6	0,77
magnesio	0,39	0,41	0,3	0,41	0,25

Caratterizzazione dello strato di ossido anodico

In questo paragrafo verranno illustrati i risultati dell'osservazione dei campioni lucidati. Lo spessore dello strato di ossido è stato misurato in più punti per ogni singolo campione.

Lo spessore maggiore è stato ottenuto sui campioni anodizzati a potenziale costante (SC, SCS), per i quali il valore medio risulta $8,45 \pm 3 \mu\text{m}$ rispetto ai campioni anodizzati con corrente pulsata (SP, SPS) per i quali il valore medio risulta $6,6 \pm 2,1 \mu\text{m}$. Grazie all'osservazione al microscopio è stato possibile anche valutare la qualità dello strato protettivo ed individuare i difetti presenti. Quest'ultimi sono stati classificati in tre classi:

1. Crescita irregolare dovuta alla morfologia superficiale osservabile in Fig. 4a; sono situati in zone caratterizzate da una superficie altamente rugosa, zone caratterizzate da protuberanze, recessi o raggi di curvatura molto stretti.

2. Crescita irregolare dovuta alla presenza di seconde fasi sulla superficie del substrato come osservabile in Fig. 4b; la crescita dell'ossido anodico infatti è differente sulla matrice rispetto alle seconde fasi ed in particolare, per le seconde fasi di TiAl_3 , la crescita avviene più lentamente e meno uniformemente (8).

3. Mancata formazione dello strato protettivo sulle pareti di celle aperte; le celle aperte vengono distinte da quelle chiuse grazie alla resina da inglobo colorata. Se una cella viene raggiunta dal liquido colorato dovrebbe essere stata raggiunta anche dalla soluzione utilizzata durante l'anodizzazione e dunque lo strato di ossido dovrebbe essere osservabile. Questo difetto è causato probabilmente dalla presenza di bolle di gas intrappolate nel momento dell'immersione del campione o formatesi durante l'anodizzazione.

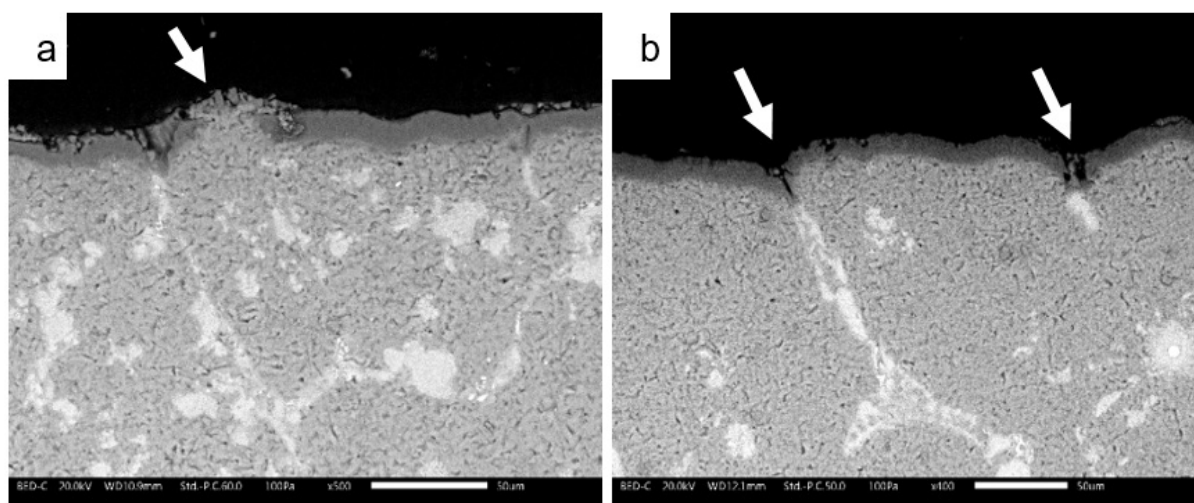


Fig. 4 – Immagini SEM dei difetti individuati nello strato di ossido anodico: protuberanza (a), presenza di seconde fasi (b) / SEM images of defects individuated in the anodic oxide layer: protuberance (a), effects connected to the presence of second phases (b)

