

Anodizzazione e processi post-anodizzazione per l'aumento della resistenza alla corrosione di leghe dell'Alluminio

A. Zaffora, F. Di Franco, M. Santamaria

In questo lavoro è stata studiata la dipendenza della resistenza alla corrosione di leghe dell'alluminio AA 2024-T3 dai trattamenti di sigillatura (sealing) condotti dopo l'anodizzazione delle leghe. I campioni di lega AA 2024-T3 sono stati anodizzati a 14 V in un bagno contenente acido solforico e acido tartarico. I campioni anodizzati sono stati poi sottoposti a sealing con quattro trattamenti diversi: acqua bollente stagnante, vapore, acqua bollente con sali e acqua bollente in agitazione. La resistenza alla corrosione dei campioni è stata valutata in una soluzione simulante l'acqua di mare tramite Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica. I campioni sigillati in acqua bollente stagnante hanno mostrato la più alta resistenza alla corrosione.

PAROLE CHIAVE: LEGHE DELL'ALLUMINIO, SIGILLATURA, SPETTROSCOPIA D'IMPEDENZA ELETTROCHIMICA, TSA

INTRODUZIONE

Le leghe dell'Alluminio sono impiegate in tantissime applicazioni ingegneristiche, architettoniche e sono tipicamente utilizzate nell'industria aerospaziale, automobilistica e navale per il loro basso peso specifico, alta resistenza specifica, buona conducibilità e basso costo. Tali leghe però soffrono di una bassa resistenza alla corrosione in presenza di ambienti contenenti ioni cloruro per cui si effettuano dei trattamenti superficiali per aumentare le loro performance. Tra questi trattamenti, l'anodizzazione (o *anodizing*) è un processo largamente utilizzato per accrescere un ossido poroso sulla superficie del substrato metallico tale da proteggere la lega dall'ambiente. Per il processo di anodizzazione vengono utilizzati diversi bagni, tra cui bagni a base di acido solforico, acido ossalico e, nel caso di leghe AA 2024 per l'industria aeronautica, a base di acido cromatico. In quest'ultimo caso però l'alta tossicità del Cr(VI) ha imposto pesanti restrizioni al suo utilizzo in applicazioni industriali. Recentemente, si è quindi pensato di sostituire il bagno a base di acido cromatico con un bagno a base di acido solforico con l'aggiunta di acido tartarico, chiamato TSA (tartaric-sulfuric acid) (1).

La resistenza alla corrosione dell'ossido prodotto trami-

A. Zaffora, F. Di Franco, M. Santamaria

Laboratorio di Elettrochimica Applicata,
Università degli Studi di Palermo, Dipartimento di Ingegneria
Palermo

te anodizzazione può essere ulteriormente aumentata con processi post-anodizzazione come, ad esempio, la sigillatura o *sealing* che può essere condotta in diversi elettroliti ad alta temperatura, portando ad una parziale idratazione dell'ossido di alluminio chiudendo (parzialmente o del tutto) i pori dell'ossido (2-4). I parametri del processo (come temperatura, composizione del bagno e fluidodinamica) influenzano significativamente le proprietà del rivestimento. In questo lavoro è stato studiato l'effetto di diversi processi post-anodizzazione su leghe dell'alluminio che mirano ad aumentare la loro resistenza alla corrosione. L'anodizzazione è stata condotta potenziostaticamente in soluzione TSA per leghe AA2024-T3. Il *sealing* degli ossidi porosi è stato condotto con vapore o in acqua deionizzata ad alta tempe-

ratura con e senza l'aggiunta di sali. La scelta di studiare il processo di *sealing* in presenza di sali è dovuta al fatto che in letteratura, per studiare in-situ tramite EIS il processo di *sealing* su campioni di lega anodizzata, si aggiunge solfato per aumentare la conducibilità della soluzione stessa e quindi migliorare l'affidabilità della prova. Il nostro intento era quindi capire se e come la presenza di sali avesse un effetto sul processo di sigillatura. La resistenza alla corrosione delle leghe trattate e non, è stata investigata in soluzione acquosa 0.25 M Na_2HPO_4 prima e dopo l'immersione dei campioni in soluzione simulante l'acqua di mare (soluzione acquosa 3.5% in peso in NaCl) tramite Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica (EIS).

