La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

DOI 10.36146/2025_1112_91

Sigillatura avanzata senza cromo esavalente per leghe di alluminio anodizzato nell'industria aerospaziale

A cura di: L. Razzaboni, E. Forchin

Questo studio esplora l'effetto di un processo di sigillatura a doppio stadio (DSS) a base di cromo trivalente, applicato a rivestimenti ottenuti tramite anodizzazione in acido tartarico-solforico (TSAA). Il trattamento favorisce la formazione di uno strato di ossidi e idrossidi contenenti inibitori di corrosione, a base di zirconio e lantanio. Il processo prevede una prima fase di sigillatura dei pori dello strato anodico, seguita dalla formazione di uno stato secondario, ottenuto grazie a un post-trattamento. Le analisi SEM ed EDS confermano la presenza di inibitori di corrosione inclusi nel rivestimento. La prova in nebbia salina ha dimostrato una superiore resistenza alla corrosione del campione anodizzato in TSAA, sigillato con DSS, rispetto a un trattamento tradizionale (CAA), sigillato in acqua deionizzata bollente, applicato a leghe AA 2024-T3. Inoltre, il processo agisce anche come strato di conversione, rappresentando un'innovazione industriale in grado di ottimizzare la configurazione della linea galvanica.

PAROLE CHIAVE: SIGILLATURA A DOPPIO STRATO, ANODIZZAZIONE, CONVERSION, CROMO TRIVALENTE, REACH, CORROSIONE, AEROSPAZIO;

INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio, in particolare la serie 2000, sono ampiamente impiegate nel settore aerospaziale grazie all'elevato rapporto resistenza/peso, conferito dalla presenza di alliganti quali rame, magnesio e manganese. Tuttavia, la microstruttura risultante rende il materiale particolarmente vulnerabile a fenomeni di corrosione localizzata (pitting) e corrosione intergranulare [1-3]. Per migliorarne la resistenza in ambienti aggressivi, vengono comunemente applicati trattamenti di anodizzazione e successiva sigillatura, volta a modificare lo strato di ossido superficiale e migliorarne le proprietà protettive a corrosione [4-7].

I rivestimenti a base di cromo esavalente (Cr(VI)) sono storicamente lo standard industriale per la protezione delle leghe di alluminio. Tuttavia, l'estrema tossicità e cancerogenicità del Cr(VI) [8] ha condotto a severe restrizioni normative a livello internazionale. Nel 2006, il Regolamento Europeo REACH (REACH, EC n°1907/2006) e la Restrizione introducono nuove regolamentazioni che limitano l'utilizzo del cromo esavalente e ne annunciano la dismissione entro il 2024 [9], mentre l'Agenzia per la Protezione Ambientale statunitense (EPA) impone limiti

Laura Razzaboni, Emiliano Forchin
Leonardo S.p.A., Helicopters Division, Samarate (VA)

sempre più stringenti sulla gestione dei rifiuti contenenti Cr(VI) e PFAS correlati, con impatti significativi anche sulle pratiche di sicurezza sul lavoro e sul trattamento delle acque reflue [10].

In risposta a queste limitazioni, l'industria ha progressivamente adottato alternative basate sul cromo trivalente (Cr(III)), che presenta minore tossicità e un profilo ambientale più favorevole.

Nel presente studio, vengono messi a confronto due processi utilizzati per la realizzazione di rivestimenti protettivi su leghe di alluminio: un'anodizzazione all'acido cromico (CAA) seguita da una sigillatura standard idrotermica e un'anodizzazione tartarico-solforico (TSAA) seguita da un processo innovativo di sigillatura in due fasi, comprendente una prima conversione a Cr(III) seguita da un trattamento di passivazione (post-trattamento) a base di lantanio.

L'obiettivo del presente studio è mettere a confronto diretto le performance protettive di un trattamento ampiamente consolidato a livello industriale, con quelle di un sistema innovativo pienamente conforme alle più recenti normative ambientali e sanitarie. L'intento è non solo verificare la validità tecnica dell'alternativa sostenibile, ma anche sondarne il reale potenziale come sostituto competitivo in contesti applicativi critici, come quello aerospaziale.

MATERIALI E METODI

I provini sono stati ricavati da lamiera in lega di alluminio 2024-T3 (AMS 4037) [7], la cui composizione nominale in peso percentuale (% p/p) è descritta in tabella 1. La scelta della lega è allineata alle indicazioni delle specifiche aeronautiche militari internazionali [11]. Nel presente studio, sono stati utilizzati i seguenti prodotti chimici: acido tartarico (L+) ($C_4H_6O_6$, ≥ 99,7%), acido solforico (H_2SO_4, ≥ 95 – 99,7 %), ammoniaca in soluzione ($NH \cdot H_2O$, 5 %), lantanio nitrato esaidrato ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, ≥ 99,9 %), potassio fluoro zirconato (K_2ZrF_6, ≥ 99,9 %), cromo trivalente (Cr(III), ≥ 99,9 %), perossido di idrogeno (H_2O_2, ≥ 35 %), cloruro di sodio (NaCl, in accordo ad ASTM B117). Come solvente, si è utilizzata acqua con valore di conducibilità 20 µS / m max.; da qui, con il termine "acqua deionizzata" si intenderà sempre riferirsi ad acqua rispondente a tale requisito.