Allo stesso modo è stato osservato anche lo strato di ossido ottenuto sui campioni di confronto (lamine). La differenza più evidente è il basso valore di deviazione standard, che indica una grande uniformità dello spessore dello strato di ossido. Nonostante i campioni di confronto siano costituiti da una lega differente (AA1050), e non contengano titanio e calcio, il confronto è utile al fine di capire l'efficacia del trattamento di anodizzazione senza l'influenza della morfologia complessa e delle seconde fasi. Nonostante la geometria e la composizione ottimali per l'esecuzione del trattamento di anodizzazione sono comunque presenti delle cricche nello strato di ossido. Essendo perpendicolari al substrato e con bordi netti, probabilmente sono dovute alla presenza di stress residui e all'elevato spessore dell'ossido protettivo, che per i campioni anodizzati in corrente pulsata presenta un valore medio di $13,5\mu\text{m}$. Con le misurazioni dello spessore e la valutazione della qualità dello

strato di ossido è stato possibile constatare che i campioni di schiuma anodizzati a potenziale costante presentano uno strato di ossido più spesso ed uniforme.

Prova di corrosione accelerata

Al fine di investigare la protezione dalla corrosione offerta dallo strato di ossido anodico i campioni di schiuma anodizzati, sigillati e non sigillati, sono stati esposti in camera a nebbia salino-acetica. Il confronto è stato eseguito sia sui campioni di schiuma non trattati sia sui campioni piani realizzati utilizzando gli stessi parametri. Considerando la comparsa di prodotti di corrosione dell'alluminio (Tab. 3) è stato possibile individuare quale trattamento permetta di ottenere uno strato di ossido protettivo più resistente all'ambiente di prova aggressivo.

Tab. 3 – Comparsa dei prodotti di corrosione / appearance of corrosion products

Campione	Tempo di prova [ore]								
	24	48	72	144	216	312	327	465	528
S non anodizzata		X							
SC							X		
SCS									X
SP						X			
SPS					X				

I campioni anodizzati mostrano un comportamento decisamente migliore rispetto ai campioni non trattati, i quali mostrano evidenti prodotti di corrosione già a 48 ore. I campioni anodizzati in corrente pulsata (SP, SPS) mostrano una resistenza inferiore a quelli anodizzati a potenziale costante (SC, SCS). In particolare sui campioni SP ed SPS i prodotti di corrosione compaiono già dopo 216-312 ore.

Il trattamento di sigillatura risulta efficace sui campioni anodizzati a potenziale costante mentre non apporta nessun miglioramento per i campioni anodizzati in corrente pulsata. Questo comportamento probabilmente è dovuto alla maggiore presenza di difetti nello strato di ossido dei campioni SP ed SPS i quali riducono l'efficacia del trattamento di sigillatura.

Osservando i campioni di confronto a geometria piana si può apprezzare l'assenza di accumuli di prodotti di corrosione anche dopo 528 ore di esposizione all'ambiente aggressivo. Questo comportamento è indicativo dell'influenza negativa della morfologia superficiale sul trattamento di anodizzazione.

Al termine della prova, dopo aver rimosso la maggior parte dei prodotti di corrosione mediante immersione in soluzione acquosa di acido citrico, i campioni sono stati osservati per individuare il punto di origine dell'attacco corrosivo. In Fig. 5 è riportato un esempio. I prodotti di corrosione risultano in corrispondenza di un poro aperto che ha favorito la formazione di una difettosità dello strato di anodizzazione.

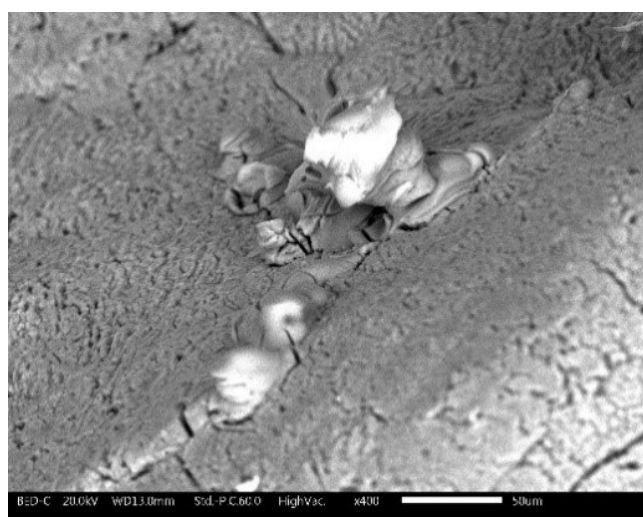


Fig. 5 – Prodotti di corrosione sulla superficie del campione dopo esposizione a nebbia salino-acetica / Corrosion products on the sample surface after acetic salt spray exposure