MATERIALI E METODI

Sono stati utilizzati campioni di lega AA 2024-T3 (0.1 wt.% Cr, 3.8-4.9 wt.% Cu, max 0.5 wt.% Fe, 1.2-1.8 wt.% Mg, 0.3-0.9 wt.% Mn, max 0.5 wt.% Si, max 0.15 wt.% Ti, max 0.25 wt.% Zn, Al balance). I campioni sono stati sottoposti a pulitura meccanica ed a *degreasing* in acetone. Il trattamento successivo consiste in un trattamento di pulizia chimica in due step. Il primo step consisteva nel processo di *etching*, cioè immersione in soluzione acquosa di NaOH 10 wt.% a 60 °C per 30 secondi. Il secondo step consisteva nel processo di *desmutting*, cioè immersione in soluzione in una soluzione acquosa di HNO_3 al 30% in volume per 15 secondi a temperatura ambiente.

Segue il processo di anodizzazione per cui si è utilizzata una soluzione acquosa acida (TSA) contenente acido solforico (0.46 M H_2SO_4) e acido tartarico (80 g L^{-1} $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), condotto potenziostaticamente ad una tensione di cella costante di 14 V a 37°C per 20 minuti agitando moderatamente la soluzione, con configurazione a due elettrodi. Dopo il processo di anodizzazione i provini sono stati sottoposti a quattro differenti trattamenti di *sealing* per 30 minuti: i) immersione in acqua deionizzata stagnante a 96°C, ii) immersione in acqua

deionizzata con agitazione intensa a 96°C, iii) trattamento con vapore derivante da acqua deionizzata portata a 100°C e iv) immersione in soluzione acquosa 7mM di $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ e 7mM di $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a 96°C.

Per studiare le performance dei coating prodotti è stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica. In dettaglio sono state effettuate misure di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) al fine di valutare la resistenza alla corrosione dei coating. Tutte le prove sono state effettuate all'interno di una soluzione 0.25 M in Na_2HPO_4 prima e dopo l'immersione per 110 h in una soluzione simulante l'acqua di mare (3.5 % in peso in NaCl). Gli spettri d'impedenza sono stati registrati in un range di frequenze compreso tra 100 kHz e 100 mHz, con un segnale di potenziale in alternata di ampiezza 10 mV, al potenziale di 0 V rispetto all'elettrodo di riferimento. La cella elettrochimica utilizzata per la caratterizzazione prevedeva una configurazione a tre elettrodi in cui il contro-elettrodo era costituito da una retina di platino e come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo Hg/HgO (0.098 V vs. Standard Hydrogen Electrode).

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'anodizzazione in soluzione TSA consente la formazione di un ossido di alluminio formato da uno strato barriera interno (a contatto con il substrato metallico) ed uno strato poroso esterno. La tensione di anodizzazione scelta consente la formazione di uno strato poroso con pori più fini rispetto alla classica anodizzazione condotta a più alte tensioni di formazione (5-7). In questo contesto, l'operazione di *sealing* può essere più efficace e quindi può aumentare

considerevolmente la resistenza alla corrosione di leghe dell'alluminio (vedi sotto).

In Fig. 1 è riportato il confronto tra gli spettri di impedenza (nella rappresentazione di Nyquist) acquisiti per due campioni di Al puro (99.99% in peso) e AA 2024-T3 post anodizzazione in TSA.

