

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
DIPARTIMENTO INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE



DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA
DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE
indirizzo in
Tecnologie e Sistemi di Produzione

XX ciclo
TESI DI DOTTORATO

**ANODIZZAZIONE DI LEGHE LEGGERE A BASSO IMPATTO
AMBIENTALE**

COORDINATORE
PROF. CH.MO
ING. GIUSEPPE GIORLEO

DOTTORANDO
ING. VINCENZA MARZOCCHI

TUTOR
CH.MO. PROF. ING.
BELLUCCI FRANCESCO

ANNO ACCADEMICO 2006-2007

INDICE

I. Sommario	3
II. Introduzione.....	4
1. Ossidazione anodica: cenni	4
1.1 <i>Crescita del film</i>	4
2. La conducibilità ionica nel film ossido	5
3. Film barriera e film porosi.....	5
3.1 <i>Film barriera</i>	5
3.2 <i>Film porosi</i>	6
4. Film poroso d'interesse industriale di alluminio e sue leghe	6
4.1 <i>Composizione dell'elettrolita</i>	7
4.2 <i>Controllo galvanostatico</i>	8
4.3 <i>Controllo potenziostatico</i>	9
4.4 <i>Controllo Potenziodinamico</i>	10
III. Materiali e metodi	11
1. Materiale.....	12
2. Metodi	12
2.1 <i>Pretrattamento</i>	12
2.2 <i>Procedura di Anodizzazione</i>	12
2.3 <i>Procedura di Anodizzazione in un bagno invecchiato</i>	16
2.4 <i>Prove di resistenza alla corrosione</i>	17
2.5 <i>Preparazione dei campioni</i>	18
2.6 <i>Indagine morfologica</i>	18
IV. Influenza della composizione del bagno di anodizzazione	23
1. Crescita dello strato anodico	24
1.1 <i>Campione G1-N</i>	24
1.2 <i>Campione G1-A</i>	29
1.3 <i>Campione G1-B</i>	32
1.4 <i>Campione G1-C</i>	36
1.5 <i>Campione G1-D</i>	38
2. L'ossido anodico nelle soluzioni del gruppo 1 (G1).....	41
2.1 <i>Risultati preliminari</i>	43
3. Morfologia dello strato anodico	45
3.1 <i>Campioni pre-trattati</i>	45
3.2 <i>Campioni G1-N</i>	55
3.3 <i>Campione G1-A</i>	63
3.4 <i>Campione G1-B</i>	64
3.5 <i>Campione G1-C</i>	68
3.6 <i>Campione G1-D</i>	72
4. Conclusioni preliminari	75
5. Comportamento in libera corrosione.....	77
6. Caratterizzazione elettrochimica in DC.....	78
6.1 <i>Campione G1-N</i>	78

6.2	<i>Campione G1-A</i>	79
6.3	<i>Campione G1-B</i>	80
6.4	<i>Campione G1-D</i>	81
7.	Conclusioni preliminari.....	82
8.	Conclusioni I.	83
V.	Influenza dell'invecchiamento del bagno di anodizzazione.....	85
1.	Crescita dello strato anodico	86
2.	Confronto con il gruppo G1	93
3.	Risultati pleniminari	96
4.	Morfologia dello strato anodico	97
5.	Conclusioni preliminari.....	101
6.	Comportamento in libera corrosione.....	102
6.1	<i>Soluzione di Na₂SO₄</i>	102
6.2	<i>Soluzione di NaCl</i>	105
7.	Conclusioni preliminari.....	106
8.	Caratterizzazione elettrochimica in DC.....	107
8.1	<i>Soluzione di Na₂SO₄</i>	107
8.2	<i>Soluzione di NaCl</i>	110
9.	Conclusioni preliminari.....	112
VI.	Influenza dell'inquinamento del bagno di anodizzazione.....	113
1.	Crescita dello strato anodico	114
2.	L'ossido anodico nelle soluzioni del gruppo 3 (G3).....	120
3.	Confronto tra i gruppi G1, G2 e G3	121
4.	Risultati pleniminari	123
5.	Comportamento in libera corrosione.....	124
5.1	<i>Soluzione di Na₂SO₄</i>	124
5.2	<i>Soluzione di NaCl</i>	126
6.	Conclusioni preliminari.....	127
7.	Caratterizzazione elettrochimica in DC.....	128
7.1	<i>Soluzione di Na₂SO₄</i>	128
7.2	<i>Soluzione di NaCl</i>	130
8.	Conclusioni preliminari.....	133
VIII.	Conclusioni.....	135
IX.	Bibliografia.....	138

I. Sommario

In questo lavoro sono stati affrontati tre aspetti fondamentali dei film anodici accresciuti su una lega di alluminio per uso aeronautico. Lo scopo principale è stato quello di studiare l'affidabilità di film anodici accresciuti in una soluzione a basso impatto ambientale.

L'affidabilità è stata valutata attraverso prove elettrochimiche e analisi morfologica dei film anodizzati.

E' ampiamente documentato nella letteratura scientifica, il comportamento alla corrosione di alluminio anodizzato, così come nel ruolo dello spessore e struttura dell'ossido anodico superficiale [1,2,3,4,5]. E' altresì noto che ioni aggressivi, come ad esempio lo ione cloruro, sono causa di degradazione dell'ossido inducendo breakdown localizzati e pitting [6,7,8]. L'inizio del fenomeno di rottura dell'ossido anodico è stato attribuito alla dissoluzione o all'assottigliamento del film superficiale, che facilita l'adsorbimento/incorporazione dello ione aggressivo Cl⁻[9,10].

L'anodizzazione di leghe di alluminio in acido cromico per applicazioni aerospaziali resta il più efficace nella protezione alla corrosione; tuttavia, la sostituzione di trattamenti a base di cromo VI è resa necessaria sia per questioni ambientali che per il costo connesso allo smaltimento dei rifiuti. Di conseguenza gli studi più recenti si stanno indirizzando verso confrontabili sostituti [11] [12]. L'aggiunta di acidi organici ai convenzionali bagni di anodizzazione hanno ricevuto attenzione solo recentemente, l'aggiunta di acido tartarico al bagno di acido solforico è per promuovere film colorati integralmente. Kape [13] ha esaminato un largo range di acidi organici aggiunti all'acido solforico.

In questo lavoro sono riportati i risultati relativi alla cinetica di formazione ed al comportamento elettrolitico di leghe di 2024-T3 bare anodizzate in acido solfo-tartarico in accordo con il brevetto Alenia. In particolare sono stati presi in esame i seguenti effetti:

- Influenza del bagno di anodizzazione;
- Influenza dell'inviechiamento del bagno di anodizzazione;
- Influenza dell'inquinamento del bagno di anodizzazione.

Da cui è stato valutato il comportamento a corrosione dell'ossido formato in diverse condizioni.

II. Introduzione

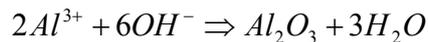
1. Ossidazione anodica: cenni

L'alluminio esposto all'atmosfera forma immediatamente un film il cui spessore dipende dalla composizione della lega e dal tempo di esposizione, ma è normalmente compreso nel range di 5 – 15 nm di spessore. Questo processo naturale d'ossidazione si arresta spontaneamente ed una ulteriore ossidazione del metallo può essere ottenuta soltanto attraverso un'applicazione di potenziali anodici in elettroliti specifici. Questo processo è chiamato anodizzazione e l'ossido ottenuto è noto come film anodico. La morfologia del film ottenuto è fortemente influenzata dalla composizione dell'elettrolita e dal modo con cui viene fornita la corrente o il potenziale.

Per ottenere un film anodico il campione dev'essere connesso all'uscita positiva di un generatore elettrico in corrente continua, mentre il polo negativo deve essere connesso ad un opportuno controelettrodo che funge da catodo della cella galvanica.

1.1 Crescita del film

La reazione attraverso cui il film si forma è la seguente:



L'entalpia molare standard di formazione di Al_2O_3 è:

$$\Delta_f H^{\circ}_{\text{solid}} = -1675.7 \text{ kJ/mol},$$

Mentre l'entropia molare standard è

$$S^{\circ}_{\text{solid}} = 50.92 \text{ J/(mol K)},$$

Di conseguenza la variazione di energia libera di Gibbs a $T=298 \text{ K}$ sarà pari a:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -1675.7 - 15.17 = -1690.087 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

Questo risultato comporta che a temperatura ambiente la reazione è spontanea, giustificando altresì la presenza dell'ossido formato all'aria.

2. La conducibilità ionica nel film ossido

Esiste un grande interesse nella determinazione di una relazione analitica tra un flusso di corrente che attraversa un film barriera, e le altre variabili, come ad esempio spessore del film, voltaggio o forza del campo elettrico. Così Bernard e Cooke [14] hanno dimostrato che la relazione:

$$i = \alpha e^{\beta V / s}$$

(dove i è la densità di corrente delle specie ioniche nel film, α e β sono costanti dipendenti dalla temperatura e V è il potenziale [15] ed s è lo spessore del film) è sufficientemente accurata e tale da legare tra loro le grandezze citate. Poiché lo spessore dell'ossido è circa di 1nm/V, il campo elettrico che lo attraversa è di circa 10^8 V/m. Un campo elettrico così può provocare rottura localizzata del film barriera (breakdown).

3. Film barriera e film porosi

3.1 Film barriera

Anodizzando l'alluminio in soluzioni di borati, tartrati, citrati, tungstati e fosfati prossime alla neutralità, nelle quali la dissoluzione del film anodico non è significativa, si formano film compatti. A causa della totale assenza di porosità, questi film sono chiamati *film tipo barriera* o più semplicemente *film barriera*.

La crescita dei film avviene imponendo campi elettrici molto elevati e costanti, con un'efficienza Faradica prossima al 100%. L'ispessimento del film avviene in maniera assai uniforme. La crescita del film si realizza sia all'interfaccia metallo/ossido che ossido/elettrolita, per migrazione delle specie O^{2-}/OH^- e Al^{+3} . E' ormai accertato che il 60% del film si forma all'interfaccia metallo/ossido e il rimanente 40% all'interfaccia ossido/elettrolita, senza formazione significativa nel bulk del film [16]. A seconda del tipo di elettrolita presente in soluzione, possono incorporarsi nel film durante il processo di crescita differenti quantità di specie anioniche. Tali specie possono essere immobili o mobili nel film di allumina sotto l'azione del campo elettrico.

La crescita del film anodico può essere eseguita imponendo il valore della d.d.p alla cella (crescita potenziostatica), oppure variando il potenziale di cella da quello di circuito aperto al valore finale desiderato (crescita potenziodinamica), o, più comunemente, imponendo

una corrente costante di cella (crescita galvanostatica). Lo spessore del film è proporzionale al potenziale finale di anodizzazione, che viene solitamente indicato come potenziale di formazione del film, U_f .

3.2 Film porosi

Se l'allumina è leggermente solubile nell'elettrolita di anodizzazione, caso in cui il pH è lontano dalla neutralità, si osserva, generalmente, la formazione di un ossido anodico con morfologia porosa. La prima fase della crescita del film consiste nella formazione di un film tipo barriera, le locali inomogeneità nel film stesso e gli stress meccanici generano punti preferenziali in cui si innescano processi di dissoluzione, e da cui partirà la formazione di un poro. Il film di ossido anodico, così ottenuto, è composto da pacchetti di celle esagonali, contenute un poro cilindrico al centro. Alla base del poro si osserva lo strato barriera (Fig.1) [17]

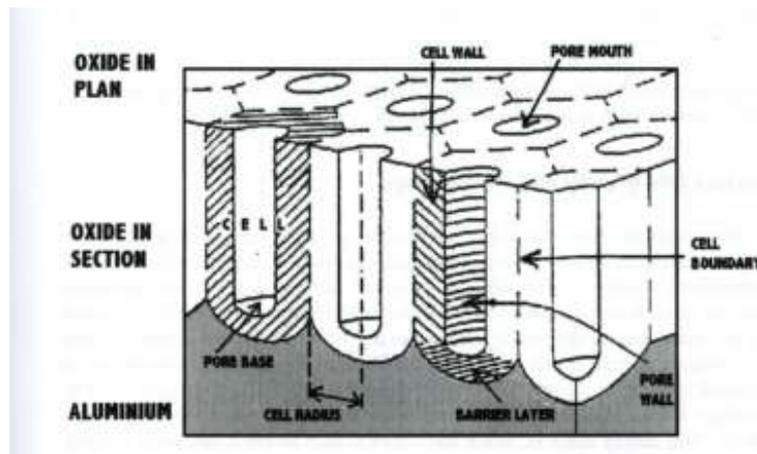


Figura 1 Rappresentazione schematica di un anodico film poroso, principali caratteristiche della morfologia

4. Film poroso d'interesse industriale di alluminio e sue leghe

I parametri operativi caratteristici di un processo industriale per la realizzazione di film anodici su alluminio e sue leghe, sono:

- Composizione dell'elettrolita,
- Modalità di applicazione della forza spingente (corrente costante, d.d.p. costante, anodizzazione potenziodinamica)
- Temperatura.

La temperatura ha un importante effetto sulle proprietà meccaniche e morfologiche del film anodico e deve essere tenuta intorno al valore ottimale.

Le caratteristiche del film anodico sono, ovviamente, affette dagli elementi alliganti presenti nella matrice di alluminio e dal trattamento termico subito, quest'ultimo determina la dimensione e la distribuzione delle fasi secondarie.

Si esaminano brevemente i fattori caratterizzanti l'accrescimento del film anodico

4.1 Composizione dell'elettrolita

Gli elettroliti di interesse industriale, per la formazione di un film poroso, sono essenzialmente:

- Elettroliti a base di acido cromico;
- Elettroliti a base di acido solforico;
- Elettroliti a base di acido ossalico;
- Miscele di elettroliti.

L'acido cromico è stato usato fin dal 1920 per l'anodizzazione di tipo protettivo sull'alluminio e le sue leghe. Gli elettroliti a base di acido cromico (CAA) normalmente contengono 30-100 g/l di CrO_3 , la temperatura di lavoro è tra 35 e 42°C. Il primo processo CAA prevedeva un incremento del potenziale per step di circa 5V da 0 a 40V, la durata di questa fase è di circa 10 min. Il voltaggio veniva poi mantenuto a 40V per 20 min; ed infine innalzato in 5 min fino 50 V e mantenuto per altri 5 min.