Tab.1 - Composizione chimica della lega di alluminio AA2024 T3 in accordo ad AMS 4037 / *Chemical composition of AA2024 T3 aluminium alloy according to AMS 4037.*

Componenti	% (p/p)
Cu	3,8 - 4,9
Mg	1,2 - 1,8
Mn	0,3 - 0,9
Fe	≤ 0,5
Si	≤ 0,5
Zn	≤ 0,25
Cr	≤ 0,1
Altre impurezze (ognuna)	≤ 0,05
Altre impurezze (totali)	≤ 0,15
Al	A completamento

Prima del trattamento anodico, tutti i provini in lega di alluminio 2024-T3, con dimensioni approssimativamente di 250 x 75 x 0.8 mm^3, sono stati sottoposti a sgrassaggio manuale con metil-etil-chetone (MEK). La preparazione superficiale è stata eseguita immergendo i provini in una soluzione alcalina e in un bagno acido commerciale

di disossidazione privo di cromati. Al termine di ciascuna fase della preparazione superficiale, tutti i provini sono stati accuratamente risciacquati con acqua deionizzata per rimuovere residui. Successivamente, una parte della campionatura è stata sottoposta ad anodizzazione in un bagno di acido tartarico-solforico (TSAA) ($C_4H_6O_6$ 80 g / L e H_2SO_4 40 g / L) applicando 14,0 ± 1,0 V, a temperatura controllata di 38°C. In parallelo, i provini restanti sono stati anodizzati in un bagno convenzionale ad acido cromico (CAA) secondo la specifica MIL-PRF-8625 Tipo I [12]. Al termine dei processi di anodizzazione, tutti i provini sono stati accuratamente risciacquati con acqua deionizzata.

I provini trattati in acido tartarico-solforico (TSAA) sono stati sottoposti al processo di sigillatura a doppio stadio (Double-Step Sealing, DSS). Nella prima fase, i provini sono stati immersi in una soluzione acquosa statica a base di cromo trivalente e potassio fluorozirconato (36 g / L), a 40 °C. Successivamente, dopo risciacquo intermedio in acqua deionizzata, i provini sono stati sottoposti a passivazione (post-trattamento) immergendoli in una soluzione acquosa statica a base di lantanio nitrato esaidrato (10 g / L) e perossido di idrogeno (6 g / L). Dopo il processo di sigillatura a doppio stadio, i provini sono stati accuratamente risciacquati in acqua deionizzata.

Per confronto, i provini processati con CAA sono stati sigillati mediante immersione in acqua deionizzata calda, a temperatura non inferiore ai 96°C per 15 minuti; in ambito industriale, questo trattamento di sigillatura viene convenzionalmente indicato come acqua bollente. Post sigillatura, tutti i provini sono stati asciugati a temperatura ambiente, sino a completa essiccazione della superfice.

La caratterizzazione morfologica della superficie e la misura dello spessore dello strato anodico sono state effettuate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia RX a dispersione di energia (EDS). Le analisi sono state condotte utilizzando un microscopio elettronico a scansione Jeol JSM-IT500LV, equipaggiato con un rivelatore EDS Oxford Ultim® Max40, integrato nel software di acquisizione e analisi AzTec Live (Oxford Instruments). Le misure di spettroscopia RX fotoelettronica (XPS) sono state eseguite utilizzando un sistema Phoibos 150 MCD (SPECS GmbH), dotato di sorgente a raggi X con anodi in alluminio e magnesio. Sono state impiegate le radiazioni Al Kα e Mg Kα non monocromatiche ($h\nu$ = 1486,6 eV e 1253,6 eV, rispettivamente), con tensione di esercizio pari a 10 kV e potenza di 200 W per ciascun anodo. Gli elettroni fotoemessi sono stati analizzati mediante un analizzatore emisferico di energia elettronica da 150 mm. Le attività sperimentali sono state condotte con il supporto e le infrastrutture del Dipartimento di Fisica del Politecnico di Milano. La resistenza alla corrosione è stata valutata con la prova in nebbia salina neutra (SST) in accordo allo standard ASTM B117 [13], utilizzando una camera di nebbia salina Ascott CC 1300 IP. I bordi dei provini sono stati mascherati utilizzando paraffina disciolta per prevenire l'innesco preferenziale della corrosione lungo le estremità. Il test è stato condotto utilizzando una soluzione di cloruro di sodio al 5 ± 1 %. I provini sono stati posizionati sui supporti nella camera di nebbia salina con un'inclinazione di 6° rispetto alla verticale, in accordo alla MIL-PRF-8625 [12]. Le ispezioni sono state effettuate giornalmente per monitorare la resistenza alla corrosione dei rivestimenti oggetto di studio ed evidenze fotografiche sono state raccolte per documentare i fenomeni corrosivi.

RISULTATI

Morfologia della Superfice

La morfologia superficiale e lo spessore degli strati anodici sigillati sono stati analizzati e confrontati mediante micrografie ottenute da microscopia elettronica a scansione (SEM) e microscopia ottica su provini sezionati e inglobati. In figura 1 è riportato il confronto tra i substrati di lega AA2024-T3 sottoposti ad anodizzazione in acido tartarico-solforico (TSAA) e in acido cromico (CAA), sia in condizione sigillata sia non sigillata. I provini TSAA sono stati trattati con un processo di sigillatura alternativo a doppio stadio (DSS), mentre quelli CAA hanno subito la sigillatura convenzionale in acqua deionizzata bollente.