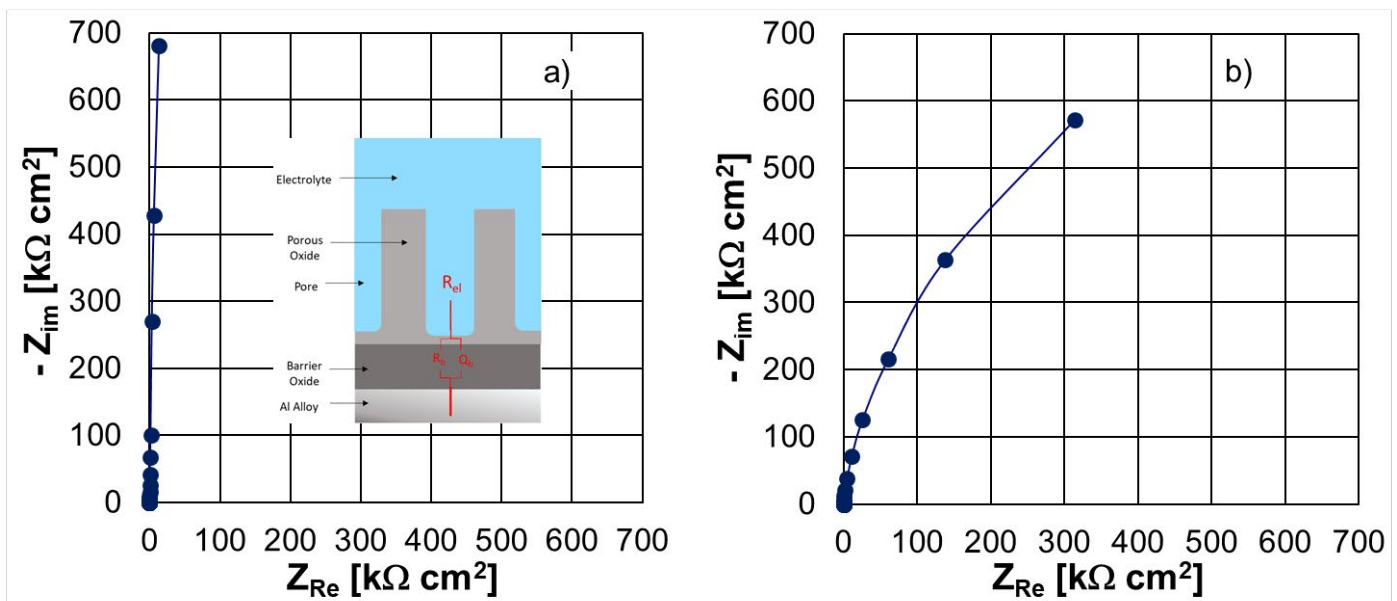


Fig.1 - Spettri EIS nella rappresentazione di Nyquist relativi ai campioni di a) Al puro (99.99 %) e b) AA 2024-T3 post-anodizzazione in TSA registrati in 0.25 M in Na_2HPO_4 a 0 V vs Hg/HgO. Inset: circuito equivalente utilizzato per eseguire il fitting degli spettri EIS / EIS spectra in the Nyquist representation related to a) pure Al (99.99 wt.%) and b) AA 2024-T3 sample after anodizing process in TSA recorded in 0.25 M in Na_2HPO_4 at 0 V vs Hg/HgO. Inset: equivalent electrical circuit used for the fitting procedure of EIS spectra.

Il comportamento elettrochimico dei due sistemi è stato modellato tramite il circuito equivalente elettrico riportato in Fig. 1a) che comprende la resistenza dell'elettrolita, R_{el} in serie con un parallelo RQ relativo al film barriera presente alla base dello strato di ossido poroso. I parametri di fitting degli spettri EIS mostrati in Fig. 1 sono riportati in Tab. 1.

Tab.1 -Parametri di fitting degli spettri EIS riportati in Fig. 1 / Fitting parameters related to EIS spectra shown in Fig. 1

Campione	R_{el} $\Omega \text{ cm}^2$	$R_{barrier}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$Q_{barrier}$ $\text{S s}^\alpha \text{ cm}^{-2}$	α	χ^2
Al	11.4	1.0×10^9	5.8×10^{-7}	0.98	6.9×10^{-3}
AA 2024-T3	9.6	1.6×10^6	1.2×10^{-6}	0.95	2.2×10^{-3}

Come si può notare, la resistenza dello strato barriera è di ordini di grandezza più elevata nel caso del campione di Al puro anodizzato in TSA rispetto alla lega AA 2024-T3. Inoltre, dal valore di $Q_{barrier}$ che può essere assimilato ad una capacità visto l'elevato valore di α , si può dedurre un valore dello spessore dello strato barriera di 14 nm per l'ossido accresciuto su Al, e di 7 nm per l'ossido accresciuto su AA 2024-T3, considerando per entrambi un valore di costante

dielettrica di 9 ($d_{ox} = (\epsilon_0 \epsilon_{ox}) / C_{ox}$, (8)). Dato quindi che l'ossido barriera su AA 2024-T3 risulta essere più sottile e più conduttivo, l'operazione di *sealing* è necessaria per aumentarne la resistenza alla corrosione.

