

Caratterizzazione elettrochimica di trattamenti di conversione superficiale Cr-FREE no-rinse della Lega AA 8079

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

L'incremento della resistenza a corrosione delle leghe di alluminio che prevedano trattamenti superficiali esenti da cromo, in special modo per i materiali a contatto con gli alimenti, è diventato un'esigenza sempre più stringente. Inoltre, al fine di ridurre l'impatto ambientale e risparmiare le risorse naturali disponibili, sono richiesti ulteriori sforzi per lo studio e l'applicazione di trattamenti superficiali senza risciacquo. In questo lavoro sono presentati i risultati ottenuti utilizzando due trattamenti di conversione superficiale commerciali, valutandone la resistenza a corrosione esibita da i) provini rivestiti con strati di conversione esenti da cromo, senza risciacquo e verniciati e ii) provini realizzati utilizzando il consolidato processo di fosfocromatazione. I risultati hanno dimostrato che il prodotto a base di esafluoruri di titanio e zirconio, offre una migliore resistenza a corrosione del materiale e consente un rilevante risparmio di acqua, in quanto il processo di applicazione è senza risciacquo.

PAROLE CHIAVE: CR-FREE, AA8079, CONVERSIONE CHIMICA, TRATTAMENTI NO-RINSE, RESISTENZA ALLA CORROSIONE

INTRODUZIONE

L'impiego sempre più esteso delle leghe di alluminio, in particolare dei loro laminati, e l'esigenza di utilizzare materiali eco-friendly per la loro protezione dalla corrosione, ha indotto lo sviluppo di prodotti e di processi industriali a ridotto impatto ambientale [1, 2]. Le leghe di alluminio sono sottoposte, prima del processo di verniciatura, a trattamenti chimici o elettrochimici finalizzati alla formazione di film inorganici protettivi, al fine di potenziarne la resistenza alla corrosione e di incrementare l'adesione con le vernici ricoprenti. Nell'ambito dei trattamenti chimici, la tecnologia più utilizzata prevede la deposizione di "strati di conversione" a base di fosfati di cromo o di cromati. La principale problematica legata al loro utilizzo consiste nella presenza di ioni cromo allo stato esavalente, noto ormai come un componente cancerogeno, nelle soluzioni acquose utilizzate per la formazione degli strati di conversione e/o rivestimento [3]. Le problematiche legate all'utilizzo dei cromati sono ben note, ma anche i bagni di fosfatazione generano fanghi contenenti ioni metallici che devono essere costantemente eliminati per garantire un ottimale funzionamento dei bagni di trattamento. Per tali motivi anche i rivestimenti di con-

T. Monetta, A. Acquesta
Università degli Studi Federico II, Napoli

C. Sinagra, F. Bravaccino, A.W. Ipock
Laminazione Sottile, San Marco Evangelista

versione a base di fosfato devono essere sostituiti con alternative eco-friendly. Numerose sono le alternative proposte ed intensa è la ricerca di prodotti che abbiano caratteristiche protettive e costi paragonabili a quelli dei prodotti contenenti cromo e fosforo. L'utilizzo di rivestimenti di conversione a base di Ti e Zr a partire da soluzioni contenenti esafluoruro di titanio e di zirconio, è ormai consolidato per alcune tipologie di prodotti e leghe di Al. Tuttavia, anche questi tratta-

menti devono utilizzare fasi di risciacquo tra i vari step che il ciclo completo di trattamento prevede. Un esempio della sequenza di operazione da effettuare è riportato nella Fig. 1, da cui si evince che ad ogni fase ne segue una di risciacquo.