L'acido cromico genera una morfologia porosa, ma lo spessore ottenibile attraverso il ciclo tradizionale è non più alto di 5/8 micron. Il cromato non risulta incorporato in quantità significanti nel film. L'eccellente resistenza alla corrosione ottenibile con CAA è dovuta di fatto ai cromati residui adsorbiti nei pori che sono in grado di garantire la ripassivazione del metallo nei casi in cui si ha un danno locale nell'ossido anodico. Normalmente i film in acido cromico non sono sigillati.

Gli elettroliti a base di acido solforico sono stati largamente usati nella pratica industriale [18]. La concentrazione di acido solforico nel processo industriale è tra 10 e 25% in peso, con una d.d.p. applicato variabile tra 10 e 22V. La temperatura del bagno viene mantenuta tra 15 e 24 °C. la durata del ciclo è di circa 60 min, il film anodico generato è incolore, o per alcune leghe grigio marrone esso è adatto ad una susseguente sigillatura idrotermica.

Lo ione solfato può essere incorporato nel film anodico, ma questo non inibisce l'idratazione dell'allumina. I pezzi anodizzati in un bagno di acido solforico mostrano una resistenza alla corrosione che è generalmente più bassa dei pezzi anodizzati in acido cromico, perchè gli ioni solfati non sono in grado di ripassivare la superficie del metallo nel caso di un danno con conseguente esposizione diretta del metallo all'ambiente corrosivo.

Nonostante ciò le soluzioni a base di acido solforico sono tra le più promettenti per la sostituzione di quelle all'acido cromico. Nella pratica alla soluzione di acido solforico, vengono, spesso, aggiunti additivi tali da migliorare la resistenza alla corrosione del manufatto.

Alcuni nostri studi, relativi all'influenza dell'aggiunta dell'acido tartarico, ad una soluzione di acido solforico [19], hanno dimostrato che il comportamento all'anodizzazione è principalmente determinato dall'acido solforico, mentre l'acido tartarico ha solo l'effetto di abbassare la corrente di anodizzazione, se aggiunto in grosse quantità (80g/l).

L'anodizzazione può essere effettuata in condizione di controllo del potenziale o della corrente.

4.2 Controllo galvanostatico

L'anodizzazione in condizioni galvanostatiche permette di mantenere una crescita costante dell'ossido nel tempo, la d.d.p applicata è determinata dal valore degli altri parametri di processo ed è tale da mantenere la $i=\text{cost}$. La tipica risposta potenziale tempo in condizioni galvanostatiche è rappresentata in Fig. 2 (a).

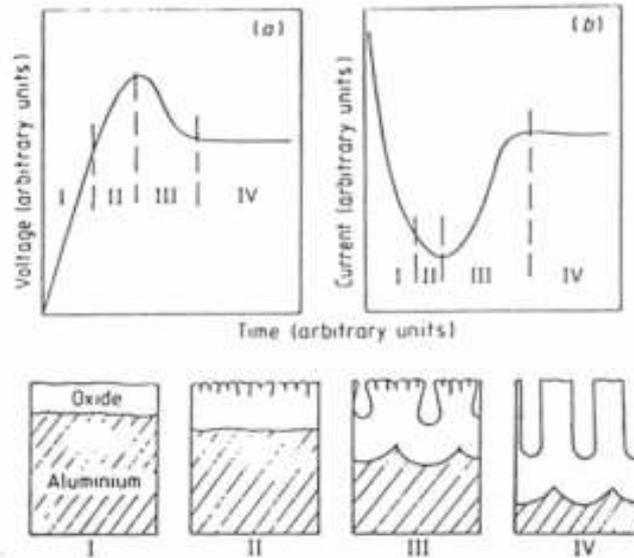


Figura 2 rappresentazione schematica dello sviluppo di un film anodico poroso in: (a) controllo galvanostatico; (b) controllo potenziostatico.

La parte iniziale della curva (parte I) è caratterizzata da un incremento lineare del potenziale nel tempo. In questa fase si ha la crescita dello strato barriera, con un'efficienza del 60%. Il potenziale aumenta perché la resistenza elettrica del film è funzione del suo spessore, nel frattempo la crescita del film è costante, lo spessore (e la resistenza ohmica) dell'ossido crescono linearmente con il tempo. Il punto in cui la curva potenziale/tempo devia dalla linearità dà una stima dello spessore dello strato barriera iniziale (parte II in fig 2a). Il picco che si osserva in Fig.2 (a) è rappresentativo dell'instabilità nella crescita del barrier layer, che porterà in seguito alla formazione del film poroso (parte III). Nell'ultima fase (parte IV) in Fig.2 (a) si osserva un valore stazionario del potenziale che è tipico dello stato stazionario dei pori già formati.

4.3 Controllo potenziostatico

Quando l'anodizzazione è effettuata in condizioni potenziostatiche, la velocità di reazione è libera di variare in accordo con la richiesta del sistema. La tipica risposta della curva corrente/tempo mostrato in Fig.2 (b); nella quale la prima regione è associata alla crescita dello strato barriera, ma in questo caso le ipotesi di campo costante attraverso il film devono essere rimosse. Infatti, il potenziale è costante, ma lo spessore dello strato barriera sta aumentando con il tempo. Il minimo che si osserva in fig.2 (b) è equivalente al massimo che si è osservato in Fig.2 (a), ed è anche in questo caso rappresentativo della regione in cui parte la nucleazione

dei pori. Nella terza regione della curva la crescita del film poroso ha raggiunto lo stazionario. La geometria è stabile ed il campo elettrico attraverso lo strato barriera sotto i pori è costante.

4.4 Controllo Potenziodinamico

Se durante l'anodizzazione il potenziale varia linearmente con il tempo, siamo in condizioni di anodizzazione in condizioni potenziodinamiche. Molti autori hanno studiato il comportamento sotto condizioni non stazionarie. È stato osservato che se il potenziale cambia durante l'anodizzazione la morfologia del film cambia, ed è tale da avere una struttura di equilibrio relativa al nuovo potenziale. Nei nostri studi abbiamo focalizzato l'attenzione sull'effetto dell'imposizione di una variazione di potenziale a step, da potenziali bassi ad alti, sulla lega AA2024 T3. Essi hanno mostrato che la morfologia del film è strettamente dipendente dal potenziale di anodizzazione. Ai potenziali più alti si ha la formazione della base del poro più larga.

III. Materiali e metodi

1. Materiale

Il materiale utilizzato nel presente studio è costituito da fogli di lega 2024 T3 BARE, di dimensioni 10X 15X 0,05 cm. La composizione della lega esaminata è riportata in tabella 1

Tabella 1. Composizione della lega di Alluminio 2024

Alloying element	Cu	Mg	Si	Mn	Fe	Zn	Cr	Ti
2024-T3	3.8-4.9	1.2-1.8	0.5	0.3-0.9	0.5	0.25	0.1	0.15

2. Metodi

2.1 Pretrattamento

I campioni sono stati pretrattati secondo quanto stabilito dalla procedura aziendale, come di seguito riportato:

- **Sgrassaggio Alcalino:** i campioni sono stati immersi in una soluzione agitata di 43g/l di prodotto turco per un tempo di 15 min e a temperatura di 51°C;
- **Lavaggio** con acqua deionizzata e verifica del velo d'acqua continuo per un tempo minimo di 30s;
- **Dissossidazione:** I campioni sono stati immersi in una soluzione 70 ml/lt di deoxidizer 6/16 a pH acido + 100ml/lt HNO₃ per un tempo di 15 min e a temperatura ambiente;
- **Lavaggio** con acqua deionizzata e verifica del velo d'acqua continuo per un tempo minimo di 30s.

2.2 Procedura di Anodizzazione

L'anodizzazione è stata condotta in una cella elettrochimica a due elettrodi, mantenuta in condizioni termostatiche da un bagno a 35°C, continuamente miscelata. La lega AA2024-T3 è stata anodizzata utilizzando miscele di acido solforico e acido tartarico secondo quanto

riportato nelle tabelle 2, 3 e 4 ed in accordo con quanto riportato nell'allegato tecnico del contratto di ricerca stipulato.

In figura 3 è riportato il diagramma di flusso del processo di ossidazione multiacida.

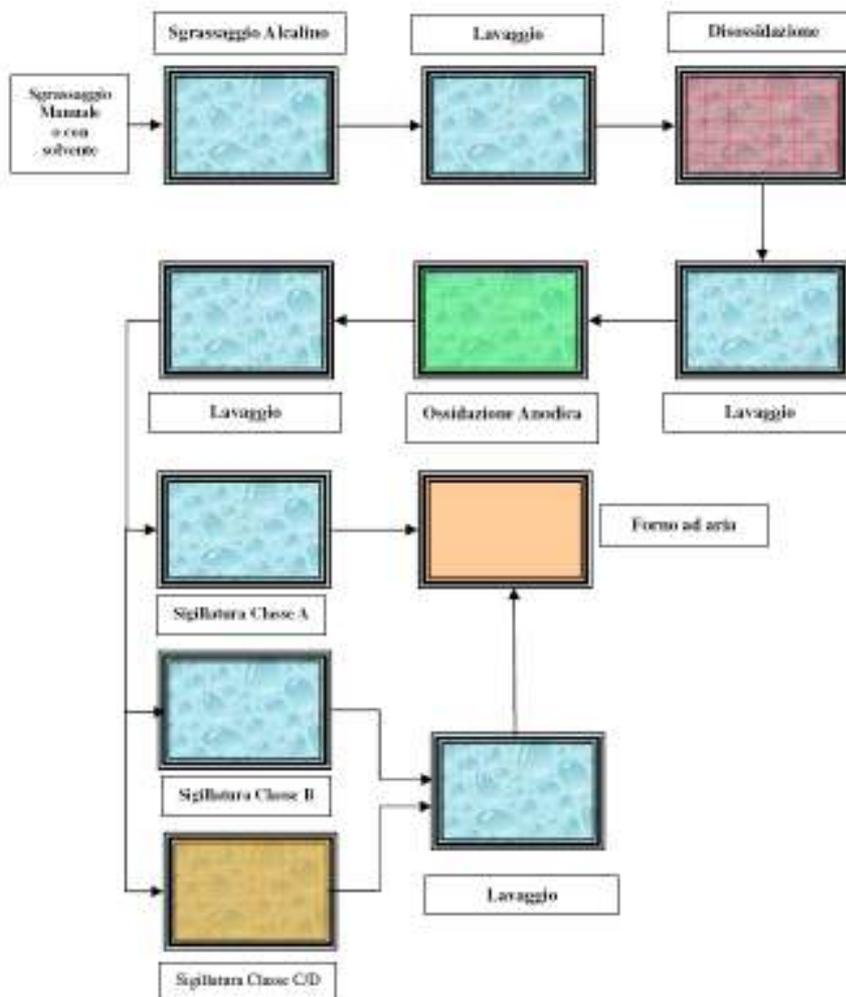


Figura 3. Diagramma di flusso del processo di ossidazione anodica Solfo-Tartarica

Nelle tabelle seguenti sono riportate le concentrazioni del bagno di ossidazione anodica in funzione di:

- della composizione del bagno (tab.2);
- dell'invecchiamento del bagno (tab.3);
- e dell'inquinamento del bagno (tab.4).

Tabella 2 Concentrazioni delle soluzioni di Anodizzazione(G1)

Componenti chimici	Concentrazione dei componenti principali delle soluzioni di Anodizzazione				
	A	B	C	D	Nominale (N)
L(+) Acido Tartarico $C_4H_6O_6$	60 g/l	100 g/l	60 g/l	100 g/l	80 g/l
Acido Solforico H_2SO_4	30 g/l	30 g/l	60 g/l	60 g/l	40 g/l

Tabella 3 Composti da utilizzare per simulare l'invecchiamento

Componenti Chimici	Composto da Utilizzare
Alluminio (Al^{+3})	Solfato di Alluminio ($Al_2(SO_4)_3$)
Benzoato (C_6H_5COOH)	Acido Benzoico (C_6H_5COOH)
Rame (Cu^{2+})	Solfato di Rame ($CuSO_4$)
Zinco (Zn^{2+})	Solfato di Zinco ($ZnSO_4$)
Litio (Li^+)	Carbonato di Litio (Li_2CO_3)

Tabella 4 Concentrazioni dei componenti simulanti l'invecchiamento nelle Soluzioni di Anodizzazione

Componenti Chimici	Concentrazione dei componenti d'invecchiamento nella soluzione di Anodizzazione				
	A	B	C	D	Nominale
Al^{+3}	5 g/lt	10 g/lt	15 g/lt	20 g/lt	5
Benzoato	250 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	Assente
Cu^{++}	250 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	50
Zn^{++}	250 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	50
Li^+	25 ppm	50 ppm	75 ppm	100 ppm	Assente

Tabella 5. Composti da utilizzare per simulare l'inquinamento

Componenti Chimici	Composto da Utilizzare
Cloruri ($NaCl$)	Sodio Cloruro ($NaCl$)
Fluoruri (F^-)	Sodio Fluoruro (NaF)
Cromo Esavalente (CrO_3)	Acido Cromico (CrO_3)

Tabella 6. Concentrazioni dei componenti simulanti l'inquinamento nelle Soluzioni di Anodizzazione

Componenti Chimici	Concentrazione die componenti d'invecchiamento nella Soluzione di Anodizzazione				
	A	B	C	D	Nominale
Cloruri (NaCl)	25 ppm	50 ppm	150 ppm	200 ppm	Assente
Fluoruri (F)	5 ppm	10 ppm	20 ppm	50 ppm	Assente
Cromo Esavalente (CrO ₃)	250 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	Assente

L'anodizzazione è stata effettuata in accordo con il Brevetto Alenia EPI 233 084 A2 , la temperatura di lavoro è tra 30 e 35°C il processo prevede un incremento lineare del potenziale di 15V da 3 a 18V, la durata di questa fase è di circa 5 min. Il voltaggio è poi mantenuto a 18 V per 25 min.

Dopo l'anodizzazione i campioni sono stati rimossi immediatamente dalla soluzione elettrolitica sciacquati con acqua deionizzata e asciugati con aria fredda.



In figura 3 è riportata la cella di anodizzazione all'interno del bagno termostatico.

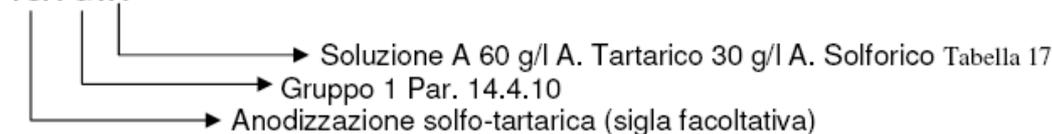
- a. Bagno termostatico;
- b. Anodo, elettrodo di lavoro;
- c. Miscelatore meccanico;
- d. Bagno di anodizzazione;
- e. Catodo, contro elettrodo e elettrodo di riferimento.

