

# Effetti della presenza di impurezze di Sn nella lega AA8006

P. Rossi, A. Leonelli, C. Sinagra, F. Bravaccino, T. Monetta, A. Acquesta

Lo stagno è raramente usato come elemento di lega nelle leghe di alluminio. Tuttavia, a causa dell'utilizzo di crescenti quantità di scarti da riciclo, è stato riscontrato che, a volte, nella lega può verificarsi contaminazione da stagno. La sua presenza può causare seri problemi di processabilità dei manufatti. E', infatti, noto che i laminati di alluminio sono spesso sottoposti a diversi trattamenti superficiali prima della messa in opera, tra questi i processi di sgrassaggio chimico in ambienti alcalini o acidi che vanno ad eliminare i residui del lubro-refrigerante utilizzato nella laminazione a freddo. Nel presente lavoro, è stato studiato il comportamento elettrochimico della lega AA8006 in presenza di piccole quantità di Sn (20, 50, e 100 p.p.m.), a seguito di trattamenti di pulizia e sgrassaggio chimico. I risultati sperimentali hanno dimostrato che, dopo ricristallizzazione, si determina un effetto di segregazione dell'elemento verso la superficie del materiale che comporta una rilevante variazione della sua risposta elettrochimica.

**PAROLE CHIAVE:** AA8006, TRATTAMENTI SUPERFICIALI, STAGNO, TRATTAMENTI TERMICI.

## INTRODUZIONE

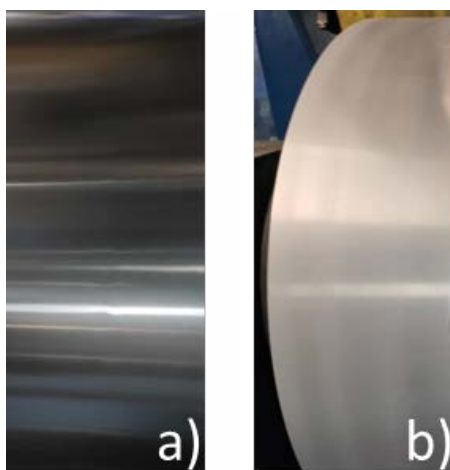
La presenza dello stagno nella lega di alluminio AA8006 sottoposta a trattamento di ricristallizzazione può provocare rilevanti complicazioni nella sua processabilità. Inoltre, riscontri sperimentali hanno evidenziato che se tale tipologia di materiale viene trattato con soluzioni di sgrassaggio alcalino o acido, l'aspetto della sua superficie cambia drasticamente determinando la non commerciabilità del prodotto. In tal caso, infatti, la superficie perde lucentezza (Fig. 1), evento che non accade, a parità di utilizzo di soluzioni aggressive, con altre leghe o per ridotti contenuti di stagno nella stessa lega AA8006. Per spiegare questo fenomeno sono stati preparati lingotti della lega AA8006 contenenti piccole quantità di stagno (20, 50, e 100 p.p.m.) e ne è stato studiato il comportamento elettrochimico prima e dopo trattamenti termici di ricottura e cristallizzazione.

**Paolo Rossi, Antonio Leonelli, Ciro Sinagra,  
Francesco Bravaccino**

Laminazione Sottile SpA – S. Marco Evangelista, Caserta

**Tullio Monetta, Annalisa Acquesta**

Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale – Università degli Studi di Napoli Federico II, Napoli



**Fig.1** - Effetto della contaminazione da stagno nella lega AA8006 da laminazione a freddo dopo ricottura: a) prima e b) dopo sgrassaggio chimico. / Effect of tin contamination in annealed AA8006 cold rolled aluminium alloy: a) before and b) after the chemical degreasing.

## MATERIALI E METODI

I materiali testati sono costituiti da campioni ottenuti con aggiunte di 20, 50 e 100 ppm di stagno alla lega AA8006. Gli acronimi utilizzati sono riportati nella Tab. 1. Il trattamento termico di ricottura è stato eseguito a 350°C per 4 h.