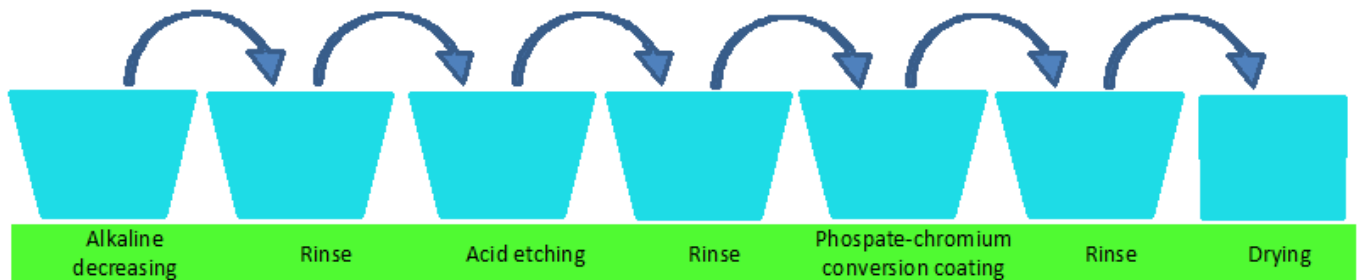


Fig.1 Sequenza delle operazioni previste da un ciclo di deposizione di uno strato di conversione a base di fosfati e cromati / Sequences of the foreseen steps for a deposition process of a conversion coating phospho-chromated based.

Lo sviluppo di questa tipologia di prodotti è indirizzato alla riduzione della quantità di acqua di lavaggio utilizzata nel processo con eliminazione dell'ultima fase di risciacquo (Fig. 2) consentendo, così, un consistente risparmio della risorsa idrica.

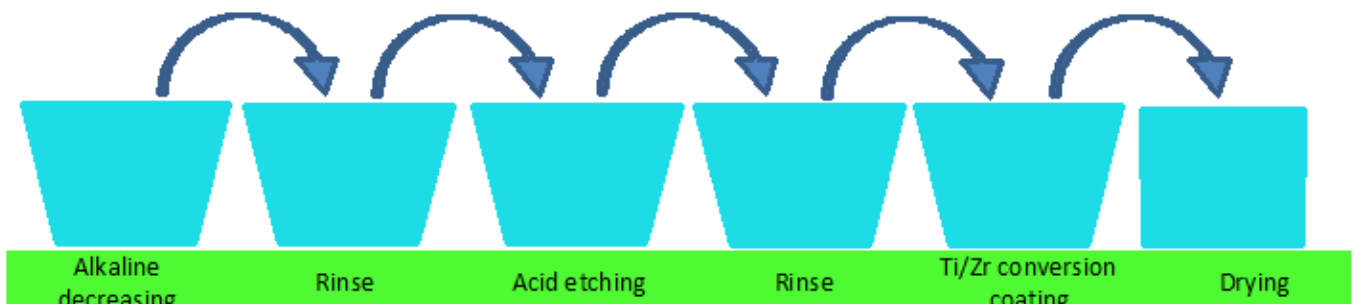


Fig.2 Sequenza delle operazioni previste da un ciclo di deposizione di uno strato di conversione a base di Ti/Zr. / Sequences of the foreseen steps for a deposition process of a conversion coating Ti/Zr based.

La lega di alluminio AA8079, la cui composizione chimica nominale è riportata in Tab. 1, viene utilizzata sotto forma di fogli nel settore farmaceutico, nell'industria del confezionamento o alimentare, accoppiata con il polietilentereftalato o il polipropilene bi-orientato, per la produzione del packaging interno delle sigarette, come costituente delle alette di raffreddamento di gruppi frigoriferi e di condizionamento, etc. In questi settori, il manufatto, prima della verniciatura, subisce una serie di trattamenti superficiali destinati ad incrementarne la resistenza a corrosione, come ad esempio trattamenti di pulizia, attacchi acidi e/o basici, la deposizione di strati di conversione e successiva verniciatura.

L'obiettivo del presente lavoro è stato quello di studiare le

caratteristiche protettive di trattamenti superficiali a base di Ti/Zr e senza risciacquo, al fine di utilizzarli in sostituzione dei processi basati sui cromati, in impianti di trattamento di laminati della lega AA8079, utilizzati per la produzione di alette per scambiatori di calore. In particolare, è stato studiato il comportamento alla corrosione di: i) campioni della lega AA8079 senza subire alcun trattamento, ii) campioni sottoposti ad un processo di fosfocromatazione o di conversione superficiale a base di Ti/Zr e iii) campioni sottoposti ad un processo di verniciatura a valle del processo di conversione chimica, utilizzando una resina con caratteristiche idrofobiche.