In Fig. 2a è riportato il confronto tra gli spettri di impedenza (nella rappresentazione di Nyquist) acquisiti per i campioni di AA 2024-T3 anodizzati e sottoposti ai vari trattamenti di *sealing*, condotti per 30 minuti.

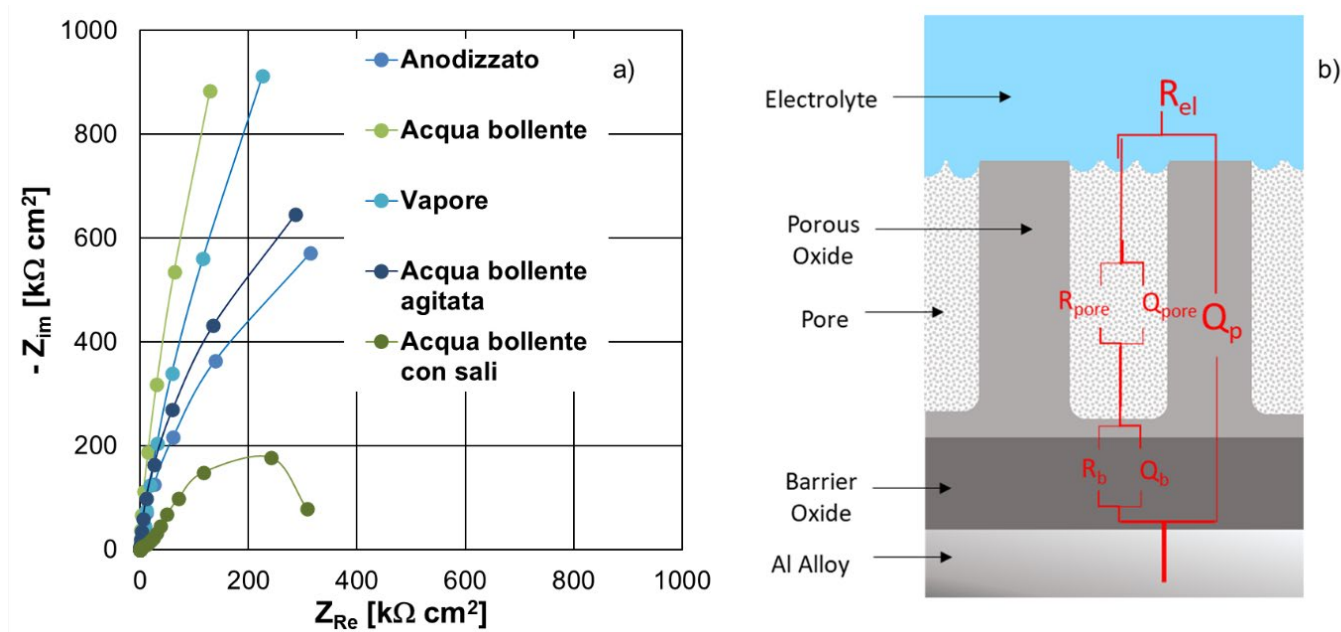


Fig.2 - a) Spettri EIS nella rappresentazione di Nyquist relativi ai campioni di AA 2024-T3, sottoposti ai vari trattamenti di *sealing*, registrati in 0.25 M in Na₂HPO₄ a 0 V vs Hg/HgO. b) Circuito equivalente utilizzato per eseguire il fitting degli spettri EIS / a) EIS spectra in the Nyquist representation related to AA 2024-T3 samples, after sealing treatments, recorded in 0.25 M in Na₂HPO₄ at 0 V vs Hg/HgO. b) Equivalent electrical circuit used for the fitting procedure of EIS spectra.