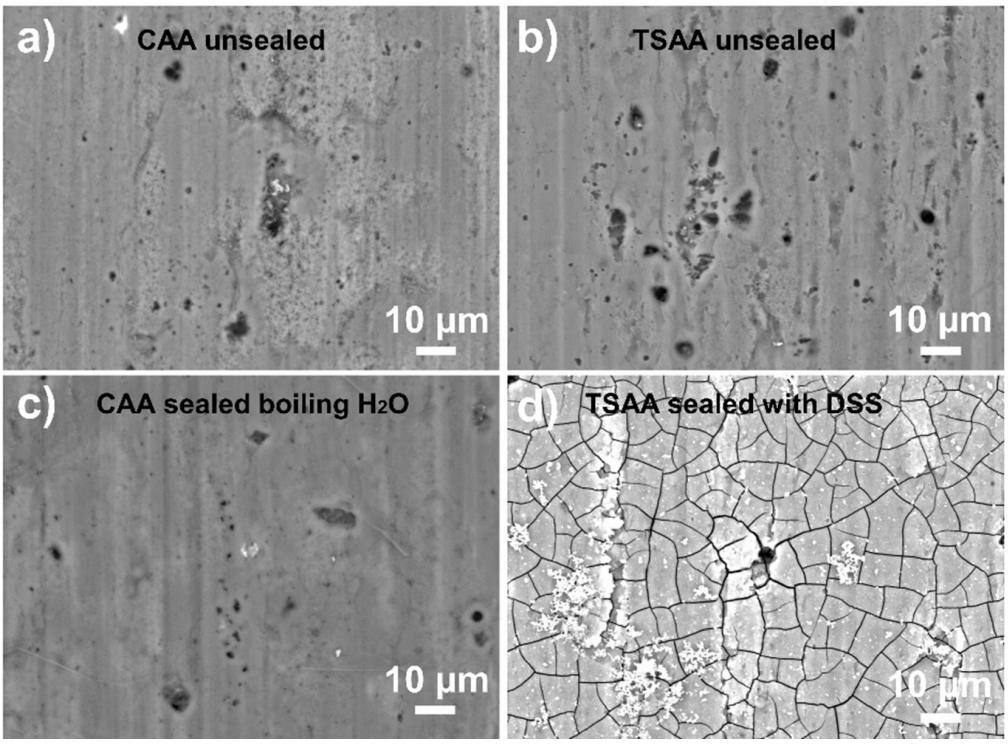


Fig.1 - Immagini SEM comparative della morfologia superficiale; a) CAA non sigillata, b) TSAA non sigillata, c) CAA sigillata con acqua bollente e d) TSAA sigillata con processo a doppio strato (DSS) / *Comparative SEM images of surface morphology: a) unsealed CAA, b) unsealed TSAA, c) CAA sealed with boiling water, and d) TSAA sealed with the double-stage sealing process (DSS).*

I rivestimenti anodici non sigillati CAA (Fig.1a) e TSAA (Fig. 1b) presentano caratteristiche morfologiche affini. In entrambi i casi, gli ossidi anodici sono compatti con una superfice contraddistinta dalla presenza di pori isolati di forma prevalentemente circolare, con distribuzione casuale ma omogenea sull'intera superficie del provino, e con dimensioni variabili. La morfologia dei rivestimenti anodici cambia invece significativamente a seguito dei due diversi processi di sigillatura. La sigillatura idrotermica eseguita su substrato anodizzato in acido cromico (CAA), come mostra Fig. 1c), produce una notevole riduzione della porosità superficiale e la presenza di sottili micro-cricche. La figura 1d) illustra la morfologia del substrato sottoposto ad anodizzazione in acido tartarico-solforico (TSAA), seguita dal trattamento di sigillatura a doppio stadio a base di zirconio e lantanio (DSS). Il rivestimento risultante appare caratterizzato da una fitta rete di cricche, con visibile presenza di precipitati. Al centro dell'immagine è possibile osservare un pit probabilmente nucleato e sviluppato durante la fase di disossidazione e successiva anodizzazione. La morfologia osservata, comunemente descritta come "a fango secco" (Fig. 1d), è riconducibile a quella tipica dei rivestimenti di conversione, come ampliamente documentato dalla letteratura scientifica [14-16]. È generalmente accettato che la formazione di cricche derivi dalle tensioni interne generate durante il processo di disidratazione del rivestimento, in fase di essiccazione [13]. Lo spessore medio del rivestimento ottenuto tramite anodizzazione cromica su lega 2024-T3 è compreso nel range 0.5 ÷ 7.5 micron [17], mentre tipicamente quello del rivestimento di TSAA è compreso range 3 ÷ 10 micron [18-19]. Le micrografie in sezione trasversale degli ossidi anodici sigillati, ottenuti mediante immersione in acqua deionizzata bollente e mediante trattamento a doppio stadio (DSS), sono riportate in figura 2. Il rivestimento ottenuto tramite anodizzazione cromica (CAA) seguito da sigillatura è stato quantificato in circa 1,6 µm, mentre quello relativo al trattamento TSAA con sigillatura DSS risulta significativamente maggiore, attestandosi intorno a 5,5 µm. Dall'analisi della sezione dell'ossido anodico di TSAA - DSS (Fig. 2b), si evidenzia la presenza di una struttura stratificata: uno strato interno, a contatto con il substrato metallico, e uno strato esterno, in prossimità dell'interfaccia con la resina di inglobamento.