Figura 4 Bagno di anodizzazione

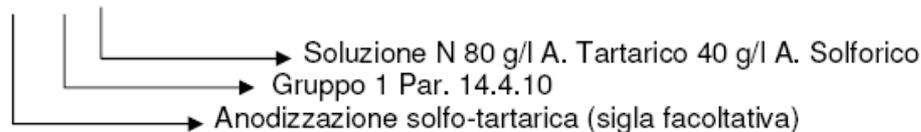
L'identificazione dei vari gruppi saranno indicate come segue:

Esempio Gruppo 1

TSA G1A



oppure **TSA G1N**



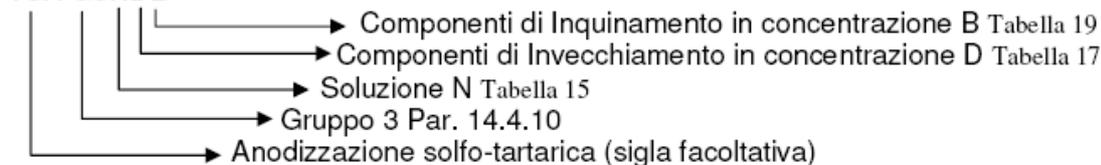
Esempio Gruppo 2

TSA G2ND



Esempio Gruppo 3

TSA G3NDB



2.3 Procedura di Anodizzazione in un bagno invecchiato

L'anodizzazione è stata condotta in una cella elettrochimica a due elettrodi, mantenuta in condizioni termostatiche da un bagno a 35°C, continuamente miscelata. La lega AA2024-T3 è stata anodizzata utilizzando miscele di acido solforico e acido tartarico secondo quanto riportato nelle tabelle 2, 4 e 6 ed in accordo con quanto riportato nell'allegato tecnico del contratto di ricerca stipulato.

L'anodizzazione è stata effettuata in accordo con il Brevetto Alenia EPI 233 084 A2 , la temperatura di lavoro è tra 30 e 35°C il processo prevede un incremento lineare del potenziale di 15V da 3 a 18V, la durata di questa fase è di circa 5 min. Il voltaggio è poi mantenuto a 18 V per 25 min.

Dopo l'anodizzazione i campioni sono stati rimossi immediatamente dalla soluzione elettrolitica sciacquati con acqua deionizzata e asciugati con aria fredda.

2.4 Prove di resistenza alla corrosione

Le misure sono state effettuate utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi per la quale l'elettrodo di lavoro è costituito dal campione anodizzato, il contro elettrodo è costituito da un elettrodo di platino, il terzo elettrodo è quello di riferimento al calomelano saturo (SCE).

Le prove elettrochimiche sono state condotte in DC in soluzioni areate di Na_2SO_4 0,6 N e NaCl 0,6N.

Le misure sono state condotte utilizzando il potenziostato/galvanostato modello 1260 della Solartron, collegate ad un personal computer come riportato in figura 4. L'acquisizione dei dati sperimentali è stata effettuata per mezzo il software CorrWere della stessa Solartron.

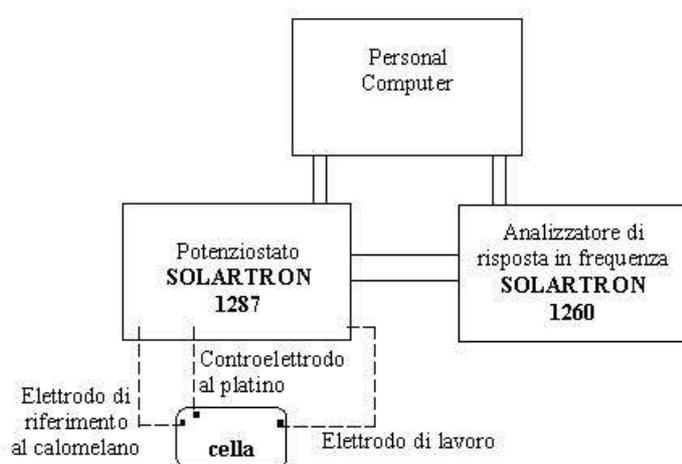


Figura 5. Configurazione apparecchiatura.

In figura 5 è riportata l'apparecchiatura utilizzata per le prove elettrochimiche.



Figura 6. Analizzatore di risposta in frequenza 1260 e l'interfaccia elettrochimica 1287 della Solartron

2.5 Preparazione dei campioni

Il materiale fornito dall'Alenia è stato tagliato in campioni di dimensioni $2,5 \times 3 \times 0,05 \text{ cm}^3$, con una ghigliottina che prevede taglio meccanico senza modificazioni strutturali del materiale da esaminare, e mascherato con una cera tale da avere una superficie esposta nota. Il contatto elettrico è stato garantito da un cocodrillo metallico all'estremità di un'asta di alluminio. In figura 7 è schematicamente rappresentato l'elettrodo di lavoro della cella di anodizzazione.

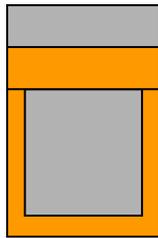


Figura 7 Elettro di lavoro nella cella di anodizzazione

2.6 Indagine morfologica

L'indagine morfologia è stata effettuata con l'utilizzo del SEM, sui campioni pretrattati e anodizzati.

Quando vengono studiati dei rivestimenti, vengono svolte sempre anche indagini di tipo morfologico, sia in superficie che in sezione. In questo lavoro le analisi morfologiche sono state condotte utilizzando il microscopio elettronico a scansione. Questo genere di indagine permette di osservare lo stato dei campioni di cui si deve studiare il comportamento a corrosione, sia prima che dopo l'esposizione nell'ambiente aggressivo. Prima dell'esposizione è possibile notare se la superficie presenta dei difetti e/o impurezze di vario genere, mentre dopo l'esposizione è utile rilevare la presenza di prodotti di corrosione e la morfologia dell'attacco corrosivo. L'osservazione al microscopio di certe aree di campioni analizzati è quasi sempre abbinata ad una analisi elementare delle varie zone che si individuano nell'immagine; talvolta si presentano siti caratteristici, diversi da altri, che possono essere differenziati da un punto di vista chimico. L'analisi elementare eseguita sui prodotti di

corrosione permette di determinare in parte la loro composizione (ad esempio di distinguere se sono cloruri o ossidi).

I vantaggi offerti dal microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope SEM), possono essere sintetizzati nei seguenti punti:

- Immagine di aspetto tridimensionale;
- Disponibilità di molti tipi di segnale;
- Elevata risoluzione;
- Ampia gamma di ingrandimenti;
- Grande profondità del campo.

L'osservazione al SEM di un campione viene effettuata tramite una scansione sulla superficie tracciando delle linee parallele con un fascio di elettroni proveniente da una sorgente.

Il funzionamento di un microscopio può essere meglio compreso facendo riferimento allo schema semplificato di Figura 2.1.2.1, in cui tutti i componenti presenti sono tenuti sotto vuoto nella fase di osservazione del campione.

Una sorgente costituita da un filamento di tungsteno o a base di LaB_6 emette elettroni per effetto termoionico in qualsiasi direzione. Nel loro moto disordinato gli elettroni sono soggetti a dei campi elettrici prodotti tra la sorgente e due elettrodi che hanno le seguenti funzioni: l'elettrodo di controllo di forma cilindrica (Wehnelt) fa convergere il fascio elettronico in una regione chiamata *cross-over*, che costituisce l'immagine della sorgente; l'anodo accelera gli elettroni assumendo dei potenziali elettrici compresi tra 0 e 50 kV.

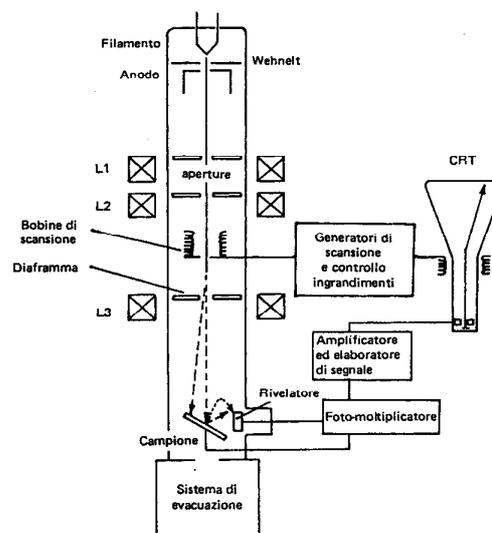


Figura 8. Rappresentazione schematica del microscopio a scansione elettronica

L'immagine della sorgente a questo punto viene ridotta e focalizzata sulla superficie del campione per mezzo di *lenti elettromagnetiche* (L1,L2,L3), giungendo ad una dimensione minima del fascio che va da qualche nm a qualche decina di nm. Si può considerare il fascio così formato come la sonda che permette di ricavare numerose informazioni sul campione in analisi. Infatti quando gli elettroni del fascio, chiamati *elettroni primari* (EP), colpiscono il campione determinano l'emissione di *elettroni secondari* (ES), *elettroni retrodiffusi* (ER) nonché la produzioni di tipo X, infrarosse e ultraviolette.

Gli elettroni secondari, prodotti da uno scattering anelastico degli EP sugli strati superficiali del campione, hanno un energia compresa tra 0 e 50 eV. queste particelle sono quelle che permettono di ottenere dal SEM *l'informazione morfologica* della superficie osservata, in quanto l'emissione di ES è in relazione alle caratteristiche cristallografiche e fisiche locali del campione. Dato che gli ES sono a bassa energia è necessario un rilevatore costituito da uno scintillatore polarizzato a tensioni molto elevate (8 – 12 kV); quest'ultimo attua una traduzione dell'energia cinetica degli ES in un segnale elettrico che produrrà l'immagine su un monitor. Infatti gli ES producono sullo scintillatore dei fotoni nel campo del visibile che vanno ad attivare un fotomoltiplicatore, in modo da sfruttare gli uni o gli altri oppure una combinazione dei due tipi.

Gli elettroni retrodiffusivi sono quelli che provengono da scattering elastico ad angolo elevato o scattering multiplo elastico – anelastico. Essi sono caratterizzati da una energia maggiore rispetto agli ES, che va da 50 eV fino a quella d'incidenza del fascio primario. Questi elettroni provengono normalmente da profondità maggiori del campione, rispetto agli ES, e consentono di portare ulteriori informazioni sull'immagine finale, in termini di contrasto di composizione basato sulle differenze di numero atomico. Gli ER vengono raccolti dallo stesso rilevatore sopra descritto e, contrariamente agli ES, non hanno bisogno che lo scintillatore sia polarizzato a forti tensioni per dare il segnale sul fotomoltiplicatore. Esistono comunque altri rivelatori dedicati agli ER.

Per ottenere l'immagine dal SEM viene fatta sulla superficie del campione una scansione del fascio elettronico secondo linee parallele e per mezzo di campioni magnetici che determinano la deflessione desiderata del fascio entro il diaframma di Figura 2.1.2.1. in modo sincronizzato dei generatori di scansione pilotano i campi magnetici responsabili della deflessione del fascio ed il pennello di elettroni che determina l'immagine su un monitor, in modo da realizzare la stessa scansione sia sul campione che sul monitor. L'ingrandimento

dell'immagine così ottenuta è dato dal rapporto tra il lato del display e il corrispondente lato della superficie del campione. Naturalmente l'informazione morfologica pixel per pixel sul monitor viene dal segnale elettrico generato dal fotomoltiplicatore sopra citato.

Il campione deve essere conduttore affinché il fascio di elettroni lo possa colpire. Pertanto quando esso non presenta questa caratteristica deve essere ricoperto superficialmente da un sottile strato di oro o di grafite.

In una sessione di osservazione al SEM è possibile, come già accennato, un'analisi elementare della zona che viene osservata sfruttando i Raggi X emessi in seguito all'urto degli elettroni. Questi ultimi colpendo gli atomi del campione provocano la fuoriuscita degli elettroni dei livelli più interni lasciando una "vacanza" (ionizzazione) che può essere rimpiazzata dagli elettroni dei livelli più esterni comportando un processo di emissione radiativa. La radiazione emessa ha una lunghezza d'onda che si trova nel campo dei Raggi X.

Per la classificazione delle righe spettrali che vengono emesse si fa riferimento alla denominazione dei livelli dell'atomo, che, da quello più interno a quello più esterno, vengono identificati nell'ordine con le lettere K, L, M, N. Così a titolo di esempio, quando si cerca una vacanza sul livello K se ad occuparla è un elettrone del livello L si origina una radiazione denominata $K\alpha$, mentre se ad occuparla è un elettrone del livello M la radiazione corrispondente è denominata $K\beta$ e così via. Poiché ogni atomo ha le proprie righe spettrali caratteristiche, differenti da quelli degli altri atomi, queste emissioni di Raggi X possono essere sfruttate per analizzare la composizione chimica del campione, tramite un rivelatore che permetta di identificare le varie righe. Sapendo che ad ogni radiazione emessa corrisponde una ben precisa lunghezza d'onda ed una ben precisa energia del fotone ad essa associato, esistono essenzialmente due tipi di rivelatori, che permettono di riconoscere la radiazione in base a questo aspetto duale onda – particella.

Nel seguente lavoro di tesi la caratterizzazione dei campioni attraverso la scansione elettronica è stata effettuata con l'apparecchio prodotto dalla Leica modello S440.



Figura 9. Foto SEM

IV. Influenza della composizione del bagno di anodizzazione

1. Crescita dello strato anodico

In questa relazione sono stati riportati i risultati sperimentali ottenuti per i campioni appartenenti al gruppo 1 (G1) secondo quanto stabilito dal documento Alenia. N.° 99/RS/0000/N325B/060209

1.1 Campione G1-N

In figura 10 è riportato il diagramma della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione, per il campione G1-N-2.

Dalla figura si osserva come cresce la densità di corrente al crescere della tensione. In corrispondenza dei 4 Volt, la densità di corrente subisce un rapido aumento, fino al raggiungimento dei 6 Volt, dopo di che si osserva una brusca diminuzione della densità di corrente fino a 7 Volt. Il picco di densità di corrente registrato è associato alla S-fase che lascia la superficie della lega [25].

