

# Studio della resistenza a corrosione di laminati in lega AA3005 sottoposti a trattamenti di fosfocromatazione "rinse" e "no-rinse"

a cura di: A.W. Ipock, F. Bravaccino, C. Sinagra, T. Monetta, A. Acquesta

Le aziende produttrici di laminati in lega di alluminio, al fine di ridurre l'impatto ambientale dei processi di conversione chimica delle superfici, hanno la necessità di convertire gli impianti che utilizzano tecnologia "rinse", (ovvero lavorazioni che richiedono un risciacquo dopo il trattamento superficiale nel bagno di conversione) a "no-rinse" (ovvero processi che non hanno bisogno di risciacquo) con l'obiettivo di ridurre la quantità di acqua utilizzata nei loro cicli di lavorazione. Contemporaneamente, esiste la necessità di eliminare il cromo esavalente (CrVI) da ogni tipo di processo industriale, a causa dei suoi noti effetti cancerogeni. In questo studio, quindi, sono state studiate le proprietà protettive offerte da provini ottenuti da laminati in lega AA3005, sottoposti a processi di fosfocromatazione "no-rinse" a base di CrIII, sia nudi sia verniciati, confrontandole con quelle esibite da provini processati utilizzando il tradizionale processo "rinse" a base di CrVI. I risultati sperimentali hanno dimostrato che il trattamento no-rinse studiato conferisce al provino una maggiore resistenza a corrosione rispetto a quello rinse. I trattamenti no-rinse a base di CrIII, quindi, sembrano essere una valida alternativa a quelli rinse, a causa dell'incremento della resistenza a corrosione del materiale, per l'evidente riduzione dell'impatto ambientale, nonché, per la diminuzione dei costi di processo.

**PAROLE CHIAVE:** STRATI DI CONVERSIONE, PROCESSI NO RINSE, AA3005, TRATTAMENTI CHROMIUM-FREE

## INTRODUZIONE

In molti campi dell'industria, i trattamenti di conversione superficiale delle leghe di alluminio sono condotti utilizzando prodotti a base di cromo esavalente (CrVI) notoriamente dichiarato tossico e cancerogeno. Le leghe di alluminio subiscono, in molti settori applicativi, trattamenti superficiali che utilizzano la fosfocromatazione "rinse" (ovvero che necessita di una fase di risciacquo), processo in cui si usano soluzioni al cromo esavalente. Tuttavia, esistono in commercio prodotti chimici che non contengono cromo esavalente ma cromo trivalente (definiti comunemente Cr-free) che possono essere utilizzati nei trattamenti di fosfocromatazione "no-rinse".

Una delle applicazioni dei laminati in lega AA3005 risiede nella produzione di scatole rigide per alimenti. Poiché alcuni cibi possono essere molto acidi e salati (come, ad esempio, quelli a base di pesce), e quindi molto aggressivi per il contenitore metallico, quest'ultimo deve essere internamente verniciato. Il processo di confezionamento degli alimenti, in alcuni casi, al fine di consentirne la conservazione per lunghi periodi di tempo, prevede che le scatole, dopo

**A.W. Ipock, F. Bravaccino, C. Sinagra**

Laminazione Sottile

**T. Monetta, A. Acquesta**

Università degli Studi Federico II, Napoli

il confezionamento, debbano essere sottoposte a processi di sterilizzazione in vapore a 131°C per 60 minuti. In questo caso i laminati vengono preventivamente sottoposti a trattamenti di conversione chimica al fine di garantire una buona adesione tra la vernice ed il materiale costituente il contenitore, garantendone, inoltre, una elevata resistenza alla corrosione. La fosfocromatazione è, ad oggi, l'unico processo industriale che offra garanzia di durabilità del materiale, mentre trattamenti alternativi, completamente esenti da cromo, sono attualmente in fase di studio. In questo lavoro è

stata analizzata la resistenza a corrosione di campioni in lega di alluminio 3005, sottoposta a trattamenti di conversione chimica a base di cromo trivalente o esavalente, utilizzando i processi rinse e no-rinse, in ambienti fortemente aggressivi, mediante analisi di polarizzazione potenziodinamica e spettroscopia di impedenza elettrochimica. Sono stati analizzati sia provini nudi sia quelli verniciati. Inoltre, l'analisi chimica delle superfici e la stima dello spessore dello strato di conversione sono stati valutati mediante spettroscopia ottica con scarica a bagliore (GDOES).

## MATERIALI E METODI

I campioni oggetto dello studio sono stati prodotti in Laminazione Sottile S.p.A. applicando il trattamento di fosfocromatazione secondo le due procedure, "rinse" e "no-rinse". Alcuni campioni sono stati verniciati utilizzando

un prodotto commerciale a base di resine poliuretatiche. In Tabella 1 è riportata la nomenclatura adottata per i campioni.