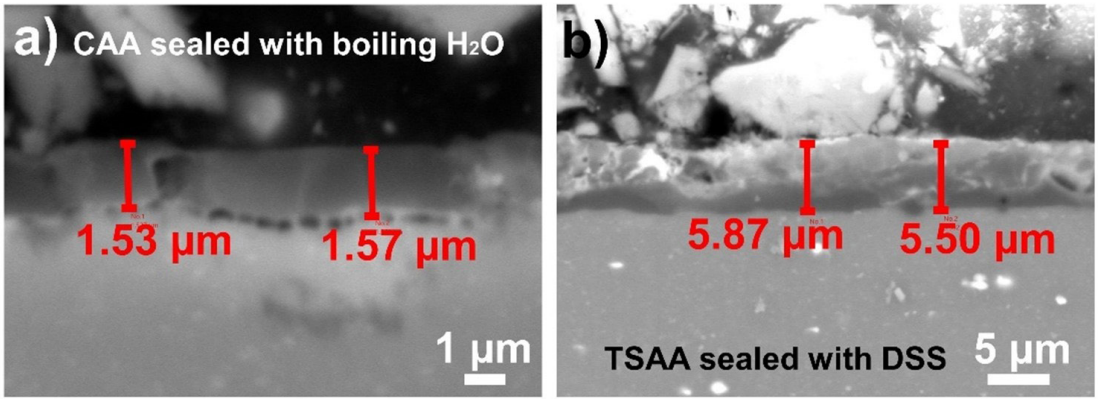


Fig.2 - Immagini morfologiche SEM della sezione trasversale e misurazione degli spessori anodici; a) CAA sigillata in acqua bollente e b) TSAA sigillata con processo a doppio strato (DSS) / *SEM cross-sectional images and anodic oxide thickness measurements: a) CAA sealed in boiling water and b) TSAA sealed with the double-stage sealing process (DSS).*

Composizione dello strato anodico sigillato con DSS

La prima fase del trattamento di sigillatura è assimilabile a una conversione a base di cromo trivalente. Come noto dalla letteratura, la conversione a base di triossido di cromo è caratterizzata da due strati, principalmente costituiti da ossidi, idrossidi e fluoruri di zirconio; ossidi e idrossidi di cromo e, possibilmente, anche da fluoruri e fluoroalluminati [20-23].

La composizione chimica rilevata risulta coerente con le evidenze sperimentali raccolte. Come mostrato dalla sezione riportata in figura 3, le analisi condotte tramite spettroscopia EDS sulla sezione del rivestimento, nella regione più esterna dello strato (Spettro 2) mostrano una concentrazione maggiore degli elementi tipicamente associati al processo di sigillatura DSS – in particolare, cromo (Cr), zirconio (Zr) e fluoro (F) – rispetto alla porzione interna dello strato anodico, all'interfaccia con il substrato AA2024-T3 (Spettro 3).

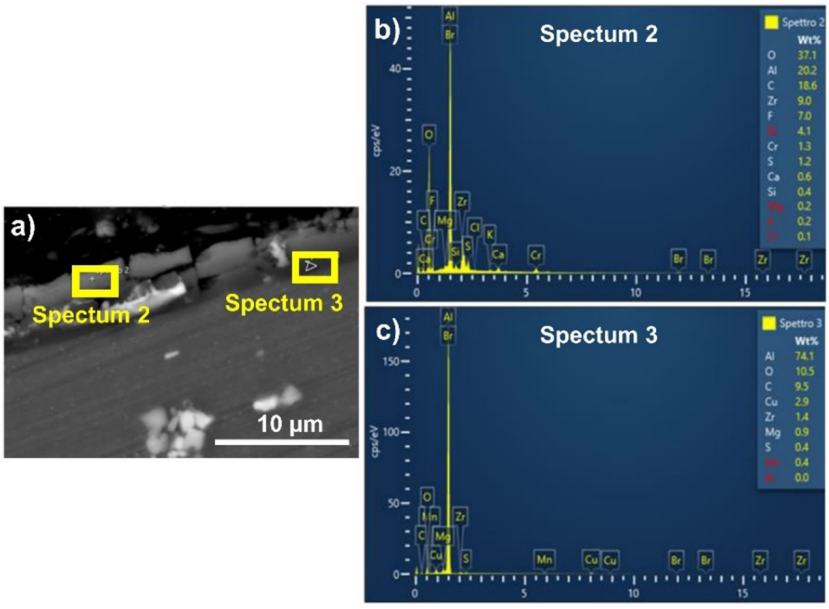


Fig.3 - a) immagine SEM e b-c) analisi EDS su sezione trasversale ottenuta da AA2024-T32024 T3 trattato con TSAA e sigillato con processo a doppio stadio (DSS) / *a) SEM image and b-c) cross-sectional EDS analysis on AA2024-T3 TSAA sealed with the double step sealing process (DSS).*