**Tab.1** - Denominazione utilizzata per l'individuazione dei campioni testati. / Nomenclature adopted to individuate the samples.

Denominazione campioni	Descrizione del campione
Sn0ppm	Lega AA8006 trattata termicamente
Sn20ppm	Lega AA8006 contenente 20 ppm di Sn trattata termicamente
Sn50ppm	Lega AA8006 contenente 50 ppm di Sn trattata termicamente
Sn100ppm	Lega AA8006 contenente 100 ppm di Sn trattata termicamente
Sn0ppm no HT	Lega AA8006 non trattata termicamente
Sn20ppm no HT	Lega AA8006 contenente 20 ppm di Sn non trattata termicamente
Sn50ppm no HT	Lega AA8006 contenente 50 ppm di Sn non trattata termicamente
Sn100ppm no HT	Lega AA8006 contenente 100 ppm di Sn non trattata termicamente

**Tab.2** - Analisi chimica dei provini contenenti vari tenori di Sn. / Chemical analysis of tested samples characterized by different tin amount.

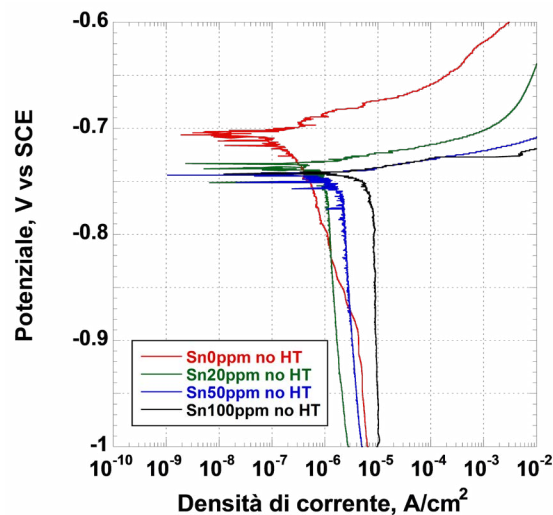
Provino	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Ni	Sn	Zr	AL%
Sn0ppm	0,0859	1,5498	0,0053	0,3879	0,0068	0,0036	0,0217	0,0041	0,0059	0,0004	0,0009	Balance
Sn20ppm	0,0860	1,5466	0,0053	0,3886	0,0064	0,0036	0,0219	0,0042	0,0059	0,0017	0,0009	Balance
Sn50ppm	0,0853	1,4968	0,0052	0,3778	0,0045	0,0036	0,0216	0,0040	0,0057	0,0052	0,0009	Balance
Sn100ppm	0,0876	1,5507	0,0053	0,3910	0,0035	0,0033	0,0215	0,0041	0,0058	0,0102	0,0009	Balance

Dalle analisi elettrochimiche è emerso che i campioni non trattati termicamente hanno esibito un valore del potenziale di corrosione,  $E_{corr}$ , diviso in due fasce (Fig. 2). Alla prima appartiene il solo campione Sn0ppm no HT che presenta un

valore di  $E_{corr}$  pari a -705 mV vs SCE, gli altri, cioè tutti quelli contenenti quantità non trascurabili di Sn, sono compresi in un intervallo che varia tra -750 e -740 mV vs SCE. Questi valori sono in accordo con quelli esibiti dalle leghe di allu-

minio nelle stesse condizioni sperimentali [2]. Ovviamente, a causa della composizione della soluzione di test utilizzata, tutti i campioni presentano un comportamento anodico tipico dei materiali soggetti a pitting. Benché tutti i materiali presentino un'elevata reattività in un ristretto range di potenziali intorno al potenziale di corrosione, anche il comportamento catodico esibito dai materiali testati è diverso nei due casi. Infatti, i provini contenenti quantità non trascurabili di Sn esibiscono una cinetica di reazione all'elettrodo sotto controllo diffusivo mentre il campione contenente quantità trascurabili di Sn si può considerare, nell'opportuno range di potenziale, sotto controllo di attivazione. Dalla Fig. 2, nello stesso tempo, si evidenzia anche che la densità di corrente di corrosione,  $i_{CORR}$ , decresce al diminuire del contenuto di Sn nella lega.