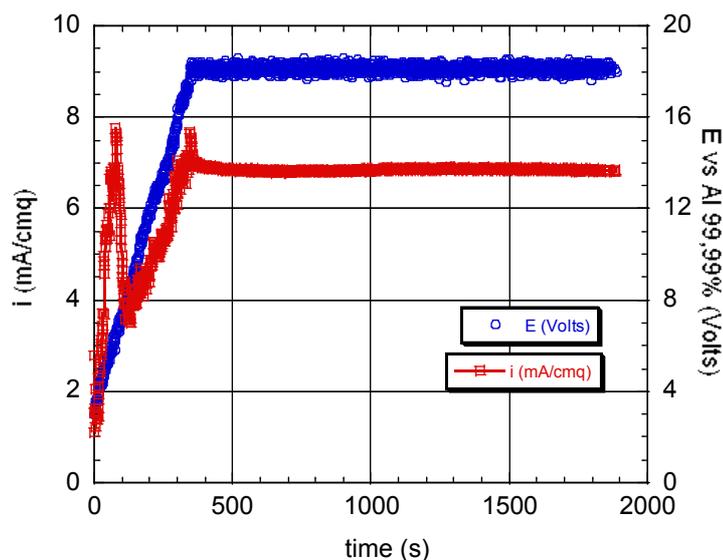


Figura 10 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-N-2

In figura 11 è riportato il diagramma della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione, per il campione G1-N-3. La figura mostra un analogo comportamento a quello del campione G1-N-2 di figura 6.

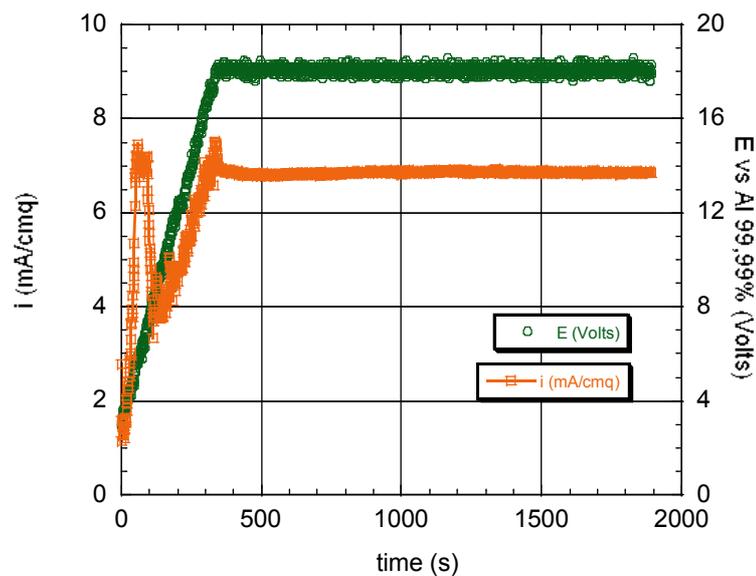


Figura 11 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-N-3

In figura 12 è riportato il diagramma della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione, per il campione G1-N-5.

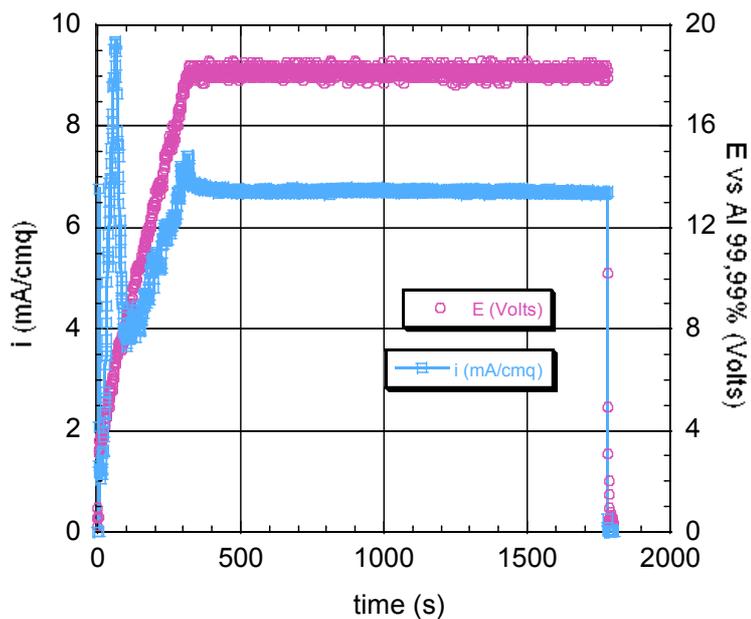


Figura 12 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-N-5

In figura 13 è riportato il diagramma della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione, per il campione G1-N-6. I dati sperimentali esibiscono un andamento del tutto simile a quelli visti nei casi precedenti.

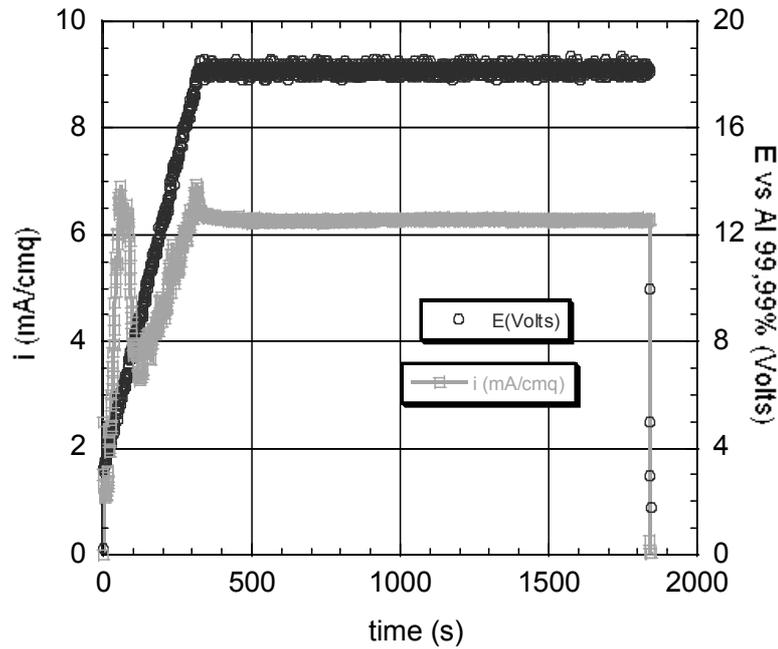


Figura 13 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-N-6

In figura 14 è riportato il confronto dei campioni anodizzati in una soluzione di tipo N (tabella 2), dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $6,67 \pm 0,5$ mA/cm² come mostrato in tabella 7.

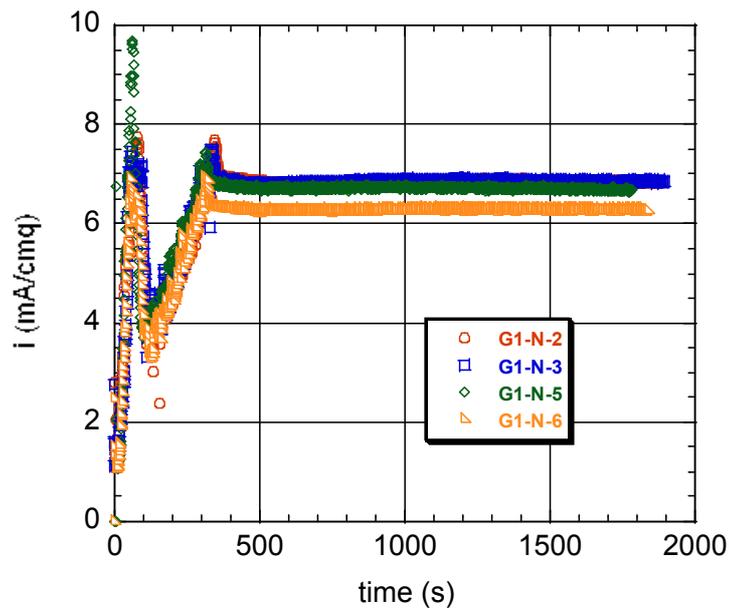


Figura 14 Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione.

In tabella 7 è riportato il valore della densità di corrente in condizioni stazionarie per i campioni anodizzati in una soluzione di tipo N (tabella 2).

Tabella 7 Valori della densità di corrente allo stazionario

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G1-N-2	6,87
G1-N-3	6,85
G1-N-5	6,67
G1-N-6	6,28

In figura 15 è riportata la variazione della densità di corrente in funzione del potenziale per i campioni anodizzati appartenenti al gruppo G1-N (tabella 2). Dalla figura si osserva bene il picco associato alla perdita di fasi secondarie presenti sulla superficie.

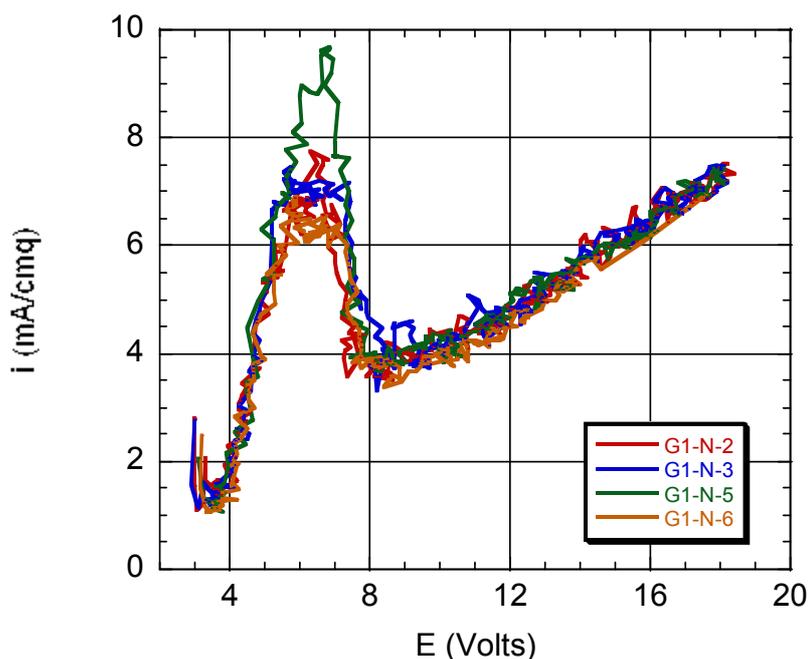


Figura 15 Diagramma della densità di corrente in funzione del potenziale di anodizzazione per i campioni del gruppo G1-

In figura 16 è riportata la variazione della densità di corrente in funzione del potenziale per la lega 2024-T3 e alluminio puro 99,99%, entrambi anodizzati in una soluzione di tipo N.

Dalla figura 16 si osserva che il picco di densità corrente precedentemente osservato avviene nel range di potenziale 4 – 8 Volts; la cui intensità è registrata di $8 \pm 1,5$ mA/cmq.

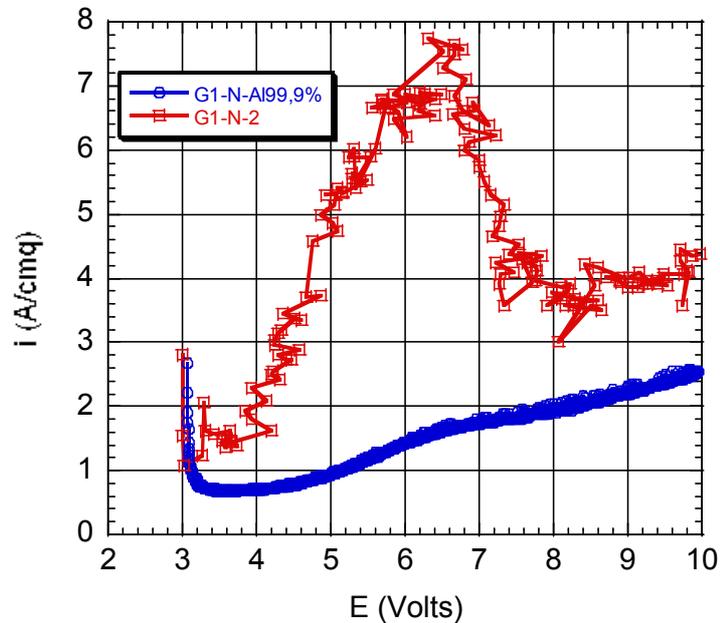


Figura 16. Diagramma di confronto tra la lega 2024-T3 ed Al 99,99%

Dalla figura 16 è possibile osservare che il picco presente a 6 V, per una lega AA2024 T3 non è presente in Al 99,9%. La presenza del picco è stata associata alla dissoluzione della fase intermetallica Al-Cu-Mg [20] presente nella lega 2024.

Le tre fasi principali presenti nella lega AA2024 sono[21,22]:

Al-Cu;

Al-Cu-Mn-Fe-Si;

Al-Cu-Mg₂.

Le fasi Al-Cu e Al-Cu- Mn-Fe-Si sono siti catodici rispetto alla matrice di alluminio, esse promuovono la dissoluzione nei dintorni della matrice. Le particelle di Al-Cu-Mg sono siti anodici e quindi si dissolvono. Le particelle di Al-Cu-Mg sono attivate dalla presenza del magnesio e si dissolvono preferenzialmente al potenziale di dissoluzione del rame in acido solforico [1]. Quindi nel primo stage di anodizzazione avviene la dissoluzione della fase Al-Cu-Mg [23].

1.2 Campione G1-A

In figura 17 è riportato il diagramma della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione, per il campione G1-A-1. Dalla figura si osserva un andamento analogo ai campioni anodizzati in una soluzione di tipo N (figg. 10-13).