Questo arricchimento dello strato superficiale è una delle cause correlate alla maggiore suscettibilità della zona esterna alla formazione di cricche da idratazione, riconducibile alla natura igroscopica dell'ossido idrato e ai conseguenti cambiamenti volumetrici. Il cromo e lo zirconio risultano distribuiti lungo l'intero spessore del rivestimento, sebbene si osservi una progressiva diminuzione dei segnali relativi a Zr, Cr e O con l'aumentare della profondità, coerente con l'incremento dell'intensità del segnale di alluminio in prossimità dell'interfaccia con il substrato metallico. Le variazioni nelle intensità dei segnali di cromo e zirconio all'interno del rivestimento potrebbero essere attribuite a cambiamenti nella composizione del rivestimento e/o essere influenzate da un tasso di *sputtering* non uniforme durante l'analisi in profondità [23]. Nella regione più esterna del rivestimento (Spettro 2) è stata rilevata una significativa concentrazione di fluoro, suggerendo la possibile formazione di specie fluorurate quali CrF_3, AlF_3, AlOxF e ZrF_4. Tuttavia, il contributo specifico di tali composti fluorurati alle proprietà di resistenza alla corrosione del rivestimento rimane ancora non completamente chiarito [20,23]. Carbonio e zolfo sembrano essere presenti in tutte le regioni del rivestimento, possibilmente attribuibili a impurità oppure a residui dei processi precedenti. Inoltre, il picco del segnale di rame rilevato vicino all'interfaccia rivestimento/lega indica un arricchimento localizzato dell'alligante di rame nel substrato di alluminio immediatamente al di sotto del rivestimento.
L'analisi EDS condotto sulla superfice, riportata in figura 4, condotta su provini anodizzati in TSAA e sigillati con il processo DSS conferma la presenza diffusa di cromo, zirconio, ossigeno e fluoro e la loro dispersione su tutta la superfice analizzata.

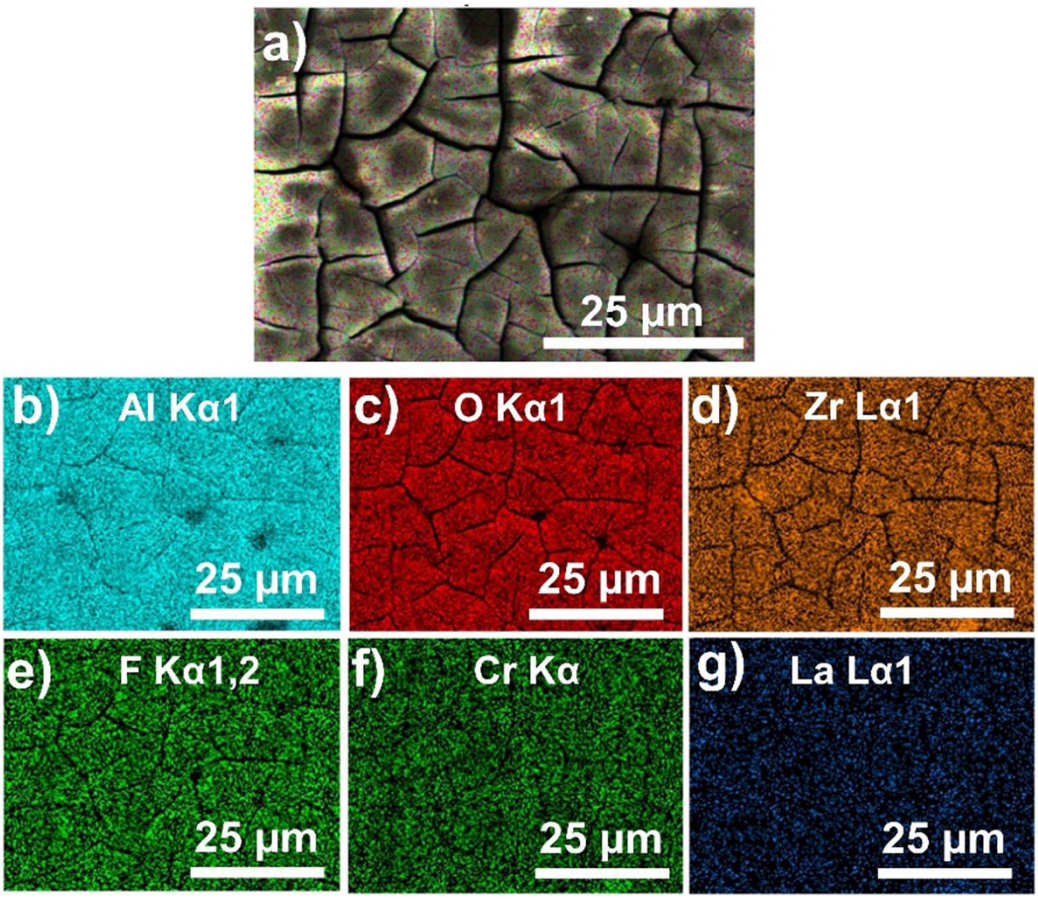


Fig.4 - a) Analisi EDS della superfice ottenuta da AA2024-T32024 T3 trattato con TSAA e sigillato con processo a doppio stadio (DSS), b - g) mappe degli elementi / *EDS analysis of the surface obtained from AA2024-T3 treated with TSAA and sealed using a double-stage sealing (DSS) process; b - g) elemental maps.*

Inoltre, è stata rilevata la presenza di lantanio, coerente con la composizione chimica della soluzione utilizzata nella fase di post-trattamento passivante e con i meccanismi di ossidazione attesi, favoriti anche dalla presenza di perossido di idrogeno. Quest'ultimo, in particolare, è noto per promuovere l'ossidazione del Cr(III) a Cr(VI). Al fine di indagare l'eventuale presenza di Cr(VI) all'interno del rivestimento, quest'ultimo è stato caratterizzato mediante spettroscopia fotoelettronica (XPS), come illustrato in figura 5.