MATERIALI E METODI

Nel presente lavoro sono stati utilizzati due prodotti commerciali: il primo contenente cromo e fosforo (sigla CL407), che prevede un ciclo di lavaggio a fine trattamento (rinse) ed uno a base di titanio e zirconio (sigla CL1456) che, invece, non lo prevede (no rinse). Il rivestimento organico utilizzato

era costituito da un coating idrofobo a base poliestere identificato con la sigla CP1087. In Tab.2 è riportata la nomenclatura, materiali e tipologia di processo utilizzati per la realizzazione dei campioni oggetto di studio.

Tab.1 - Composizione chimica nominale della lega di alluminio AA 8079 /
Chemical composition of the 8079 aluminum alloy.

Elemento	Al	Cu	Fe	Si	Zn	Altri, ognuno	Altri, totale
Quantità %	Max 98.1	Max 0.05	0.70-1.3	0.05-0.30	Max 0-10	Max 0-05	Max 0.15

Tab.2 - Acronimi, materiali e tipologia di processo utilizzati per la realizzazione dei campioni /
Nomenclature, materials and process used to produce the samples.

Acronimo provino	Substrato	Strato di conversione	Tipo di processo	Rivestimento organico
C407	AA 8079	CL407	rinse	CP1087
C1456	AA 8079	CL1456	no rinse	CP1087

L'analisi elettrochimica dei campioni in esame è stata effettuata mediante prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) eseguite mediante il potenziostato Gamry Reference 600, accoppiato ad una convenzionale cella elettrolitica a tre elettrodi (Fig. 3), costituita dal provino in alluminio come elettrodo di lavoro, da un contro-elettrodo di

platino ed un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE). La soluzione elettrolitica utilizzata era una soluzione acquosa costituita da Na_2SO_4 0.3 M a pH 4 per acido solforico. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente, in condizioni statiche, esponendo un'area di 13.8 cm².

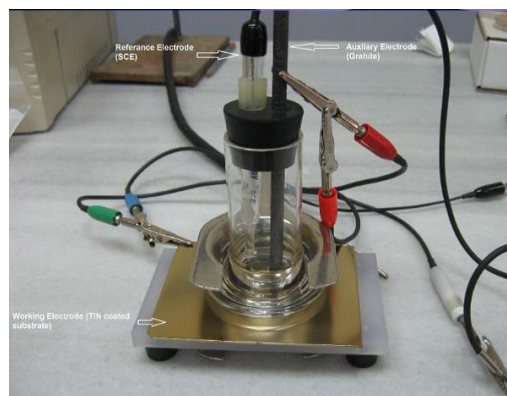


Fig.3 Set-up di cella utilizzata per la caratterizzazione elettrochimica /
Set-up of cell used for the electrochemical characterization.

Dopo aver effettuato la misura del potenziale a circuito aperto (OCP), le prove EIS sono state eseguite nelle medesime condizioni sperimentali al valore dell'OCP, nel range di frequenze 0.02- 10⁵ Hz. Per verificare la ripetibilità dei test, per ciascun campione sono state effettuate almeno tre prove.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Nelle figure successive sono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione EIS dei campioni denominati C407 e C1456. Entrambi i campioni sono stati a contatto con la soluzione di test per sette giorni. Dalla Fig. 4, relativa al campione denominato C407, si evince chiaramente il progressivo decadimento delle proprietà protettive del sistema di protezione utilizzato, infatti, sia il modulo dell'impedenza sia l'angolo di fase subiscono una progressiva riduzione. Alle basse frequenze, il modulo dell'impedenza assume un valore iniziale di circa 3x10¹⁰ Ω·cm² ed un valore, alla fine del test, pari

a circa 1x10⁹ Ω·cm². Anche se questi valori sono ritenuti, in senso assoluto, dimostrazione di un buon potere protettivo offerto dal sistema ricoprente, il periodo di tempo che ne ha determinato la variazione è senza dubbio molto breve. D'altro canto, non si percepiscono, dai dati riportati, condizioni di funzionamento del sistema che lascino prevedere un ripristino di migliori condizioni protettive determinate dalle ben note proprietà self-healing degli strati di conversione contenenti cromo.