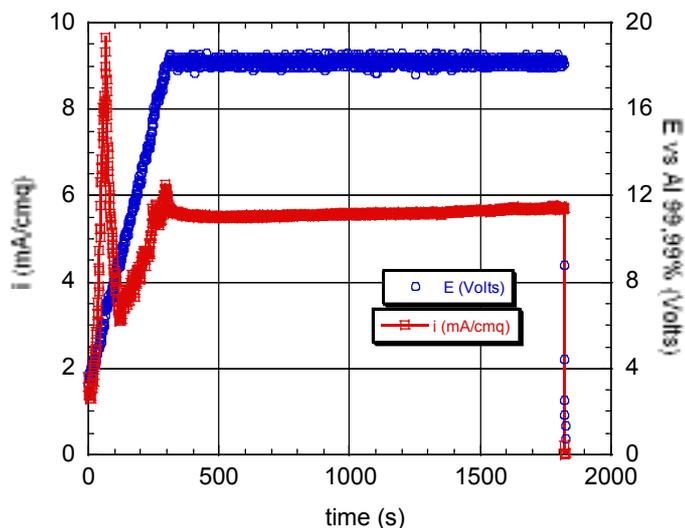


Figura 17 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-A-1

In figura 18 è riportato il diagramma della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione, per il campione G1-A-2. La figura mostra un analogo comportamento a quello del campione G1-A-1 di figura 17

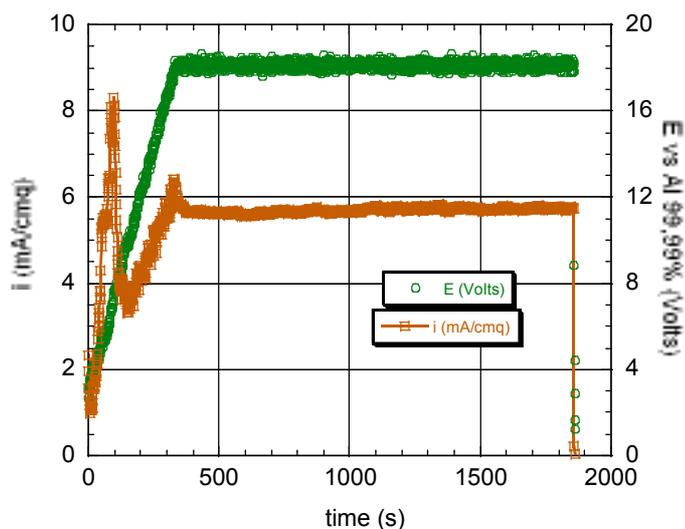


Figura 18 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-A-2

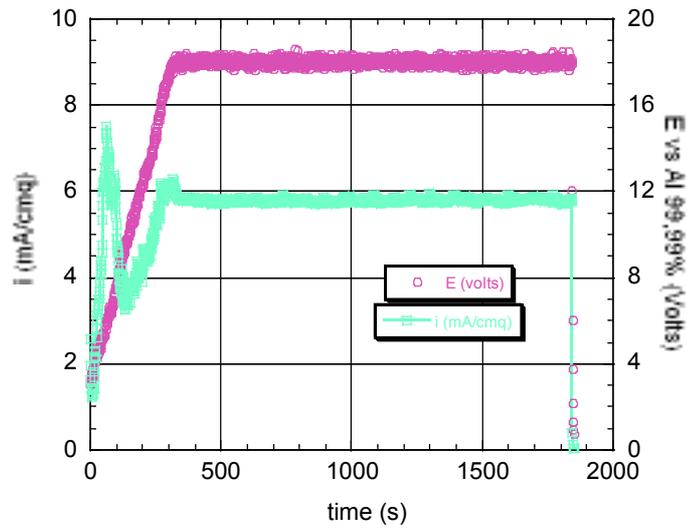


Figura 19 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-A-3

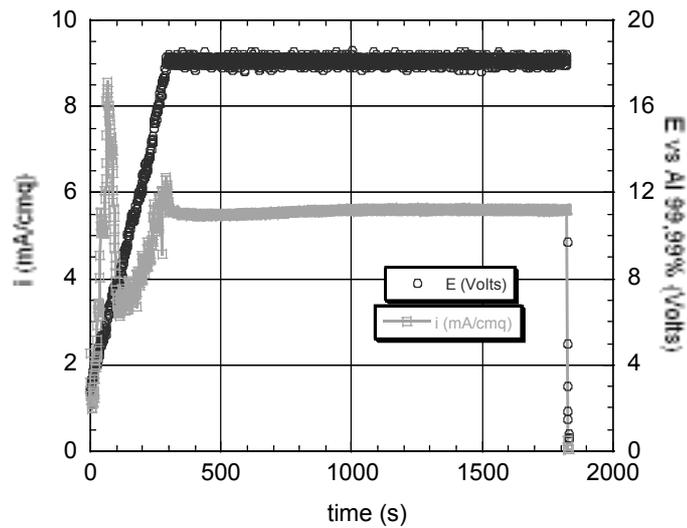


Figura 20 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-A-4

In figura 21 è riportato il confronto dei campioni anodizzati in una soluzione di tipo A (tabella 2), dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $5,695 \pm 0,01$ mA/cm² come mostrato in tabella 8 è riportato il diagramma di riproducibilità per i campioni anodizzati in soluzione A.

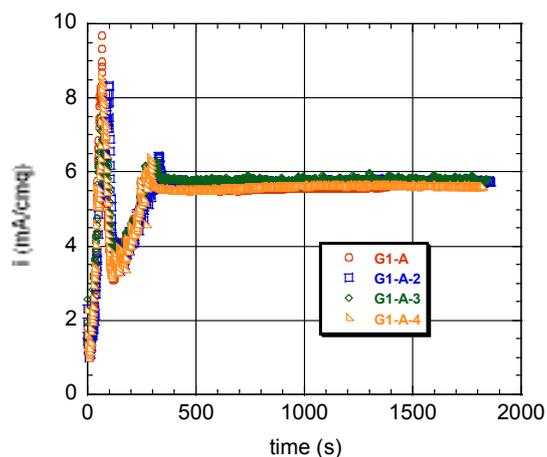


Figura 21 Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione

Dalla figura 21 si osserva una buona riproducibilità dei risultati, da cui è possibile dedurre i valori di densità di corrente allo stazionario, rappresentati in tabella 8.

Tabella 8 Valori della densità di corrente allo stazionario

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G1-A	5,7
G1-A-2	5,7
G1-A-3	5,7
G1-A-4	5,68

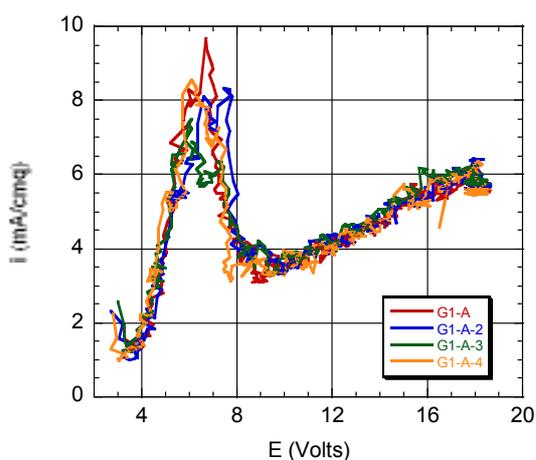


Figura 22 Diagramma della densità di corrente in funzione del potenziale di anodizzazione per i campioni del gruppo G1-A

In figura 22 è riportata la variazione della densità di corrente in funzione del potenziale per i campioni anodizzati appartenenti al G1-A. Dalla figura 22 si osserva che il picco di densità corrente avviene nel range di potenziale 4 – 8 Volts, per come già osservato in figura 15.

1.3 Campione G1-B

Nelle figure seguenti sono riportati i diagrammi della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione per i campioni anodizzati in una soluzione di tipo B (tabella 2)

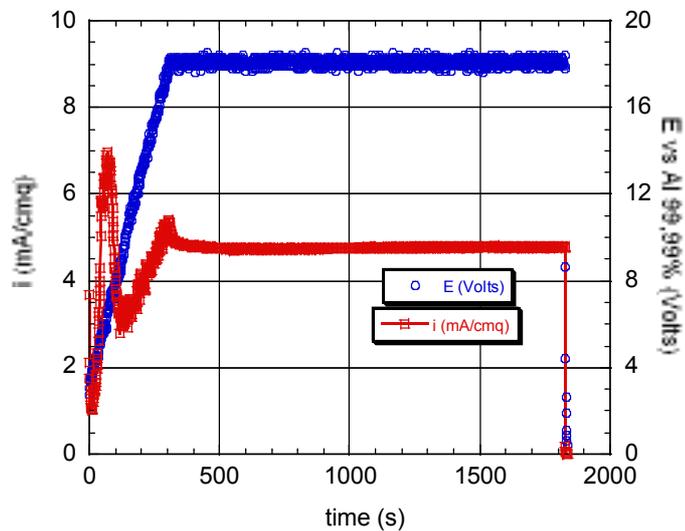


Figura 23 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-B-1

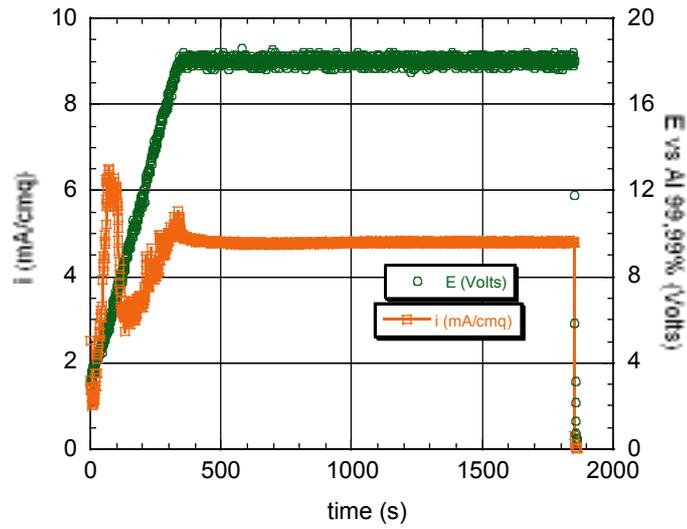


Figura 24 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-B-2

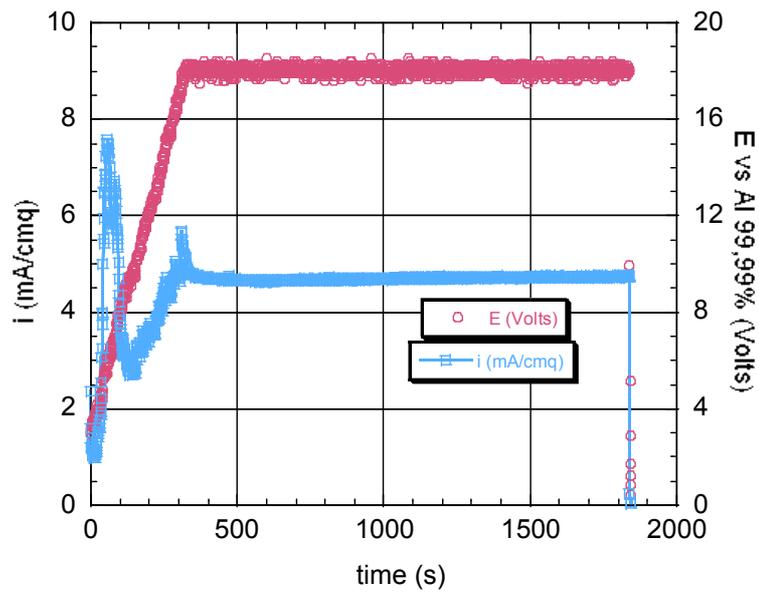


Figura 25 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-B-3

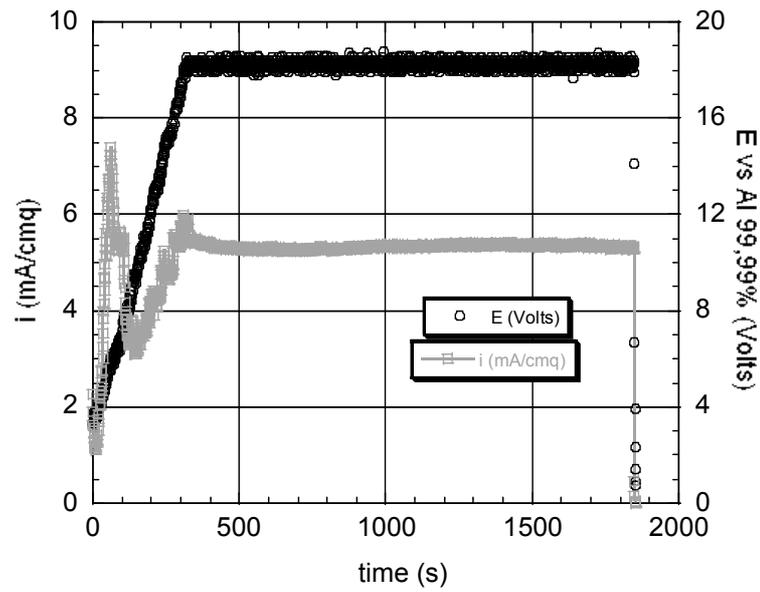


Figura 26 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-B

In figura 27 è riportato il diagramma di riproducibilità per i campioni anodizzati in soluzione B.

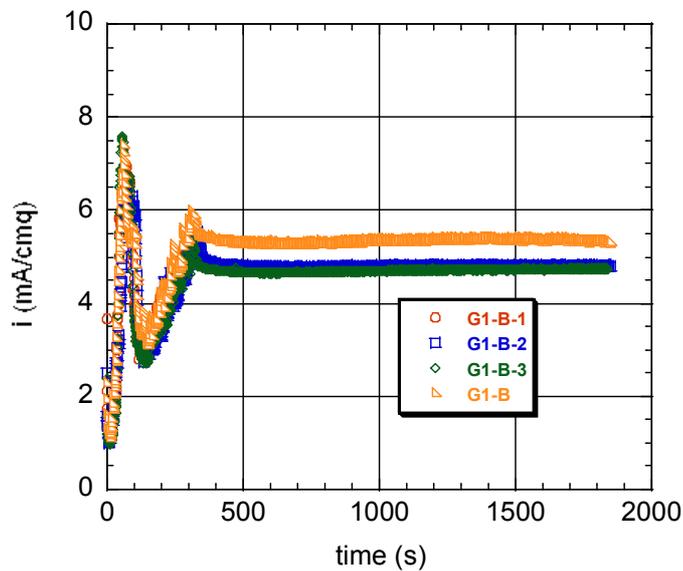


Figura 27 Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione

In figura 28 è riportata la variazione della densità di corrente in funzione del potenziale per i campioni anodizzati appartenenti al G1-B. Dalla figura 28 si osserva che anche per i

campioni anodizzati in una soluzione di tipo B il picco di densità corrente si registra nel range di potenziale 4 – 8 Volts, per come già osservato in figura 15.