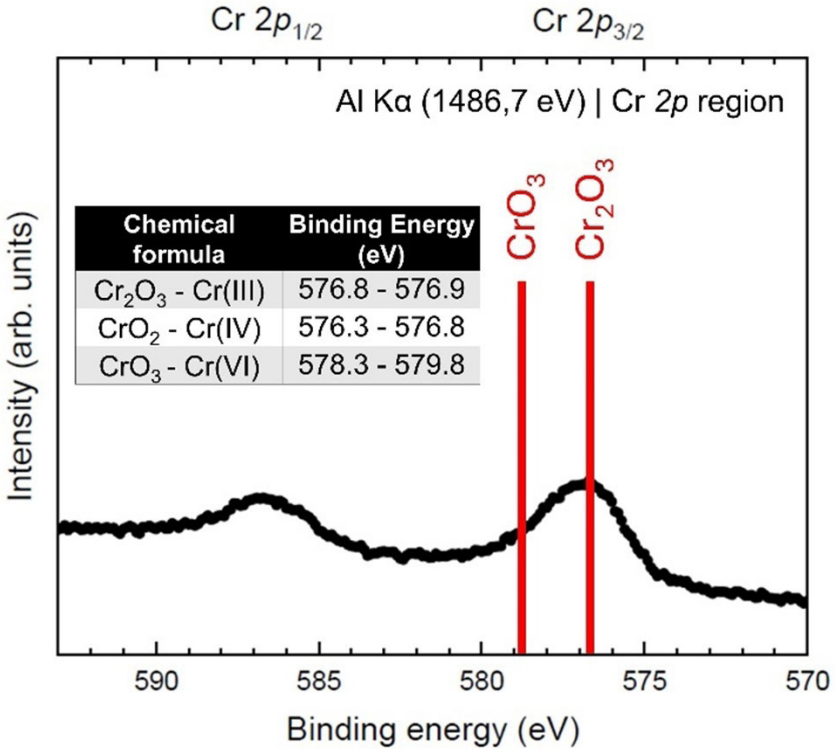


Fig.5 - Spettro XPS acquisito con emissione AL Kα (hν = 1486.7 eV) della superfice trattata con processo di sigillatura a doppio stadio (DSS) / XPS spectrum acquired with Al Kα emission line (hν = 1486.7 eV) of the specimen's surface treated with the double step sealing.

Lo spettro XPS relativo alla regione Cr 2p, ottenuto analizzando il rivestimento di conversione formato sulla superficie del coupon in alluminio, mostra un picco predominante a un'energia di legame di circa 576,8 eV, attribuibile alla presenza di Cr_2O_3, in accordo con la natura chimica del bagno di conversione. Non sono invece rilevabili caratteristiche spettrali riconducibili alla presenza di cromo esavalente. Questo risultato potrebbe essere attribuibile a una scarsa quantità di cromo trivalente disponibile alla reazione con H_2O_2. Di conseguenza, la quantità di cromo esavalente risulta al di sotto del limite di rilevabilità della tecnica XPS.

A tal proposito, Ely et al.[20] hanno condotto un'approfondita analisi sulla distribuzione in sezione del Cr(III) e Cr(VI) nello strato in analisi, dimostrando che il Cr(VI) è localizzato esclusivamente alla superficie esterna del rivestimento, mentre il lantanio risulta distribuito sia superficialmente sia all'interno della matrice ossidica. Lo studio evidenzia come nel primissimo strato di rivestimento il contenuto di Cr(VI) raggiunge ~ 3 % at., mentre scende al ~ 0,1 % at. nello strato in prossimità del substrato metallico. Considerando lo spessore complessivo dello strato, si può concludere che il contenuto massimo di Cr(VI) risulta ampiamente inferiore allo 0,1% in peso (wt.%), limite stabilito dalla normativa europea REACH. [9] Questa distribuzione stratificata indica differenti cinetiche di diffusione e reattività delle specie di passivazione durante la fase finale di sigillatura. Tale osservazione supporta l'ipotesi di un ambiente ossidante localizzato in superficie, promosso dalla presenza di perossido di idrogeno, che favorisce la formazione transitoria di Cr(VI), stabilizzato successivamente solo all'interfaccia con l'ambiente esterno.

Resistenza alla corrosione

La resistenza a corrosione è stata testata per confronto diretto tra i due rivestimenti in analisi.

La figura 6 mostra l'evoluzione del comportamento a corrosione dei provini trattati con anodizzazione in acido cromico (CAA) e sigillati in acqua deionizzata bollente, rispetto a quelli anodizzati con TSAA e successivamente sigillati tramite processo a doppio stadio (DSS), sia prima (Fig. 6a e 6c) sia dopo 1500 ore di esposizione in nebbia salina (Fig. 6b e 6d).

Dopo il test accelerato in nebbia salina (SST), i provini sottoposti a trattamento CAA mostrano un'intensa degradazione della superfice (Fig. 6b), con diffuso fenomeno di *pitting* e presenza estesa di prodotti di corrosione su tutta l'area esposta. Al contrario, i provini trattati con TSAA e sigillati mediante DSS evidenziano una risposta significativamente migliore (Fig. 6d), con un numero limitato di *pitting*, di piccole dimensioni e stabilizzati, in assenza di prodotti di corrosione visibili.