Qualitativamente si può notare che l'impedenza globale del sistema più elevata è relativa al campione di AA 2024-T3 trattato tramite immersione in acqua bollente stagnante mentre le performance peggiori sono mostrate dal campione trattato tramite immersione in acqua bollente con aggiunta di sali. In particolare, i parametri di fitting degli spettri EIS mostrati in Fig. 2a sono riportati in Tab. 2. Il fitting è stato

eseguito considerando il circuito elettrico equivalente mostrato in Fig. 2b, in cui in serie al parallelo RQ relativo allo strato barriera è stato aggiunto un parallelo RQ relativo al poro post-*sealing*, mentre in parallelo alla serie tra i due RQ è stato posto un elemento a fase costante Q_p relativo alla capacità (non ideale) dello strato di ossido poroso.

Tab.1 -Parametri di fitting degli spettri EIS riportati in Fig. 1 / Fitting parameters related to EIS spectra shown in Fig. 1

Campione	R _{el} Ω cm ²	Q _p S s ^α cm ⁻²	α	R _{pore} Ω cm ²	Q _{pore} S s ^α cm ⁻²	α	R _{barrier} Ω cm ²	Q _{barrier} S s ^α cm ⁻²	α	χ ²
Anodizzato	9.6	/	/	/	/	/	1.6•10 ⁶	1.2•10 ⁻⁶	0.5	2.2•10 ⁻³
Acqua bollente	15.5	/	/	/	/	/	1.4•10 ⁷	1.1•10 ⁻⁶	0.95	6.8•10 ⁻³
Acqua bollente in agitazione	8.8	/	/	/	/	/	2.0•10 ⁶	1.2•10 ⁻⁶	0.96	2.3•10 ⁻³
Acqua bollente con sali	14	2.4•10 ⁻⁷	0.83	1.9•10 ⁴	/	/	4.2•10 ⁵	1.5•10 ⁻⁶	0.81	1.9•10 ⁻²
Vapore	20	1.8•10 ⁻⁷	0.87	7.2•10 ³	6.8•10 ⁻³	0.62	1.4•10 ⁵	1.3•10 ⁻⁵	0.89	1.2•10 ⁻²

I campioni sottoposti ai trattamenti di *sealing* sono stati anche testati tramite immersione per 110 ore in ambiente aggressivo, come può essere una soluzione simulante l'acqua di mare, cioè una soluzione acquosa 3.5% peso in NaCl. In Fig. 3 sono riportati gli spettri di impedenza (nella rappresentazione di Nyquist) acquisiti dopo immersione in NaCl per i campioni di AA 2024-T3 anodizzati e sottoposti ai vari trattamenti di *sealing*.