**Tab.1** - Nomenclatura adottata per i campioni / Nomenclature of the samples

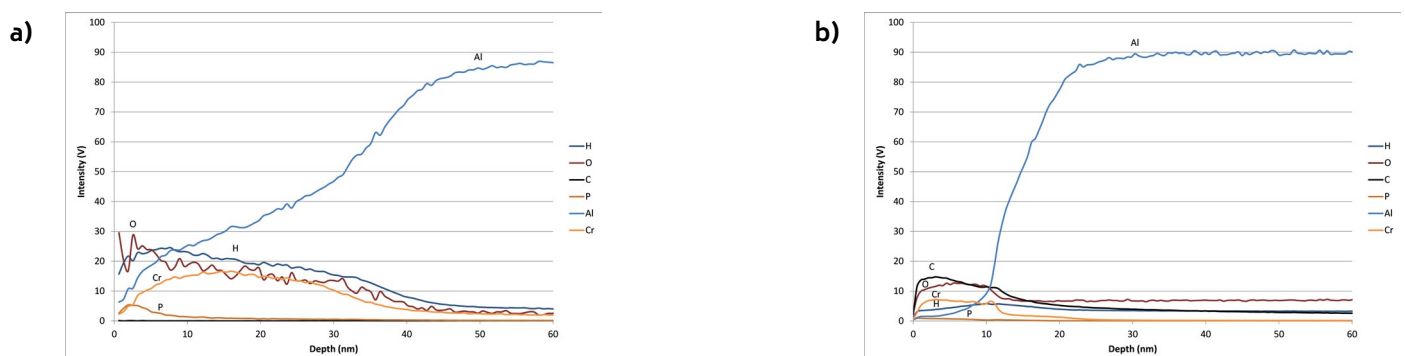
	<b>NO-RINSE</b>	<b>RINSE</b>	<b>Nessuno</b>
<b>Non verniciato</b>	NR 3005	R 3005	N 3005
<b>Verniciato</b>	NR 3005V	R 3005V	

Le analisi elettrochimiche sono state effettuate utilizzando il potenziostato Gamry Reference 300, connesso ad una classica cella elettrochimica a tre elettrodi, costituita dal provino in alluminio come elettrodo di lavoro, da un contro-elettrodo di platino ed un elettrodo di riferimento al calomelano saturo. Le prove potenziodinamiche sono state effettuate in una soluzione acida 0,3M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 4, naturalmente aerata come riportato pocanzi. I test di spettroscopia d'impedenza elettrochimica sono stati condotti

sia in una soluzione neutra acquosa al 3,5% di NaCl che in una soluzione acida (pH 4) 0,3M di Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, naturalmente aerata. L'analisi chimica e la stima dello spessore dello strato di conversione è stata realizzata utilizzando a spettroscopia ottica con scarica a bagliore (GDOES) impiegando il GD-Profilier 2™, Horiba.

## RISULTATI

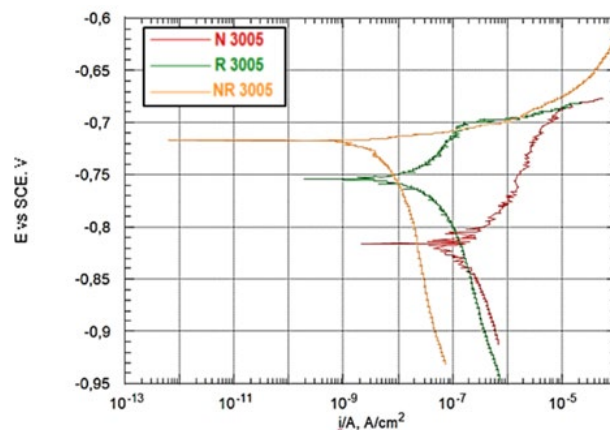
In Fig.1a ed in Fig. 1b sono riportati gli spettri GD-OES dei campioni NR3005 ed R3005 rispettivamente.