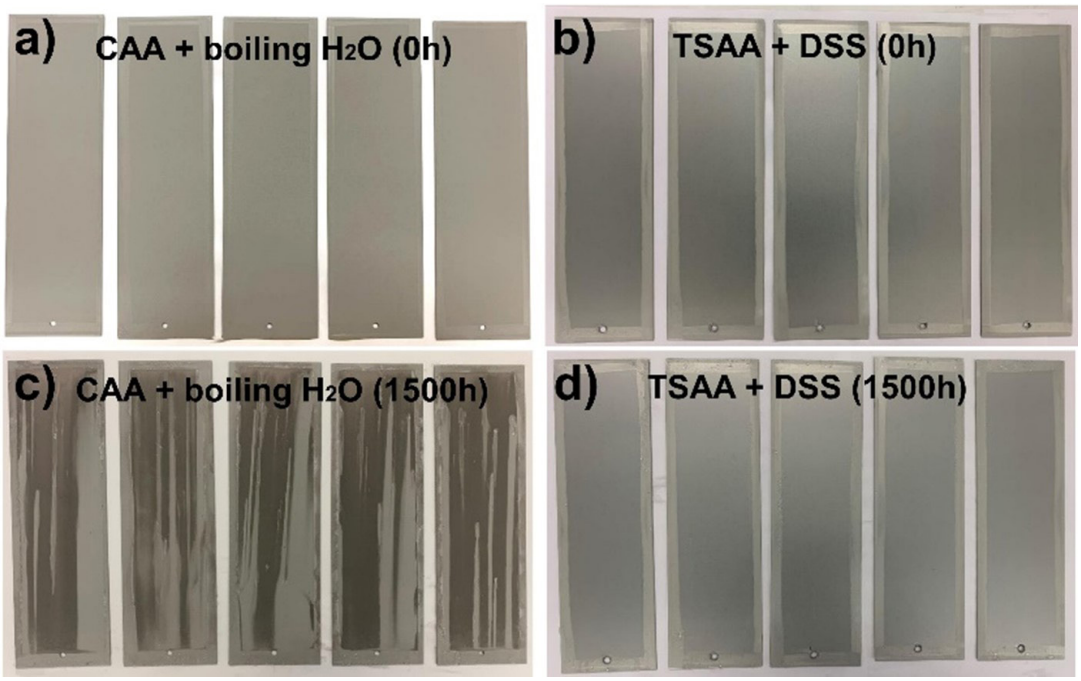


Fig.6- Prova di Resistenza a Corrosione. Confronto tra i provini trattati in CAA sigillati in acqua deionizzata bollente dopo a) 0 h e b) 1500 h di nebbia salina; confronto tra i provini trattati in TSAA sigillati con processo a doppio stadio (DSS) dopo c) 0 h e d) 1500 h di nebbia salina / *Corrosion Resistance Test. Comparison between CAA-treated samples sealed in boiling deionized water after a) 0 h and b) 1500 h of salt spray exposure; comparison between TSAA-treated samples sealed with the double-stage sealing (DSS) process after c) 0 h and d) 1500 h of salt spray exposure.*

L'efficacia della sigillatura nel migliorare le proprietà protettive dei rivestimenti anodici è documentata in letteratura. Ely et al. [20] hanno evidenziato che opportuni trattamenti di sigillatura post-anodizzazione determinano un incremento dei potenziali di corrosione (E_{corr}) e del potenziale di pitting (E_{pit}), accompagnato da una riduzione delle correnti anodiche e catodiche, indicando una minore suscettibilità alla corrosione. Tali evidenze sono coerenti e supportano i risultati ottenuti nel presente studio, in cui la sigillatura DSS ha mostrato una significativa riduzione dei fenomeni di pitting e dei prodotti di corrosione, portando a un marcato miglioramento della resistenza alla corrosione in nebbia salina.

CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare il processo di sigillatura a doppio strato a base di cromo trivalente sull'anodizzazione tartarico-solforico, analizzando

il meccanismo sinergico dei due bagni e il ruolo dei principali elementi costituenti. Si sono considerate caratteristiche morfologiche e prestazionali dei campioni anodizzati e si è valutato l'effetto del processo di sigillatura DSS in termini di comportamento protettivo a corrosione, per confronto con la convenzionale sigillatura in acqua bollente su anodizzazione all'acido cromico.