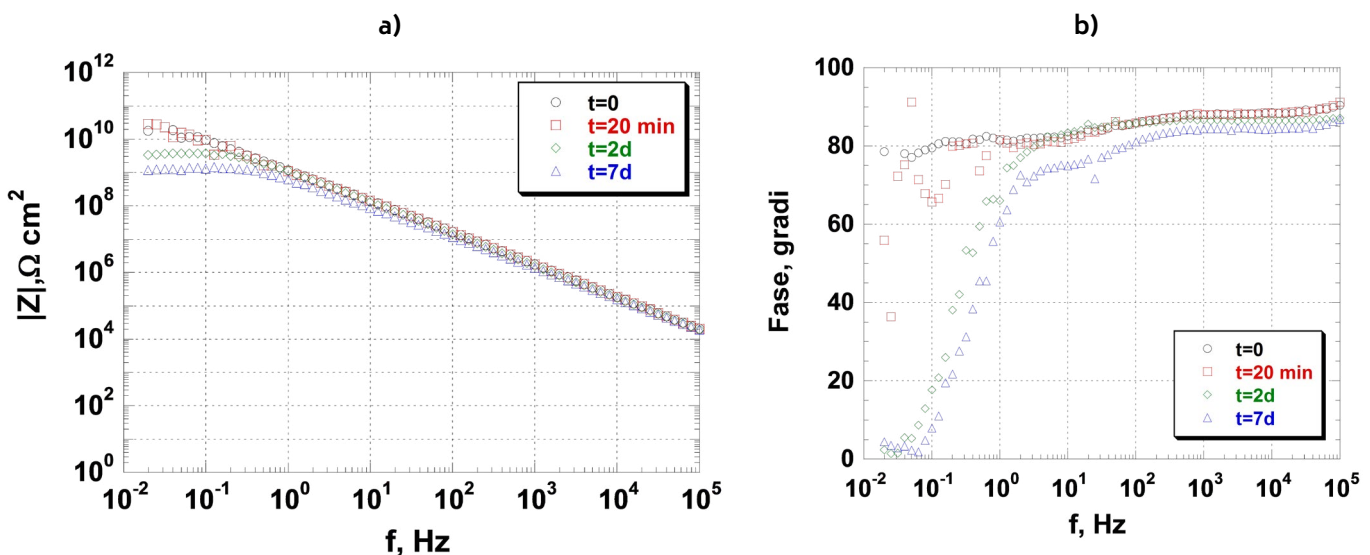


Fig.4 Modulo dell'impedenza (a) ed angolo di fase (b) del provino C407 al variare della durata dell'esposizione ad una soluzione acquosa 0.3M Na₂SO₄ a pH4 / Impedance modulus (a) and phase angle (b) plots of the C407 with increasing exposure time in a 0.3M Na₂SO₄ solution at pH 4.

A conferma delle scadenti prestazioni, offerte dallo strato protettivo depositato sul substrato in alluminio, relativi al provino C407, dalla Fig. 4b, si evince che il valore dell'angolo di fase decresce rapidamente anche durante il primo sweep di impedenza, effettuato sul provino appena esposto all'ambiente aggressivo. L'angolo di fase mostra una rilevante dispersione dei dati a bassa frequenza, già dopo 20 minuti di esposizione alla soluzione di test. Infine, dopo appena due giorni, esso raggiunge valori pari a zero dimostrando l'elevata reattività dell'interfaccia. D'altra parte, anche la variazione dell'angolo di fase ad alta frequenza pone

in evidenza le ridotte proprietà protettive del sistema [4] formato dallo strato di conversione a base di cromati e dal rivestimento organico idrofobico.