**Fig.1** Spettri GD-OES del campione in lega di alluminio AA3005 sottoposto a trattamento di fosfocromatazione con tecnologia a) no-rinse e b) rinse. / GD-OES spectra of the AA3005 alloy phosphochromate treated samples using a) no-rinse and b) rinse procedure

Una stima dello spessore dello strato di conversione può essere effettuata monitorando la presenza di Cr nel rivestimento. Dai risultati ottenuti si evince chiaramente la differente quantità e il diverso spessore dello strato di conversione risultante dalle due procedure utilizzate. Infatti, si registrano valori più alti in quella di tipo "norinse" rispetto a quella "rinse", probabilmente per il maggior controllo del film umido applicato sulla superficie del metallo. In particolare, dalla fig. 1b si può vedere che, utilizzando la procedura rinse, la presenza del cromo diventa pratica-

mente nulla in pochi nm, mentre, nel campione trattato con processo no-rinse, si evidenzia una maggiore quantità di cromo e per spessori più elevati. Questa circostanza potrebbe giustificare la migliore resistenza corrosione del provino ottenuto utilizzando il processo no-rinse, come evidenziato dai risultati ottenuti dai test elettrochimici. Le curve di polarizzazione potenziodinamiche, condotte in soluzione 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 4, naturalmente aerata, dei campioni N 3005, R 3005 ed NR 3005 sono riportate in Fig. 2.



**Fig.2** Curve di polarizzazione potenziodinamiche condotte in una soluzione 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 4, naturalmente aerata, dei campioni N 3005, R 3005 ed NR 3005. / Potentiodynamic polarization curves carried out in a 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> naturally aerated solution pH 4 on the N 3005, R 3005 and NR 3005 samples.

Dai grafici riportati in Fig. 2, è possibile notare che i trattamenti di conversione superficiali subiti dai provini migliorano la loro resistenza a corrosione. In particolare, il trattamento no-rinse (curva gialla) determina un valore meno negativo del potenziale di corrosione,  $E_{corr}$  (vedi Tab. 2) ed una minore densità di corrente di corrosione,  $I_{corr}$ , rispetto sia al laminato nudo (curva rossa) sia al provino tratta-

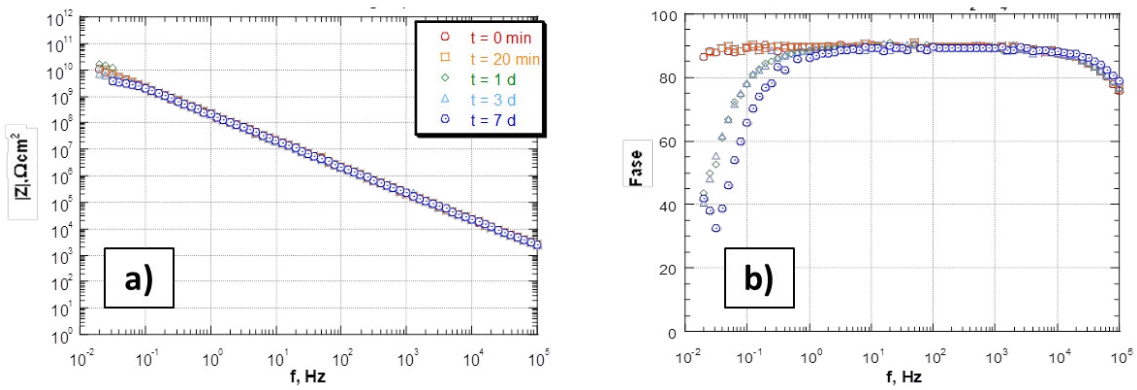
to con il processo rinse (curva verde). La variazione della corrente di corrosione tra il provino ottenuto utilizzando il processo rinse e quello no-rinse può essere stimata in più di un ordine di grandezza. Ciò indica che il trattamento a base di CrIII conferisce al materiale un sensibile miglioramento della sua resistenza al degrado quando a contatto con ambienti acidi.

**Tab.2** -Parametri di corrosione ottenuti dalle curve di polarizzazione potenziodinamica / Corrosion parameters obtained by the potentiodynamic polarization curves.

Campione	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)
N 3005	-0,817	1,3 E-7
R 3005	-0,753	6,2 E-8
NR 3005	-0,717	5,5 E-9