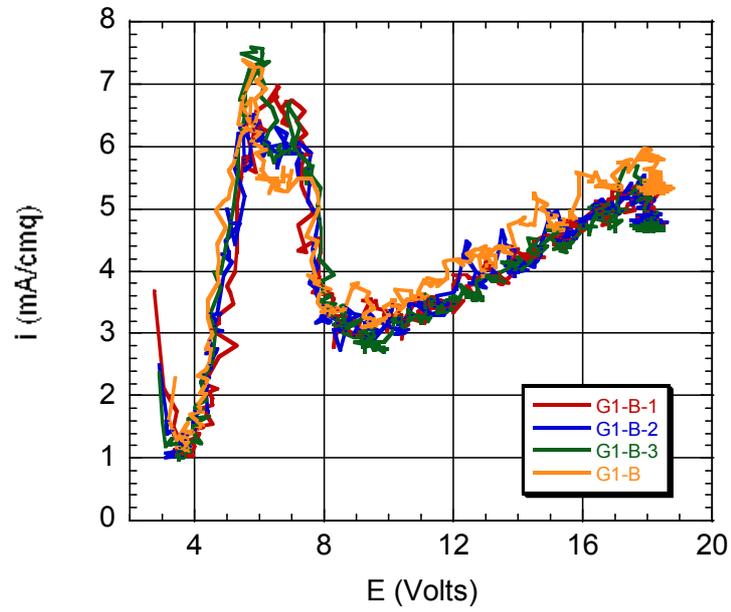


Figura 28 Diagramma della densità di corrente in funzione del potenziale di anodizzazione per i campioni del gruppo G1-B

1.4 Campione G1-C

Nelle figure seguenti sono riportati i diagrammi della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione per i campioni anodizzati in una soluzione di tipo C (tabella 2).

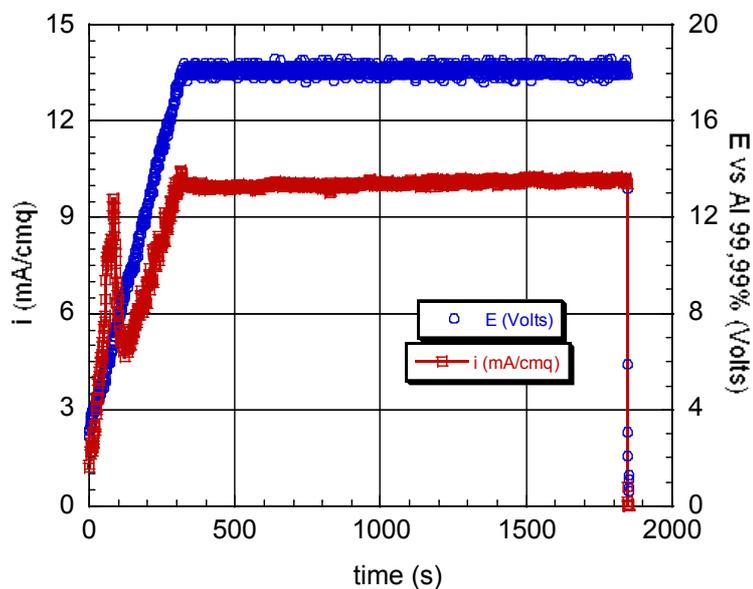


Figura 29 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-C-1

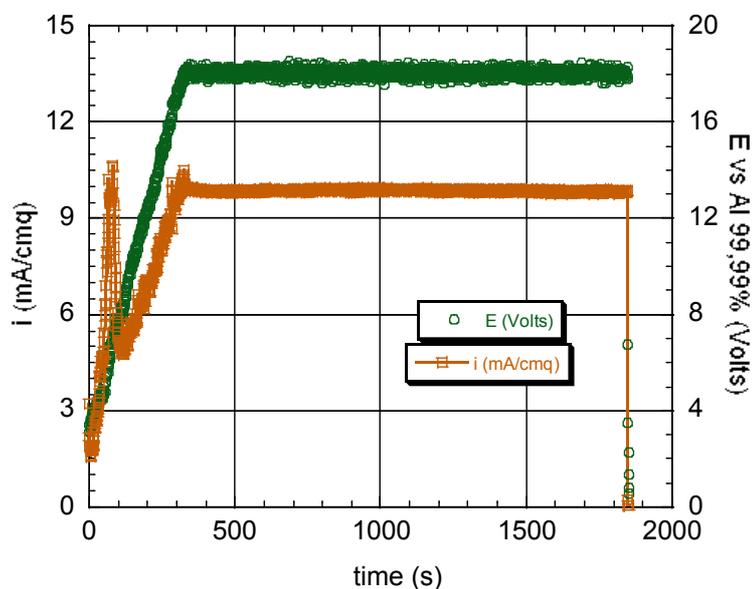


Figura 30 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-C-2

In figura 31 è riportato il diagramma di riproducibilità per i campioni anodizzati in soluzione C. A conferma della bontà dei risultati, dalla figura 31 si osserva che i campioni presentano una densità di corrente allo stazionario di $10 \pm 0,5$ mA/cmq

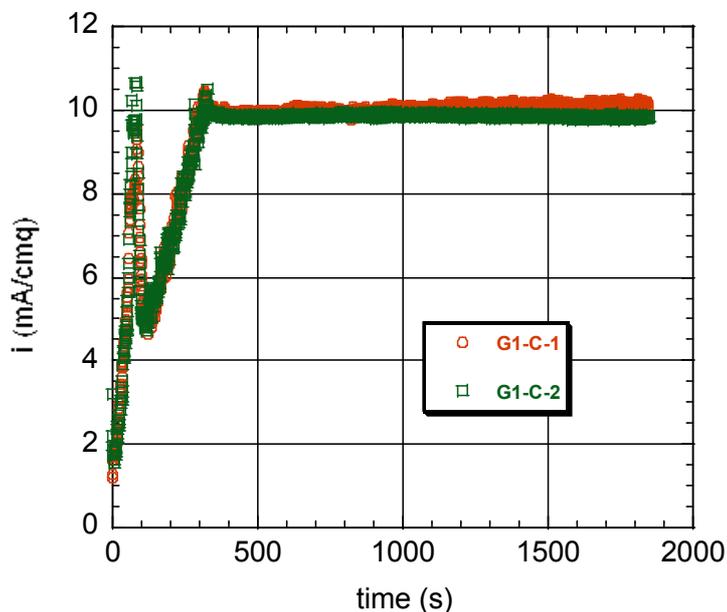


Figura 31 Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione

In Figura 32 è riportata la variazione della densità di corrente in funzione del potenziale per i campioni anodizzati appartenenti al G1-C.

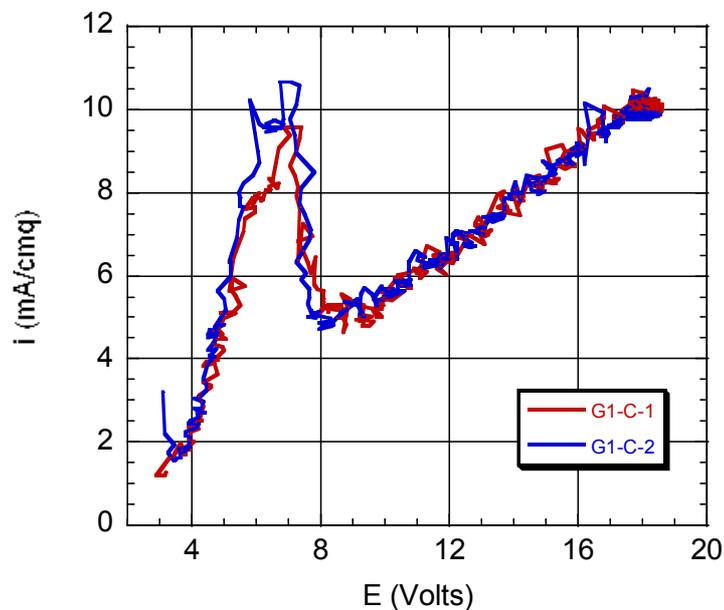


Figura 32 Diagramma della densità di corrente in funzione del potenziale di anodizzazione per i campioni del gruppo G1-C

Dalla figura 33 si osserva che il picco di densità corrente osservato nelle figure 26 e 27 avviene nel range di potenziale 4 – 8 Volts, per come già osservato in figura 10.

1.5 Campione G1-D

Nelle figure seguenti sono riportati i diagrammi della densità di corrente e del potenziale in funzione del tempo di anodizzazione per i campioni anodizzati in una soluzione di tipo D (tabella 2).

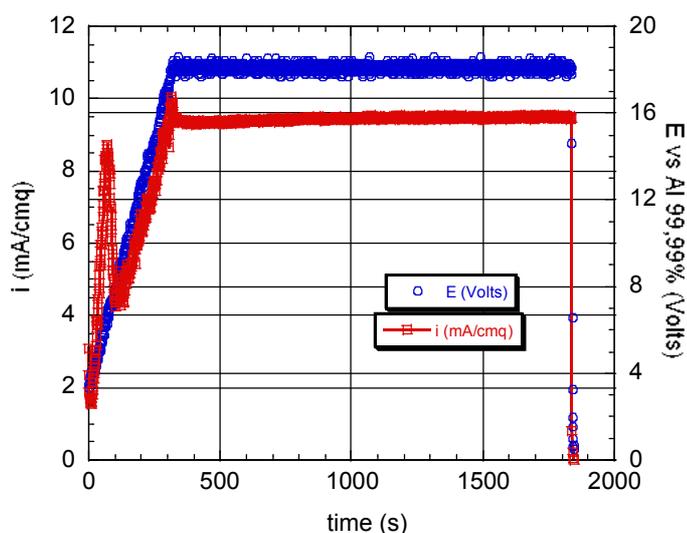


Figura 33 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-D-1

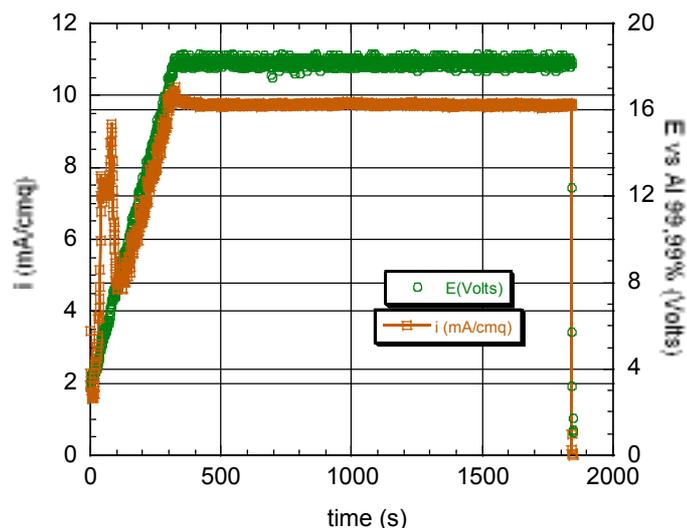


Figura 34 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-D-3

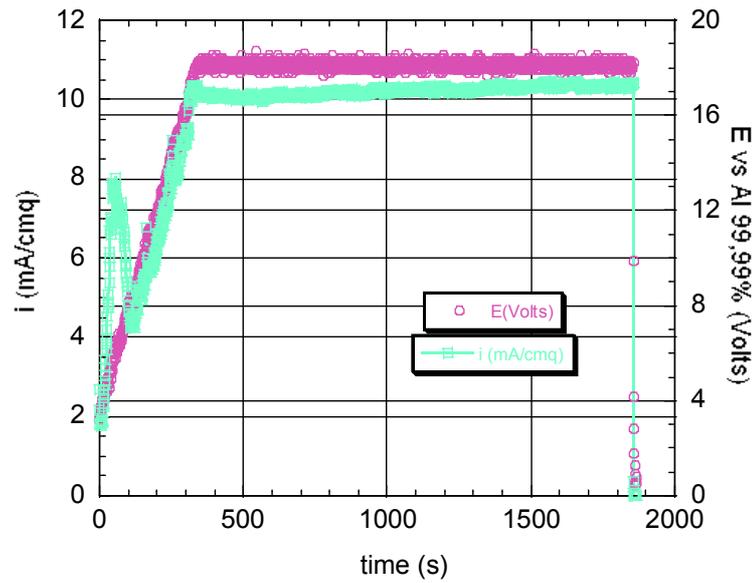


Figura 35 Monitoraggio della variazione di corrente e del potenziale durante il processo di anodizzazione, per il campione G1-D

In figura 36 è riportato il diagramma di riproducibilità per i campioni anodizzati in soluzione D.

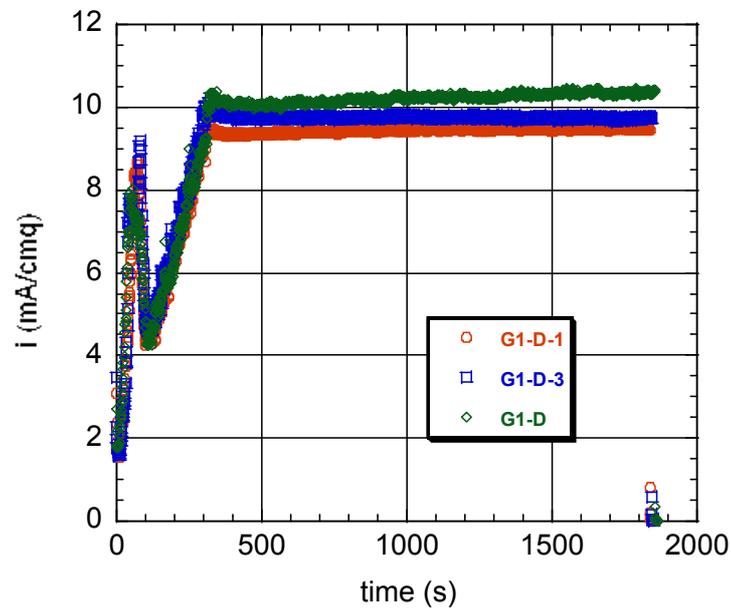


Figura 36 Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione

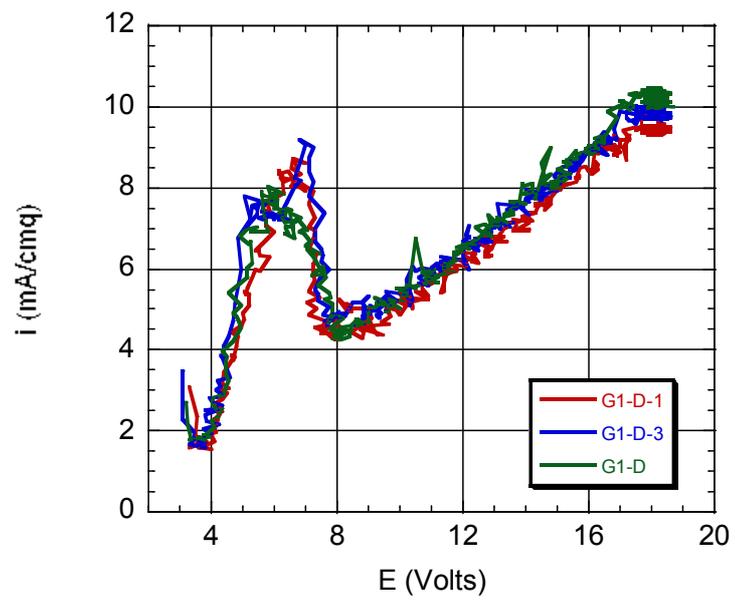


Figura 37 Diagramma della densità di corrente in funzione del potenziale di anodizzazione per i campioni del gruppo G1-D

2. L'ossido anodico nelle soluzioni del gruppo 1 (G1)

In figura 38 è possibile osservare la variazione della densità di corrente, durante il processo di anodizzazione, per i campioni del gruppo 1 (tabella 2). Nelle figure 38 e 39 si osserva che fino a 100 s non ci sono differenze tra gli anodizzati. Dopo 100 s di anodizzazione dalla figura 38 si osserva che per i campioni G1-C-2 e G1-D-3 (indicati con il colore giallo e fucsia, rispettivamente) la densità di corrente cresce con pendenza maggiore, presentando valori più alti della densità di corrente allo stazionario (9,84 e 9,72 mA/cm²). Il campione G1-B-1 (in verde) presenta la densità di corrente più bassa possibile con un valore di 4,75 mA/cm². In figura 38 si osserva che il campione anodizzato in soluzione N presenta valori di densità di corrente intermedi (6,83 mA/cm²) a quelli anodizzati in soluzione A, e C-D.