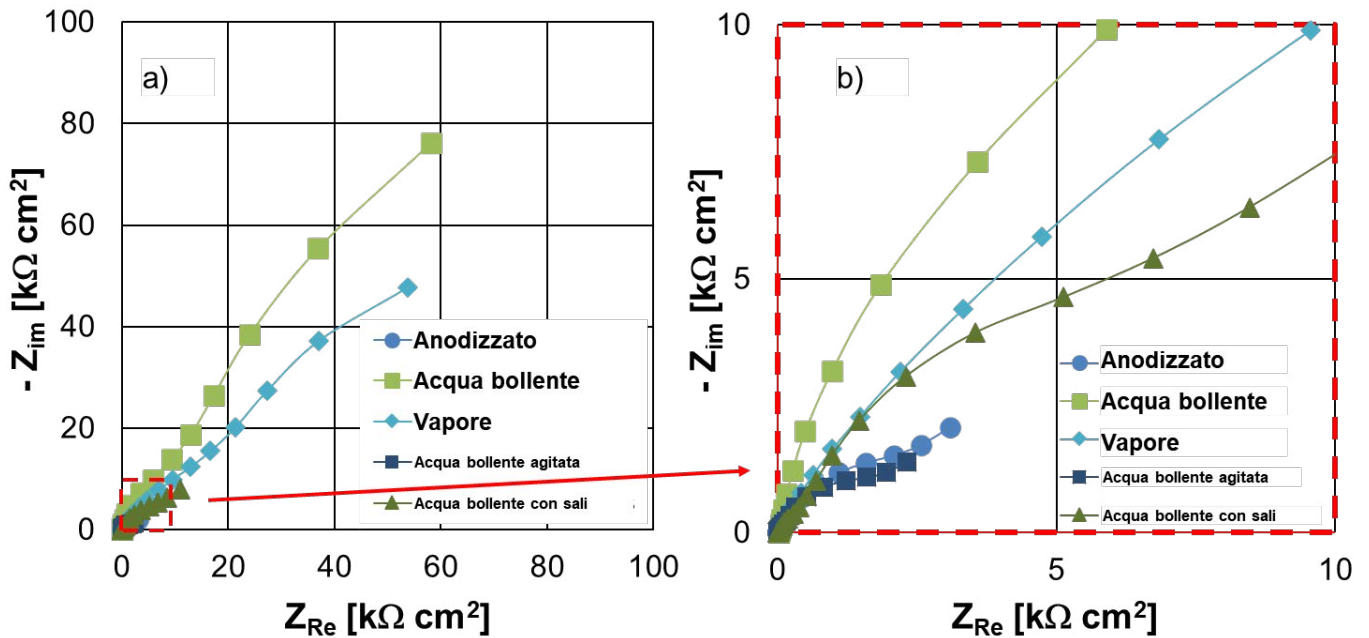


Fig.3 - a) Spettri EIS nella rappresentazione di Nyquist relativi ai campioni di AA 2024-T3, sottoposti ai vari trattamenti di *sealing* e dopo immersione per 110 ore in soluzione acquosa 3.5% peso in NaCl, registrati in 0.25 M in Na_2HPO_4 a 0 V vs Hg/HgO. b) Zoom degli spettri di Fig. 3a a bassi valori di Z_{re} e $-Z_{im}$ / EIS spectra in the Nyquist representation related to AA 2024-T3 samples, after sealing treatments and immersion for 110 hours in aqueous solution 3.5% wt NaCl, recorded in 0.25 M in Na_2HPO_4 at 0 V vs Hg/HgO. b) Zoom of spectra shown in Fig. 3a.

Si può notare come la più alta impedenza globale è stata registrata ancora per il campione trattato con immersione in acqua bollente mentre le peggiori performance in termini di impedenza globale sono mostrate dai campioni post-anodizzazione trattati con acqua bollente in agitazione. I risul-

tati ottenuti tramite spettroscopia ad impedenza elettrochimica sono confermati anche tramite un'ispezione visiva dei campioni post immersione in soluzione simulante l'acqua di mare (vedi Fig. 4).

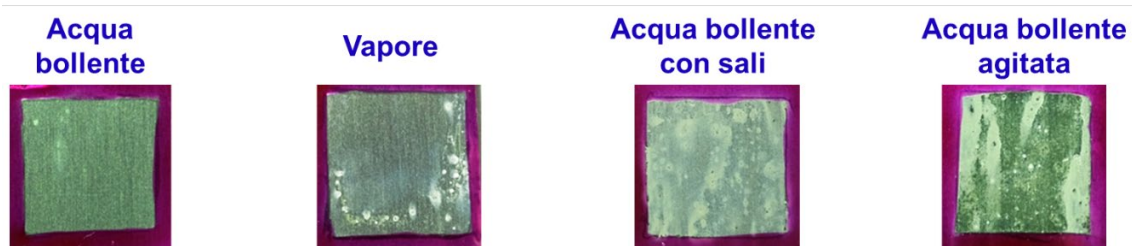


Fig.4 - Immagini dei campioni sottoposti ai vari trattamenti di *sealing* dopo l'immersione per 110 ore in soluzione acquosa 3.5% peso in NaCl / Images of sealed samples after immersion for 110 hours in aqueous solution 3.5% wt NaCl