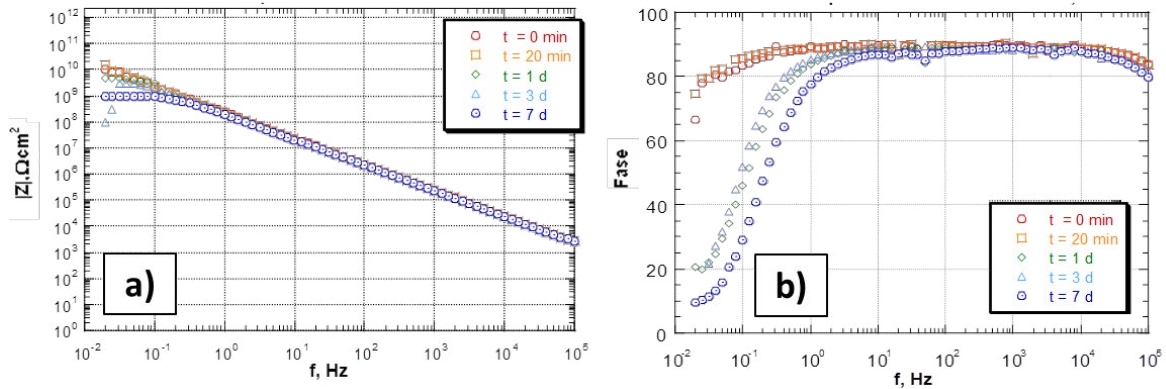
Nelle figure successive sono riportati i risultati ottenuti dalle misure di spettroscopia d'impedenza elettrochimica relative ai campioni testati nelle soluzioni di test 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH4 e 3,5% in peso di NaCl.

R 3005 in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



**Fig.3** a) Modulo dell'impedenza e b) angolo di fase registrati immergendo il campione R 3005 in una soluzione acquosa 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH4 / a) Impedance modulus and b) phase angle recorded in 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH 4 aqueous solutions of the R 3005 sample.

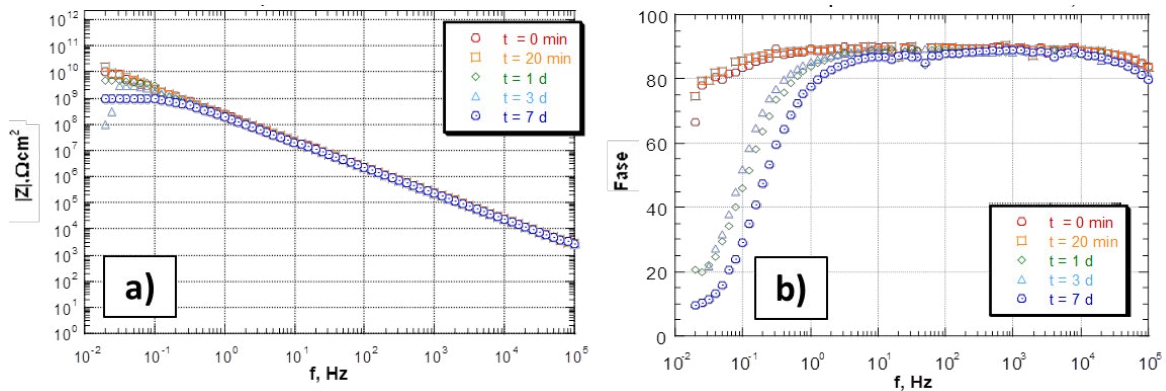
R 3005 in NaCl



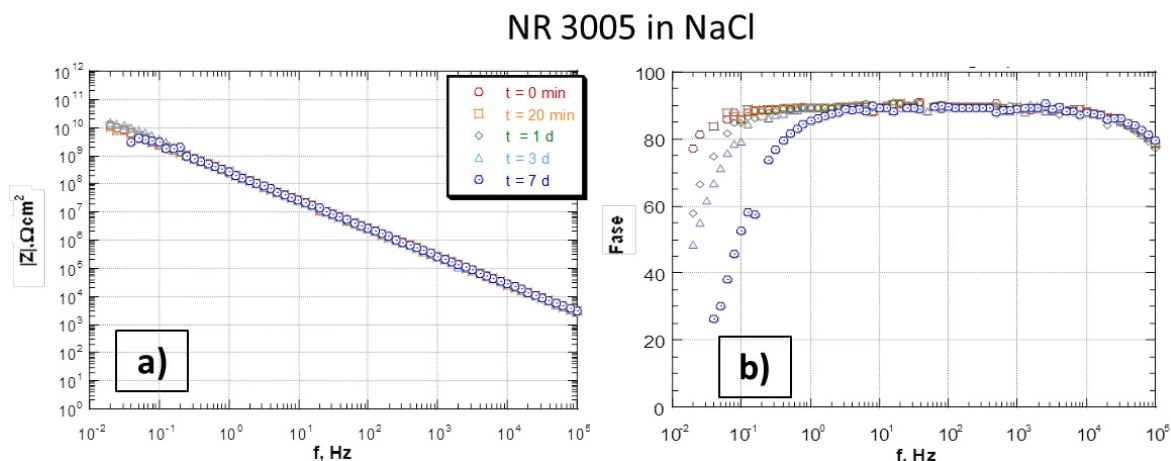
**Fig.4** a) Modulo dell'impedenza e b) angolo di fase registrati immergendo il campione R 3005 in una soluzione acquosa 3,5% in peso di NaCl / a) Impedance modulus and b) phase angle recorded in 3,5 wt% NaCl aqueous solutions of the R 3005 sample.