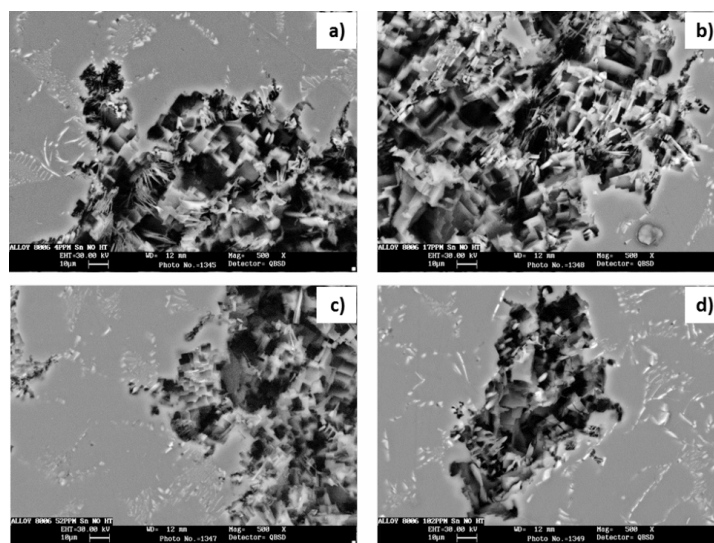
rabili di Sn esibiscono una cinetica di reazione all'elettrodo sotto controllo diffusivo mentre il campione contenente quantità trascurabili di Sn si può considerare, nell'opportuno range di potenziale, sotto controllo di attivazione. Dalla Fig. 2, nello stesso tempo, si evidenzia anche che la densità di corrente di corrosione,  $i_{CORR}$ , decresce al diminuire del contenuto di Sn nella lega.



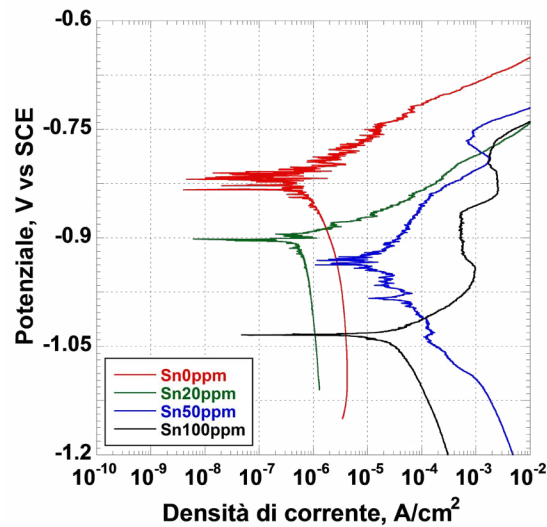
**Fig.2** - Curve di polarizzazione potenziodinamica relative ai campioni che non hanno subito il trattamento termico. / Potentiodynamic polarization scans of the no heat-treated samples.

Le immagini dei campioni non sottoposti a trattamento termico (Fig.3), ottenute al SEM, non mostrano alcuna sostanziale differenza tra di loro, indipendentemente dal contenuto di Sn nella lega. Anche la distribuzione dei vari ele-