Infatti, mentre i campioni sottoposti a *sealing* in acqua bollente stagnante non sembrano essere stati intaccati, almeno macroscopicamente, dall'immersione in soluzione contenente ioni cloruro, gli altri campioni risultano invece essere pesantemente corrosi, soprattutto il campione sottoposto a *sealing* in acqua bollente in agitazione. L'efficacia del trattamento di *sealing* in acqua bollente stagnante è sicuramente legata all'idratazione dello strato poroso di ossido di Al che produce una fase cristallina idrata (böhmite, γ -AlO(OH)) che sigilla efficacemente i pori. Al contrario, l'agitazione dell'acqua calda durante l'operazione di *sealing* non favorisce la corretta sigillatura dei pori, probabilmente a causa della dissoluzione della böhmite stessa che si forma durante il processo. La presenza di sali in acqua bollente

durante il *sealing* porta ad un aumento della resistenza alla corrosione rispetto al campione semplicemente anodizzato, dovuta alla precipitazione di solidi all'interno dei pori che sigillano, più o meno efficacemente, i pori dell'ossido. Questo perché probabilmente la precipitazione dei solidi avviene in prossimità della bocca del poro lasciando comunque un vuoto all'interno del poro stesso, in particolare nella porzione a contatto con lo strato barriera sottostante. Il trattamento di *sealing* che più si avvicina come performance a quello condotto con acqua bollente è quello condotto in presenza di vapore che evidentemente conduce ad un'efficace idratazione, e quindi sigillatura, dei pori.

CONCLUSIONI

Diversi trattamenti di *sealing* sono stati testati per aumentare la resistenza a corrosione di campioni di lega AA 2024-T3 anodizzati in soluzione TSA. I campioni sono stati testati mediante misure EIS prima e dopo immersione per 110 ore in soluzione 3.5 % in peso in NaCl. La più alta resistenza alla corrosione è stata raggiunta mediante sigillatura in acqua bollente mentre le peggiori performance sono state mostrate dal campione sigillato con acqua bollente agitata. Il *sealing* condotto con vapore migliora significativamente la resistenza alla corrosione del campione di lega anodizzato mentre la presenza di sali durante il *sealing* in acqua bollente non apporta un miglioramento significativo delle performance dei campioni di AA 2024-T3.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Dattilo A, Romano C, Tamiro S. Anodizing process, with low environmental impact, for a workpiece of aluminium or aluminium alloys, European Patent EP1233084, 2002.
- [2] Carangelo A, Curioni M, Acquesta A., Monetta T., Bellucci F. 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.* 2016; 163 (10): C619-C626.
- [3] Carangelo A, Curioni M, Acquesta A., Monetta T., Bellucci F. Cerium-based sealing of anodic films on AA2024T3: Effect of pore morphology on anticorrosion performance. *J Electrochem Soc.* 2016; 163 (14): C907-C916.
- [4] Ofoegbu SU, Fernandes FAO, Pereira AB. The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance. *Coatings.* 2020; 10: 226.
- [5] Curioni M, Skeldon P, Thompson GE, Ferguson J. Graded Anodic Film Morphologies for Sustainable Exploitation of Aluminium Alloys in Aerospace. *Adv Mater Res.* 2008; 38: 48-55.
- [6] Curioni M, Skeldon P, Ferguson J, Thompson GE. Reducing the energy cost of protective anodizing. *J Appl Electrochem.* 2011; 41: 773-785.
- [7] Elabar D, La Monica GR, Santamaria M, Di Quarto F, Skeldon P, Thompson GE. Anodizing of aluminium and AA 2024-T3 alloy in chromic acid: Effects of sulphate on film growth. *Surf Coatings Technol.* 2017; 309: 480-489.
- [8] Zaffora A, Di Quarto F, Kura C, Sato Y, Aoki Y, Habazaki H, Santamaria M. Electrochemical Oxidation of Hf-Nb Alloys as a Valuable Route to Prepare Mixed Oxides of Tailored Dielectric Properties. *Adv Electron Mater.* 2018; 4: 1800006.

Anodizing and post-anodizing processes to enhance corrosion resistance of Al alloys

In this work the dependence of corrosion resistance of Al alloys AA 2024-T3 on sealing treatments was studied. AA 2024-T3 samples were anodized at 14 V in a bath containing sulfuric and tartaric acids. Anodized samples were sealed with four different treatments: hot water, vapour, hot water with salts and stirred hot water. Electrochemical Impedance Spectroscopy measurements were performed to estimate samples' corrosion resistance in a solution simulating sea water environment. Samples sealed in hot water showed the highest corrosion resistance.

KEYWORDS: AL ALLOYS, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, SEALING, TSA