Il comportamento mostrato dal provino C1456 (Fig. 5), al contrario, si dimostra di notevole affidabilità. Dalla Fig. 5a, infatti, si evince che il modulo dell'impedenza assume un valore, all'atto dell'esposizione del provino alla soluzione di test, pari a circa 8x10¹⁰ Ω·cm². Tale valore rimane pressoché costante per tutta la durata del test. In maniera analoga il valore dell'angolo di fase rimane costante alle alte frequenze per tutta la durata del test. È di interesse anche

mettere in risalto che l'angolo di fase sembra accreditare possibilità di auto-riparazione allo strato di conversione basato su esafluoruri di titanio e zirconio. Infatti, l'angolo di fase, dopo due giorni di esposizione del provino alla soluzione di test, assume un valore pari a 30° alla frequenza di 0.02 Hz, mentre, dopo 7 giorni di esposizione il suo valore risale a circa 60°. Allo stesso tempo, in questo intervallo

di tempo, il modulo dell'impedenza rimane costante. Bisogna, comunque, evidenziare che la misura dell'angolo di fase, dopo 7 giorni di esposizione del provino alla soluzione di test, presenta un elevato scattering. La precedente affermazione, quindi, ha bisogno di ulteriori conferme.

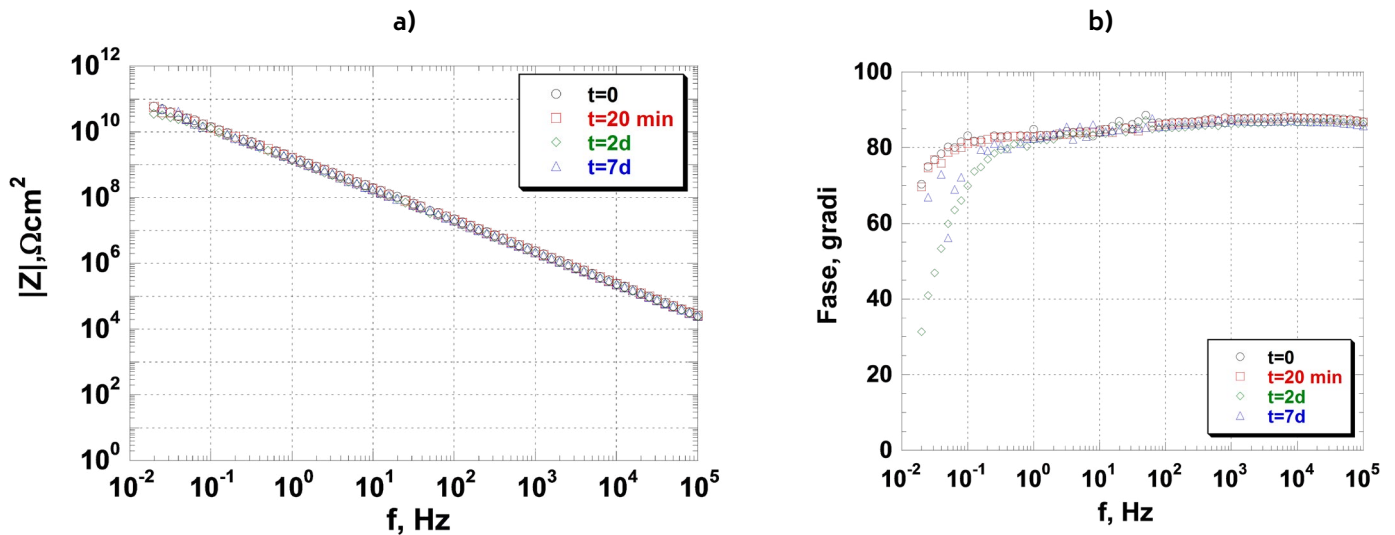


Fig.5 Modulo dell'impedenza ed angolo di fase del provino C1456 al variare della durata dell'esposizione ad una soluzione acquosa 0.3M Na2SO4 a pH4 / Impedance modulus (a) and phase angle (b) plots of the C1456 with increasing exposure time in a 0.3M Na2So4 solution at pH 4.