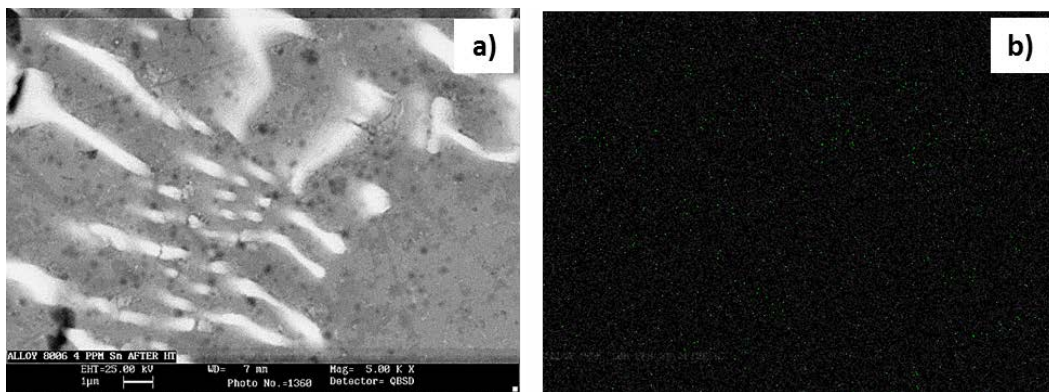
menti sulla superficie del campione (non riportata) non ha consentito di mettere in risalto differenze tra i vari campioni studiati.



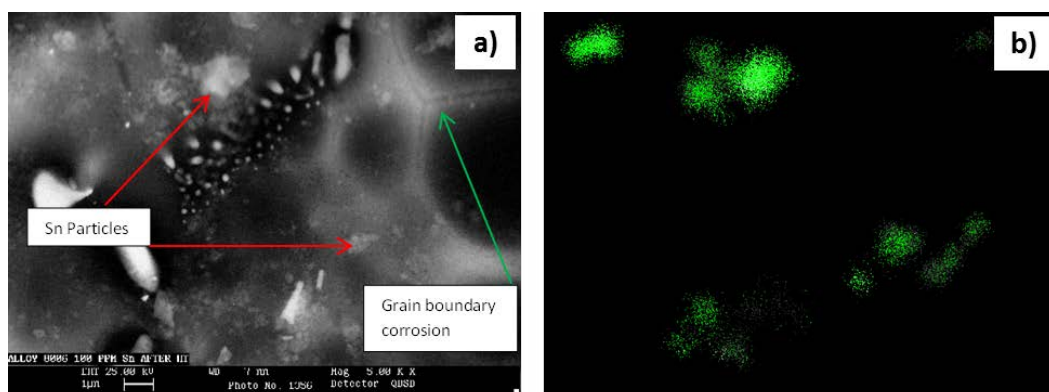
**Fig.3** - Immagini al microscopio elettronico a scansione dei campioni testati senza trattamento termico ed a valle della prova di polarizzazione potenziodinamica: a) Sn0ppm no HT, b) Sn20ppm no HT, c) Sn50ppm no HT, d) campione Sn100ppm no HT. / SEM images of no heat-treated samples obtained after potentiodynamic polarization test: a) Sn0ppm, b) Sn20ppm, c) Sn50ppm, d) Sn100ppm.



**Fig.4** - Curve di polarizzazione potenziodinamica relative ai campioni che hanno subito il trattamento termico. / Potentiodynamic polarization scans of the heat treated samples.



**Fig.5** - a) Immagine al microscopio elettronico a scansione e b) distribuzione dello Sn del campione Sn0ppm dopo prova di polarizzazione potenziodinamica. / a) SEM image and b) Sn distribution of the heat treated Sn0ppm sample after the potentiodynamic polarization test.



**Fig.6** - a) Immagine al microscopio elettronico a scansione e b) distribuzione dello Sn del campione Sn100ppm dopo prova di polarizzazione potenziodinamica. / a) SEM image and b) Sn distribution of the heat treated Sn100ppm sample after the potentiodynamic polarization test.