I valori delle densità di corrente allo stazionario sono riportati nella tabella 9.

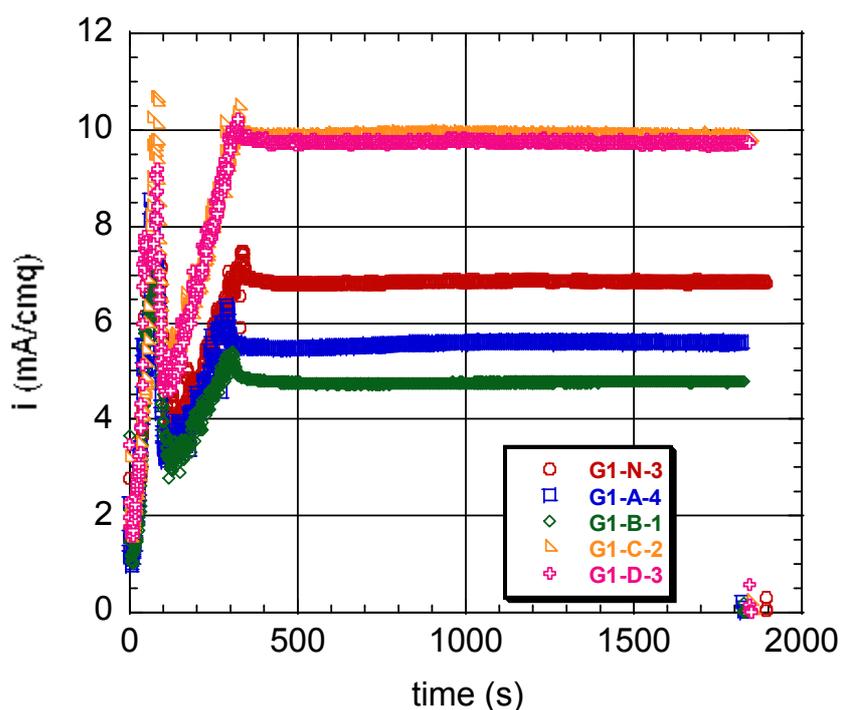


Figura 38 Variazione della densità di corrente in funzione del tempo di anodizzazione, nelle soluzioni del gruppo 1 (G1)

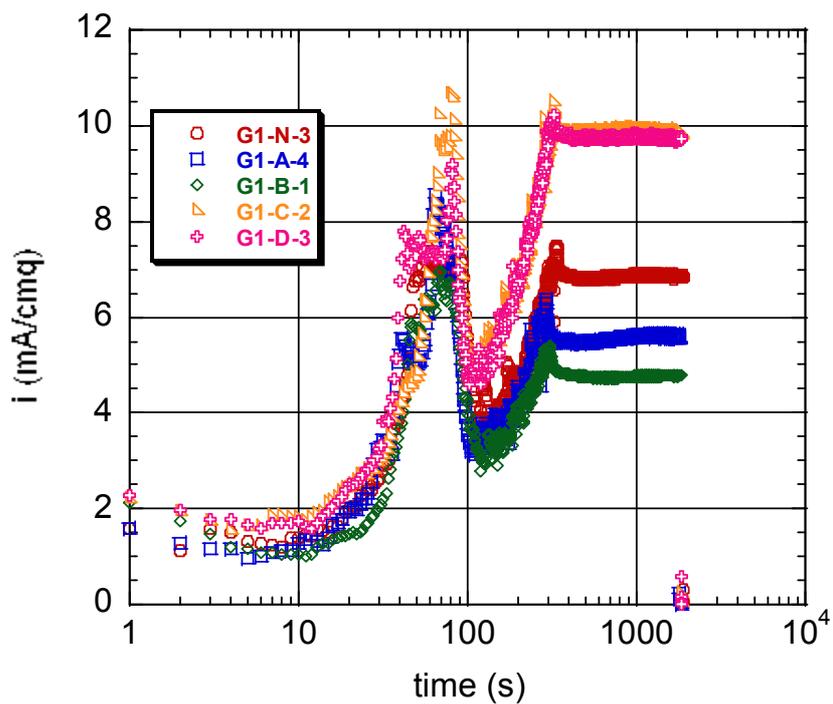


Figura 39 Variazione della densità di corrente in funzione del tempo di anodizzazione, nelle soluzioni del gruppo 1 (G1)

Tabella 9 densità di corrente allo stazionario per i campioni G1

Campioni	i_{∞} (mA/cm ²)
G1-N-3	6,83
G1-A-4	5,59
G1-B-1	4,75
G1-C-2	9,84
G1-D-3	9,72

In Figura 40 è riportata la variazione della densità di corrente in funzione del potenziale per i campioni anodizzati appartenenti al G1 (tabella 2).

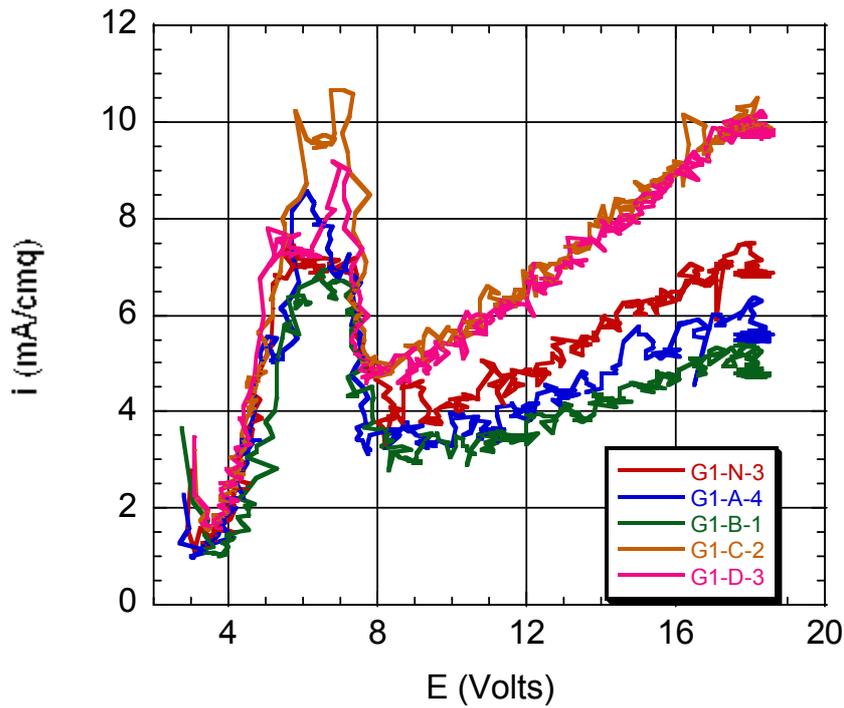


Figura 40 Variazione del potenziale E vs log i per i campioni del gruppo 1 (G1)

2.1 Risultati preliminari

Dai diagrammi riassuntivi, riportati nelle figure 38, 39 e 40 è possibile dedurre che in una soluzione di tipo N la risposta in corrente, indice della crescita dell'ossido anodico, ha un valore intermedio rispetto alle altre soluzioni di indagine.

Considerando come riferimento i dati in tabella 2, e di seguito riportata:

Tabella 10

Componenti chimici	Concentrazione dei componenti principali delle soluzioni di Anodizzazione				
	A	B	C	D	Nominale (N)
L(+) Acido Tartarico $C_4H_6O_6$	60 g/l	100 g/l	60 g/l	100 g/l	80 g/l
Acido Solforico H_2SO_4	30 g/l	30 g/l	60 g/l	60 g/l	40 g/l

Per valori di acido solforico pari a 30 g/l l'aggiunta di acido tartarico abbassa la densità di corrente di 0,87 mA/cm². Per valori di acido solforico pari a 60 g/l l'aggiunta di acido

tartarico non ha alcuna influenza sulla risposta in corrente, l'ossido che si forma è presumibilmente dello stesso spessore..

In figura 38 è possibile osservare la perdita della S-fase superficiale durante il processo di anodizzazione [24,25,26], questo processo non è dipendente dalla soluzione di anodizzazione, e il picco di corrente che si legge dalla figura 38 non è indicativo dell'ammontare di fase persa.

3. Morfologia dello strato anodico

La superficie dei campioni anodizzati è stata principalmente analizzata attraverso l'utilizzo del microscopio a scansione elettronica con sonda EDS puntuale e mapping. Di seguito si riportano alcuni dei risultati ottenuti.

3.1 Campioni pre-trattati

In figura 41 è mostrata la superficie della lega 2024-T3 a seguito del pre-trattamento previsto dall'azienda.

La superficie di figura si presenta con fasi secondarie sparse, ed alcune cavità causate dal processo di decapaggio.

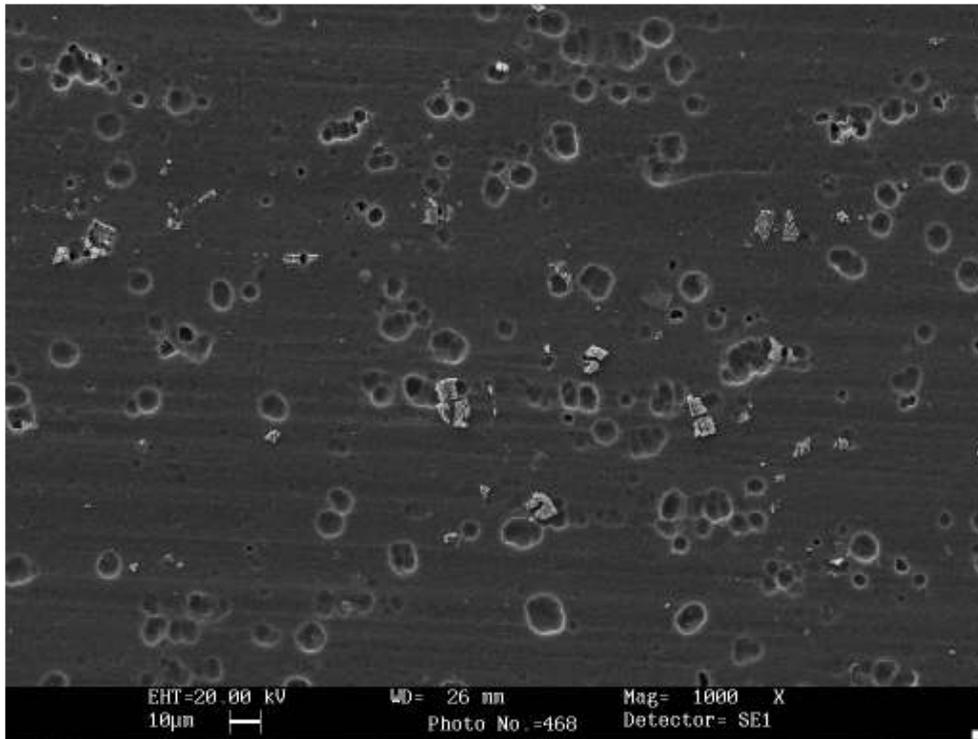


Figura 41 Analisi al SEM sulla superficie della lega di AA2024-T3 dopo il pre-trattamento con ingrandimento 1KX

In figura 42 è mostrata la superficie di figura 41, il campione in questo caso è stato esaminato con la sonda back scattering in modo da mettere in evidenza le fasi secondarie che si presentano di una intensità di colore più chiaro rispetto alla matrice di alluminio.

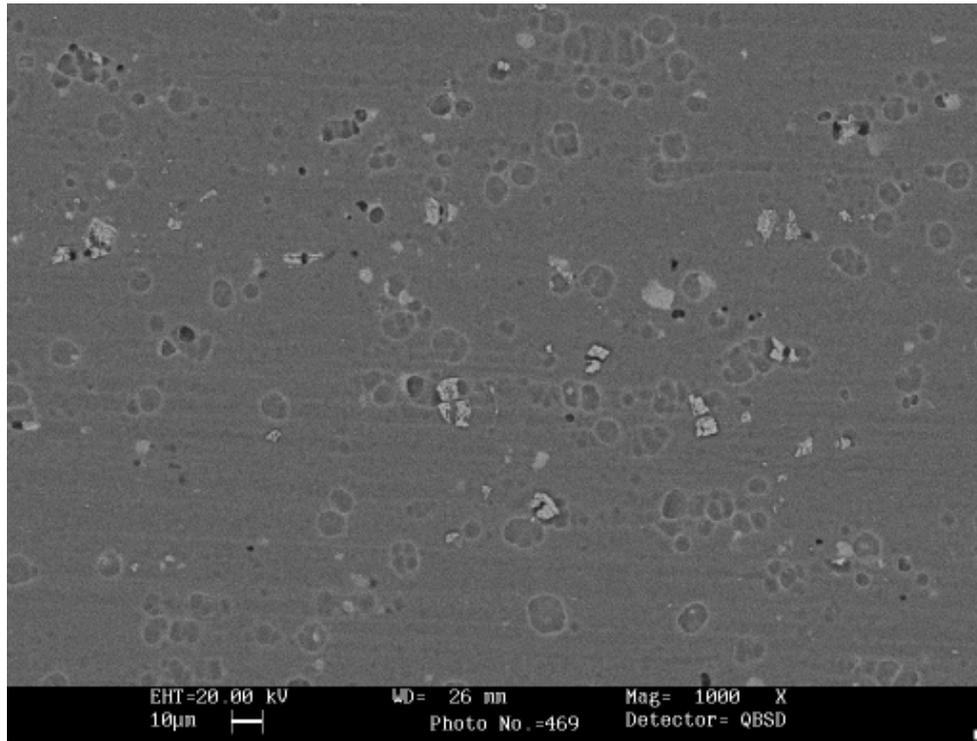


Figura 42 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA2024-T3 dopo il pre-trattato con sonda Back scattering, con ingrandimento 1KX

In figura 43 è mostrata il punto in cui è stata effettuata l'indagine EDS, sulla superficie del campione pre-trattato. In tabella 11 ed in figura 44 è mostrato lo spettro dell'indagine effettuata. Dall'analisi EDS è possibile osservare la presenza di Al-Cu, il sito catodico in esame è Al_2Cu .