I risultati appena commentati sono riportati nella Fig. 6, da cui chiaramente si evincono le migliori prestazioni offerte dal sistema protettivo costituito dallo strato di conversione a base di Ti/Zr e vernice idrofobica a base poliestere (C1456), a confronto con il sistema costituito dalla stessa tipologia di coating organico ma strato di conversione basato su cromati (C407). A questa evenienza bisogna

sommare altri aspetti positivi legati all'utilizzo di questo prodotto. Il primo è quello relativo alla riduzione dei costi industriali per l'utilizzo del prodotto a causa del ridotto consumo di acqua, la riduzione della durata del ciclo di trattamento del materiale, ma va posta enfasi sul risparmio della risorsa idrica in tempi in cui questa sembra diventare un bene sempre più prezioso.

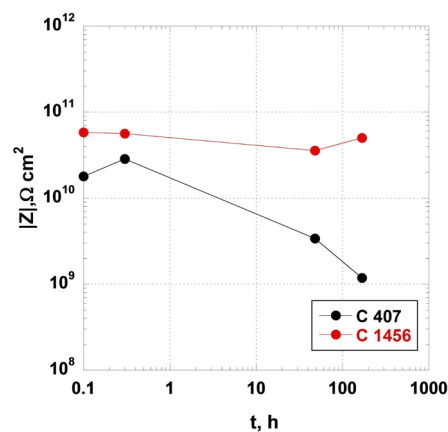


Fig.6 Variazione del modulo dell'impedenza in funzione della durata dell'esposizione alla soluzione di test dei provini C407 e C1456 / Variation of the impedance modulus versus the exposure time to the test solution of the C407 and C1456 samples.

CONCLUSIONE

L'analisi elettrochimica, basata su test di Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica, ha consentito di valutare le prestazioni offerte da due sistemi protettivi. Il primo, basato sul tradizionale trattamento a base di cromati con risciacquo, il secondo, invece, a base di sali di titanio e zirconio e senza risciacquo. Quest'ultimo ha mostrato migliori caratteristiche protettive quando utilizzato su di un substrato costituito da un provino in lega di alluminio 8079 e rivestito con un coating organico idrofobico. La tecnologia di applicazione degli strati di conversione no-rinse è meritevole di ampio apprezzamento in quanto consente un consistente risparmio della risorsa idrica.

RIFERIMENTI

- [1] D.B. Mitton, A. Carangelo, A. Acquesta, T. Monetta, M. Curioni, F. Bellucci, Selected Cr(VI) replacement options for aluminum alloys: a literature survey, in: *Corros. Rev.*, 2017, pp. 365.
- [2] T. Monetta, A. Acquesta, V. Maresca, R. Signore, F. Bellucci, P. Di Petta, M. Lo Masti, Characterization of aluminum alloys environmentally friendly surface treatments for aircraft and aerospace industry, *Surface and Interface Analysis*, 45 (2013) 1522-1529.
- [3] L. De Rosa, T. Monetta, F. Bellucci, D.B. Mitton, A. Atienza, C. Sinagra, The effect of a conversion layer and organic coating on the electrochemical behavior of 8006 and 8079 aluminum alloys, *Progress in Organic Coatings*, 44 (2002) 153-160.
- [4] L. De Rosa, T. Monetta, F. Bellucci, Moisture uptake in organic coatings monitored with EIS, in: *Mater. Sci. Forum*, 1998, pp. 315-326.

Cr-FREE no-rinse conversion coatings electrochemical characterization on AA8079

The increasing the corrosion resistance of aluminum alloys using chromium-free surface treatments, especially for materials in contact with food, has become a urgent need. In order to reduce the environmental impact and save the available natural resources, surface treatments so called "no-rinse" are being developed. This paper presents the results obtained using some commercial surface conversion treatments, evaluating the corrosion resistance exhibited by bare and coated specimens. The results have shown that use of product containing Ti and Zr salts determines an increase in the corrosion resistance of the protective system if compared to a classical chromate based system. In addition, the former also reduces water consumption as the process is of the no-rinse type.

KEYWORDS: CR-FREE, AA8079, CONVERSION COATINGS, NO-RINSE TREATMENTS, CORROSION RESISTANCE