A valle del trattamento termico il comportamento dei materiali testati cambia completamente (Fig. 4). Tutti i campioni presentano potenziali di corrosione di valore inferiore a quelli esibiti dai provini non trattati. In particolare, il campione Sn0ppm presenta una diminuzione potenziale

di corrosione di circa 100 mV rispetto a quello rilevato per il provino che non ha subito il trattamento di ricottura. Nel caso del campione Sn20ppm, il potenziale scende a circa -900 mV vs SCE, fino ad arrivare a -1040 mV vs SCE relativo al campione Sn100ppm. La variazione del potenziale di

corrosione è, quindi, in stretta correlazione con il contenuto di Sn nella lega. È interessante notare che tutti i campioni trattati termicamente mostrano un profondo cambiamento del comportamento sia anodico sia catodico. Il valore della densità di corrente di corrosione sembra, in questo caso, non essere direttamente correlato al contenuto di Sn nella lega.

L'analisi SEM del campione Sn0ppm (Fig. 5a) consente di evidenziare che il campione non mostra chiari segni di pitting. Si evidenzia (Fig. 5b), invece, una diffusa presenza di piccole particelle di Sn su tutta la sua superficie. L'analisi dell'immagine al microscopio a scansione elettronica (Fig. 6a) e della distribuzione dello Sn (Fig.6b) relativa al campione Sn100ppm dimostra che, all'aumentare della concentrazione dello Sn nella lega, le particelle di Sn coalescono fino ad assumere dimensioni di circa 1 μm e che possono instaurarsi fenomeni di corrosione intergranulare. L'arricchimento in Sn della superficie del materiale è da addebitarsi alla sua segregazione in superficie a seguito di trattamenti termici condotti a temperature maggiori

del punto di fusione dello Sn ed alle quali la solubilità di Sn in soluzione solida con Al è estremamente ridotta [3]. Questo effetto determina l'attivazione della lega e la corrosione diffusa della matrice a causa dell'elettropositività dello Sn rispetto all'Al. Inoltre, il degrado del materiale al bordo dei grani potrebbe essere attribuito alla presenza di nano-cluster di Sn in queste aree

## CONCLUSIONI

La sostanziale modifica del comportamento elettrochimico della lega AA8006 dopo trattamento termico a 350°C, quando in essa sono presenti piccole quantità di Sn, giustifica la perdita di lucentezza del laminato quando esso è sottoposto a trattamenti di sgrassaggio chimico in ambienti alcalini e/o acidi, normalmente utilizzati nei processi industriali. In questo caso, infatti, si assiste ad un diffuso attacco della superficie del materiale causato da fenomeni di depassivazione con l'instaurarsi, anche, di fenomeni di corrosione intergranulare.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Monetta, A. Acquesta, A. Carangelo, and F. Bellucci, "Considering the effect of graphene loading in water-based epoxy coatings," *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 15, pp. 923-931, 2018.
- [2] T. Monetta, A. Acquesta, and F. Bellucci, "A multifactor approach to evaluate the sealing of 'smooth-wall' containers for food packaging," *Surface and Coatings Technology*, vol. 310, pp. 33-37, 2017.
- [3] J. Tan and K. Nisancioglu, "Effect of small amounts of alloyed tin on the electrochemical behaviour of aluminium in sodium chloride solution," *Corrosion Science*, vol. 76, pp. 219-230, 2013/11/01/ 2013.

# The effects of tin small amount in AA8006

Tin is rarely used as an alloying element in aluminum alloys. However, due to the use of increasing quantities of recycled waste, it has been found that, at times, tin contamination can occur in the alloys. Its presence can cause serious problems of processability of the laminates. It is known that aluminum laminates are often subjected to various surface treatments before installation, including chemical degreasing processes in alkaline or acid environments that eliminate the residues of the lubricant-coolant used in cold lamination process. In the present work, the electrochemical behaviour of the AA8006 alloy was studied in the presence of small quantities of Sn (20, 50, and 100 p.p.m.), following chemical cleaning and degreasing treatments. The experimental results have shown that, after recrystallization, a segregation effect of the element is determined towards the surface of the material which involves a significant variation of its electrochemical response.

**KEYWORDS:** AA8006, SURFACE TREATMENTS, TIN SEGREGATION, HEAT TREATMENTS.