Le principali conclusioni dello studio sono:

1. Il primo stadio del processo DSS agisce come strato di conversione trivalente, promuovendo l'incorporazione di Cr(III) e Zr, mentre il post-trattamento consente l'assorbimento di inibitori di corrosione, che influenzano positivamente le proprietà di protezione dalla corrosione.
2. La sigillatura DSS conferisce alla superfice una morfologia a "fango secco", ben aderente e caratterizzato da una fitta rete di cricche. La morfologia è comunemente riconducibile a quella dei rivestimenti di conversione chimica.
3. La sigillatura DSS produce una struttura caratterizzata da due strati. La regione prossima all'interfaccia tra strato anodico/substrato è costituita principalmente da ossidi e idrossidi di cromo-zirconio, alluminati; mentre la regione più esterna si arricchisce di specie fluorurate (CrF_3, AlF_3, AlOxF e ZrF_4) e lantanio, quest'ultimo associato alla fase di post trattamento.
4. La presenza di Cr(VI) non è stata riscontrata dalle analisi XPS, probabilmente sotto il limite di sensibilità dello strumento. Ciò è dovuto a una scarsa disponibilità di cromo trivalente alla reazione con il perossido di idrogeno del post-trattamento. Si può concludere che il contenuto massimo di Cr(VI) risulta inferiore al limite stabilito dalla normativa europea REACH, confermando la natura sostenibile del processo DSS.
5. Il sistema TSAA-DSS dimostra una maggiore efficacia nel garantire protezione dalla corrosione in ambienti aggressivi quando confrontato con rivestimento CAA sigillato in acqua bollente.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. Vargel, M. Jacques, and M. P. Schmidt, Corrosion of aluminium, p. 113, Elsevier (2004).
[2] T. H. Muster, A. E. Hughes, G. E. Thompson, Copper distribution in aluminium alloys, Ph. D.c2009; 1st ed.
[3] Z. Huda; N. I. Taib; T. Zaharinie, Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloys, Materials Chemistry and Physics 13(2-3), pp. 515-517 (2009).
[4] Y. Zuo, P.H. Zhao, J.M. Mao, The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions, Surf. Coat. Technol. 166, pp. 237-242 (2003).
[5] N. Hu, X. Dong, X. He, J.F. Browning, D.W. Schaefer, Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide, Corros. Sci. 97, pp.17-24 (2015).
[6] A. Collazo, I. Ezpeleta, R. Figueroa*, X.R. Nóvoa, C. Pére, Corrosion protection properties of anodized AA2024T3 alloy sealing with organic-based species, Prog. Org. Coat. 147 105779 (2020)
[7] M.W. Kendig, R.G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, Corrosion 59 pp. 379-400 (2003).
[8] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Chromium, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2012.
[9] European Chemical Agency, REACH Annex XIV.
[10] U.S. Environmental Protection Agency - Agency for Toxic Substances and Disease Registry Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Chromium Toxicity.
[11] AMS 4073, SEA International.
[12] MIL-PRF-8625, Military Specification.
[13] ASTM B117, Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.
[14] V. Laget, C. S. Jeffcoate, H. S. Isaacs, and R. G. Buchheit, Dehydration-Induced Loss of Corrosion Protection Properties in Chromate Conversion Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3, J. Electrochem. Soc., 150, B425 (2003).
[15] X. Zhang, C. van den Bos, W. G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, and J. H. W. de Wit, Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc, Surf. Coatings Technol., 199, p. 92 (2005).
[16] Y. Guo, G. S. Frankel, Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3, Surf. Coatings Technol., 206, 3895 (2012).
[17] J.M. Runge, The Metallurgy of Anodizing Aluminium, Springer Nature (2018).
[18] M. H. Setianto, Akhmad A. Korda, Characterization of Tartaric-Sulphuric Acid Anodized 2024- T3 Aluminium Alloys with Anodizing Potential Variation, Journal of Physics: Conf. Series 1204 012039 (2019).

[19] M. García-Rubio, M.P. de Lara, P. Ocón, S. Diekhoff, M. Beneke, A. Lavía, I. García, Effect of postreatment on the corrosion behaviour of tartaric-sulphuric anodic films, Electrochim. Acta 54 pp. 4789–4800 (2009).
[20] M. Ely, J. Swiatowska, A. Seyeux, S. Zanna, P. Marcus, Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3, J. Electrochem. Soc., 164 (6) C276-C284 (2017).
[21] L. Li, G. P. Swain, A. Howell, D. Woodbury, and G. M. Swain, Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3, J. Electrochem. Soc., 158, C274 (2011).
[22] Y. Guo, G. S. Frankel, Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3, Surf. Coatings Technol., 206, 3895 (2012).
[23] J. Qi, T. Hashimoto, J. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, and G. E. Thompson, Formation of a Trivalent Chromium Conversion Coating on AA2024-T351 Alloy, J. Electrochem. Soc., 163, C25 (2016).

Advanced Hexavalent Chromium-free Sealing of Anodized Aluminium Alloys for the Aerospace Industry

This study investigates the impact of a trivalent chromium based double-step (DSS) sealing process on Tartaric-Sulphuric Acid Anodising (TSAA) coating, emphasising the formation of an inhibitor-containing Zr-La oxide and hydroxide layer. The process involves an initial sealing layer embedded within the anodic layer's pores, followed by the formation of a secondary layer through post-treatment. SEM and EDS analyses confirmed the presence of well-known corrosion inhibitors integrated into the sealing layer. Salt spray tests have demonstrated superior corrosion resistance in double-step sealed coating, achieving long-term active protection for 2024-T3 aluminium alloys when compared to traditional hexavalent chrome-based anodising (CAA) sealed in deionised boiling water. Additionally, the dual functionality of this process, which also acts as a conversion layer, introduces an industrial innovation that can optimise the galvanic line layout, positioning it as a sustainable alternative to the hexavalent chromium-based anodising sealing and conversion coating.

KEYWORDS: DOUBLE-STEP SEALING; ANODISING; CONVERSION COATING; TRIVALENT CHROMIUM; REACH; CORROSION; AEROSPACE;

TORNA ALL'INDICE >