Conclusioni

Dalle osservazioni al microscopio si è visto come la struttura superficiale della schiuma, molto complessa caratterizzata da recessi, protuberanze e celle difficilmente raggiungibili, e la sua microstruttura, ricca di seconde fasi, abbiano avuto una notevole influenza sulla crescita dell'ossido anodico.

I campioni anodizzati a potenziale costante presentano lo strato protettivo più spesso ed uniforme. I risultati dell'osservazione al microscopio sono stati confermati dalle prove di corrosione. La presenza di difetti presenti nello strato di ossido influenza il comportamento a corrosione. Ad esempio, per i campioni SP,

aventi uno strato di ossido meno uniforme, il trattamento di sigillatura non è risultato efficace ed i campioni SP ed SPS hanno mostrato segni evidenti di corrosione già a 216-312 ore di esposizione.

In conclusione si può affermare che data la notevole presenza di difetti nello strato protettivo dovuti sia alla struttura stessa della schiuma sia alla sua composizione chimica, il trattamento di anodizzazione incrementa solo leggermente la resistenza a corrosione del substrato. Per questa ragione i risultati ottenuti si possono ritenere adatti solamente per un utilizzo in un ambiente caratterizzato da un'aggressività medio-bassa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ashby MF, Evans AG, Fleck NA, Gibson LJ, Hutchinson JW, Wadley HNG. *Metal Foams: A Design Guide*. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann; 2000.
- [2] Seeliger HW. Aluminium Foam Sandwich (AFS) Ready for Market Introduction. *Adv Eng Mater*. 2004; 6(6): 448-451.
- [3] Rossi S, Calovi M, Fedel M. Corrosion protection of aluminum foams by cataphoretic deposition of organic coatings. *Prog Org Coat* 2017; 109: 144-151.
- [4] Rossi S, Bergamo L, Fontanari V. Fire resistance and mechanical properties of enamelled aluminium foam. *Mater Des*. 2017; 132: 129-137.
- [5] Stergioudi F, Vogiatzis K, Gkrekos K, Michailidis N, Skolianos SM. Electrochemical corrosion evaluation of pure, carbon-coated and anodized Al foams. *Corros Sci*. 2015; 91: 151-159.
- [6] Markaki AE, Clyne TW. The effect of cell wall microstructure on the deformation and fracture of aluminium-based foams. *Acta Mater*. 2001; 49: 1677-1686.
- [7] Amsterdam E, De Hosson JThM, Onck PR. Failure mechanisms of closed-cell aluminium foam under monotonic and cyclic loading. *Acta Mater*. 2006; 54: 4465-4472.
- [8] Saenz de Miera M, Curioni M, Skeldon P, Thompson GE. The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. *Corros Sci*. 2010; 52: 2489-2497.
- [9] Yerokhin A, Khan RHU. *Anodising of light alloys in Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*. Oxford: Woodhead Publishing Limited; 2010.
- [10] ASTM G85-02, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002, www.astm.org

Anodizing treatment to improve the corrosion behavior of metallic foam

Closed-cell aluminium foams stimulate great interest due to their low density combined with typical properties of the base metal that make them suitable for many applications, from sound and energy absorption, to flame resistance and structural applications, if used in a sandwich structure. The most cost efficient production method produces a highly complex surface morphology that could be a weakness point in terms of corrosion resistance. To enhance the corrosion behaviour, the foams have been anodized in two different ways, at a constant potential and imposed a pulsed current. The thickness and the defectiveness of the oxide layer have been evaluated via optical and electronic microscope observation. The corrosion protection on the other side has been assessed by accelerated corrosion tests. Particular attention has been paid on the influence of foam microstructure on the anodic oxide growth.

KEYWORDS: ALUMINIUM FOAM – AA 1070 – ANODIZING – ACETIC SALT SPRAY