Nelle figure 5 e 6, sono riportate le curve elettrochimiche dei campioni NR 3005 nelle soluzioni test.

R 3005 in NaCl



**Fig.5** a) Modulo dell'impedenza e b) angolo di fase registrati immergendo il campione NR 3005 in una soluzione 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH4 / a) Impedance modulus and b) phase angle recorded in 0,3M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at pH 4 aqueous solutions of the NR 3005 sample.



**Fig.6** a) Modulo dell'impedenza e b)angolo di fase registrati immergendo il campione NR 3005 in una soluzione acquosa 3,5% in peso di NaCl a) Impedance modulus and b) phase angle recorded in 3,5 wt% NaCl aqueous solutions of the NR 3005 sample.

I test d'impedenza elettrochimica in soluzione neutra e acida eseguiti sui laminati trattati con le due procedure rinse e no-rinse, e successivamente verniciate, mostrano una netta differenza di prestazioni in termini resistenza a corrosione dei manufatti. In particolare, il processo no-rinse ha mostrato risultati migliori di quelli ottenuti applicando la tecnologia rinse. Il modulo di impedenza dei campioni NR 3005V, ad esempio, mostra un valore di  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$  fino a 7 giorni di test in soluzione 0,3M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a pH 4, indicando che il rivestimento (coating organico e trattamento di conversione) protegge efficacemente la lega di alluminio. Il campione R 3005V, già dopo solo un giorno in contatto con la soluzione test, comincia a registrare valori del modulo di impedenza che tendono a diminuire nel tempo, indicando un inizio di cedimento del sistema coating-pretrattamento. Anche la capacità dell'intero rivestimento riducendo gli effetti provocati dalla permeazione degli elettroliti sembra essere molto efficace. È da porre enfasi sul fatto che, da tutti i test effettuati, si evince che i cloruri presenti in una delle soluzioni determinano una minore capacità del rivestimento di proteggere il materiale metallico se paragonata a quella che si determina quando il provino è esposto all'azione esplicata dagli ioni presenti nella soluzione acida.

## CONCLUSIONE

Dal presente studio è emerso che i trattamenti di conversione superficiale, sia rinse che no-rinse, sono in grado di determinare prestazioni del materiale rivestito affidabili. In particolare, i trattamenti a base di cromo trivalente con tecnologia no-rinse sono risultati migliori per affidabilità e prestazioni. Inoltre, la possibilità di regolare le grammature di trattamento applicato comporta un maggior controllo della quantità ed efficacia del pretrattamento riducendone gli sprechi e l'inquinamento dei reflui, risultando così in una concreta e conveniente alternativa industriale.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion control ' 85, London, Willey, 1967.
- [2] Von V. Ender and C. Wetzel, VGB Tech. Ver. Gross- Kraftwerkbret., 1998, R 6/1-R6/20.
- [3] V. Branzoi and M. V Popa, Mater. Corros., 2000, 51, 635.
- [4] A. Amitrano, C. Salerno, C. Sinagra, Electrochemical technologies for assessing the corrosion resistance of bare and coated aluminium alloy laminates. 45\_VERNICIATURA INDUSTRIALE pp.534 n.10, 2012
- [5] Zaki Ahmad, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, 2006

# Corrosion resistance of AA3005 laminates phospho-chromated with "rinse" and "no-rinse" processes

To reduce the environmental impact of surface chemical conversion processes, companies producing aluminum alloy laminates need to convert plants that use "rinse" technology, (i.e., processes that require rinsing after treatment surface in the conversion bath) to "no-rinse" (i.e., processes that do not need to be rinsed) with the aim of reducing the amount of water used in their processing cycles. At the same time, there is a need to eliminate hexavalent chromium (CrVI) from any type of industrial process, due to its known carcinogenic effects. In this study, therefore, the protective properties offered by specimens obtained from AA3005 alloy laminates, subjected to "no-rinse" CrIII-based phospho-chromate processes, both naked and painted, were studied, comparing them with those exhibited by specimens processed using the traditional CrVI-based "rinse" process. The experimental results have shown that the specimens treated with the no-rinse procedure involve a greater resistance to corrosion than those rinse treated. Therefore, the no-rinse CrIII-based treatments seem to be a valid alternative to the rinse ones, due to the increase in corrosion resistance of the material, the evident reduction of the environmental impact, as well as the reduction of the costs of process.

**KEYWORDS:** CONVERSION COATINGS, NO RINSE PROCESS, AA3005, CR-FREE TREATMENT