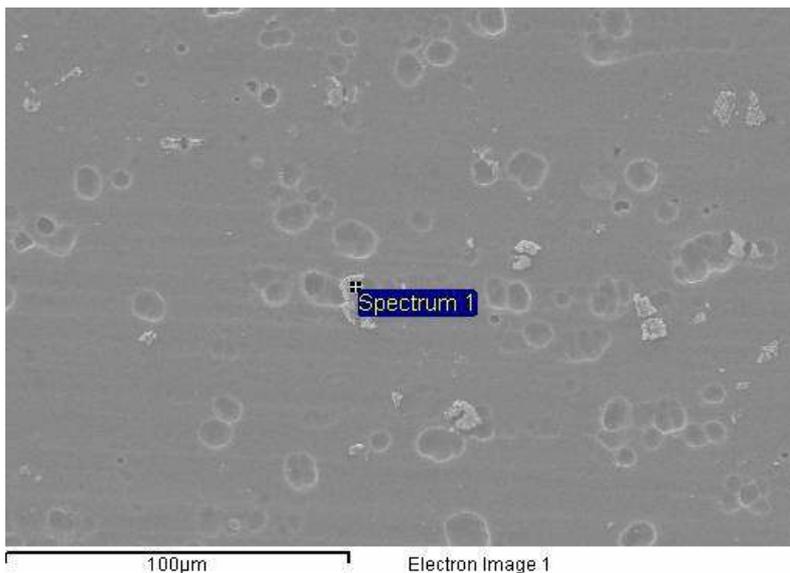


Tabella 11 Indagine EDS dello spettro1 di figura 39

Element	Weight%
Al	86.77
Cu	13.23

Figura 43 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA2024-T3 dopo il pre-trattamento

In figura 44 è mostrato graficamente il risultato dell'indagine EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 43, è interessante osservare con quale chiarezza e senza possibilità di errore è possibile distinguere gli elementi superficiali indicati in figura 43, la presenza del picco di oro è attribuita alla metallizzazione utilizzata per rendere i campioni buoni conduttori.

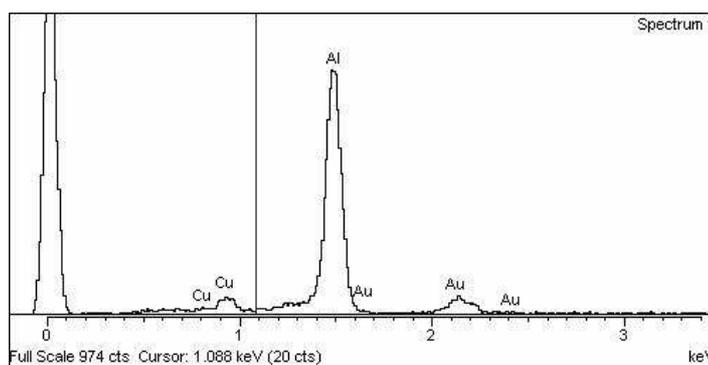


Figura 44 Indagine EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 37

In figura 45 è mostrata il punto in cui è stata effettuata l'indagine EDS, sulla superficie del campione di lega 2024 T3 pre-trattato. In tabella 12 ed in figura 46 è mostrato lo spettro dell'indagine effettuata. Dall'analisi EDS è possibile osservare la presenza di solo Al.

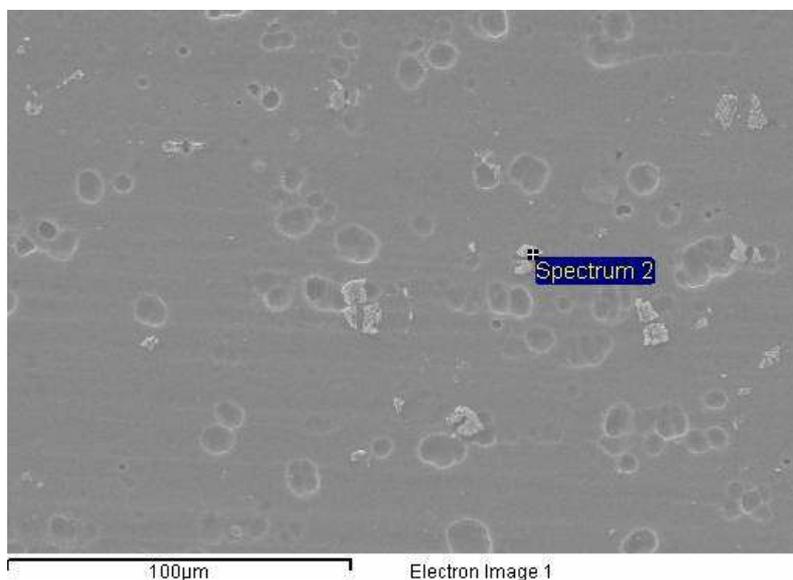


Tabella 12 Indagine EDS dello spettro2 di figura 41

Element	Weight%
Al	100.00

Figura 45 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA20204-T3 dopo il pre-trattamento

In figura 46 è mostrato graficamente il risultato dell'indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 45, in questo caso si osserva la presenza del solo picco dell'alluminio.

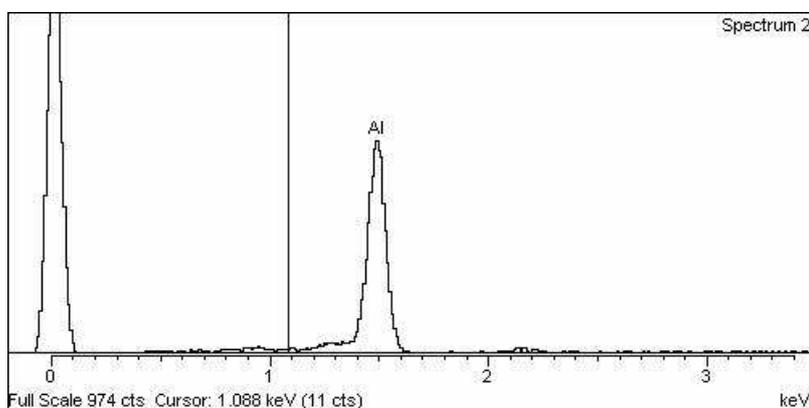


Figura 46 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 39

In figura 47 è mostrata il punto in cui è stata effettuata l'indagine EDS, sulla superficie del campione di lega 2024 T3 pre-trattato. In tabella 13 ed in figura 48 è mostrato lo spettro dell'indagine effettuata. Dall'analisi EDS è possibile osservare la presenza di Al-Mn-Fe-Cu, che costituisce un sito catodico per la lega esaminata.

In tabella 13 è presentata la quantità in peso dei componenti indagati nello spettro 3

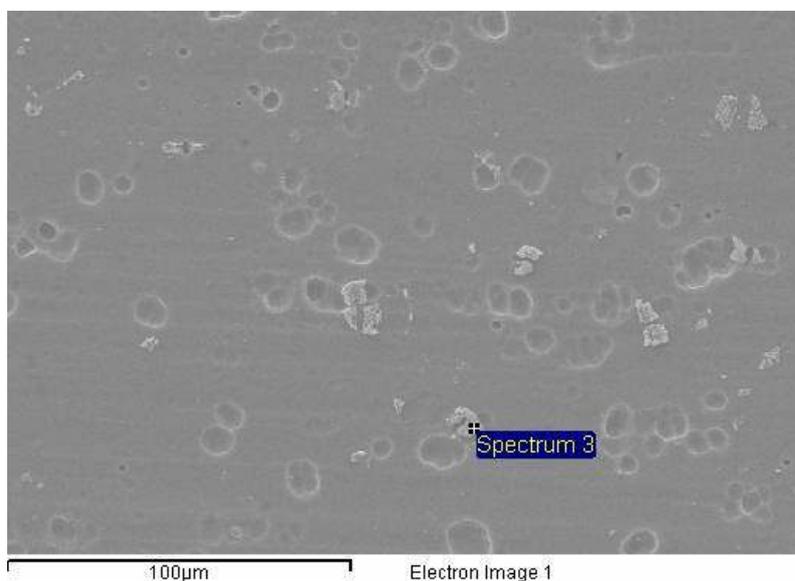


Tabella 13 Indagine EDS dello spettro3 di figura 43

Element	Weight%
Al	64.44
Mn	2.96
Fe	7.56
Cu	25.04

Figura 47 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA20204-T3 dopo il pre-trattamento

In figura 48 sono mostrati i picchi relativi agli elementi trovati con l'indagine eds, il picco dell'oro è attribuito alla metallizzazione effettuata sul materiale.

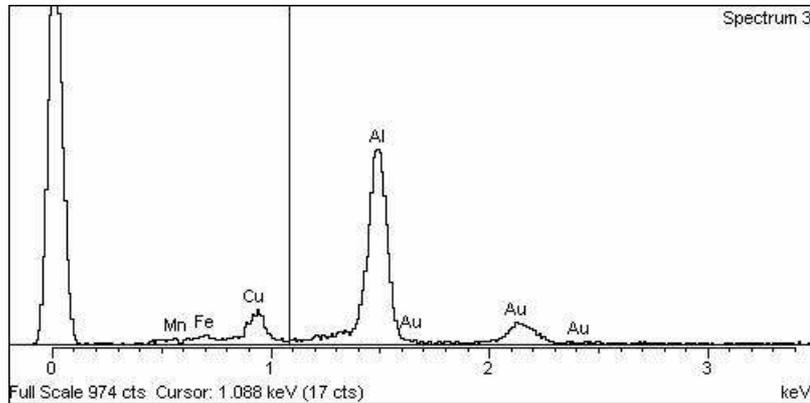


Figura 48 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 41

In figura 49 è mostrata il punto in cui è stata effettuata l'indagine EDS, sulla superficie del campione di lega 2024 T3 pre-trattato.

In tabella 14 ed in figura 50 è mostrato lo spettro dell'indagine effettuata. Dall'analisi EDS è possibile osservare la presenza di Al-Mn-Cu.

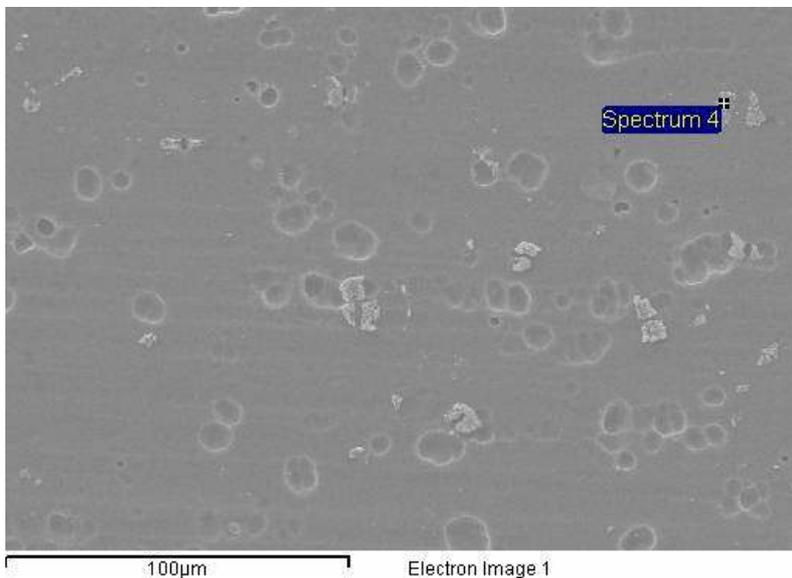


Tabella 14 Indagine EDS dello spettro4 di figura 45

Element	Weight%
Al	83.14
Mn	5.92
Cu	10.94

Figura 49 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA20204-T3 dopo il pre-trattamento

In figura 50 sono mostrati i picchi relativi agli elementi trovati con l'indagine eds, il picco dell'oro è attribuito alla metallizzazione effettuata sul materiale.

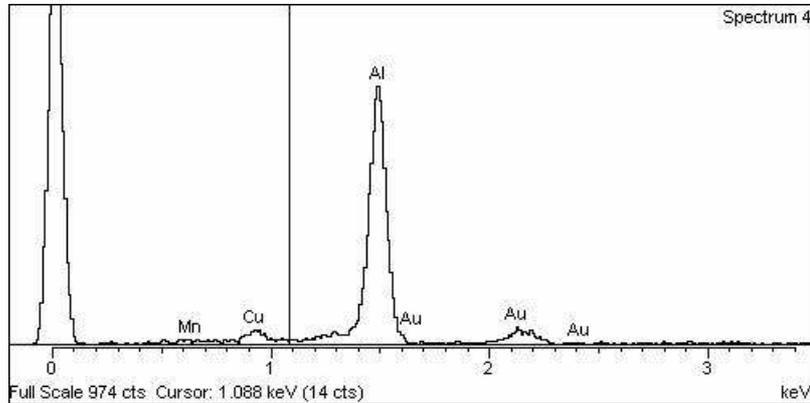


Figura 50 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 43

In figura 51 è mostrato il punto in cui è stata effettuata l'indagine EDS, sulla superficie del campione pre-trattato. In tabella 15 ed in figura 52 è mostrato lo spettro dell'indagine effettuata. Dall'analisi EDS è possibile osservare la presenza di Al-Cu, la fase secondaria indagata è Al_2Cu .

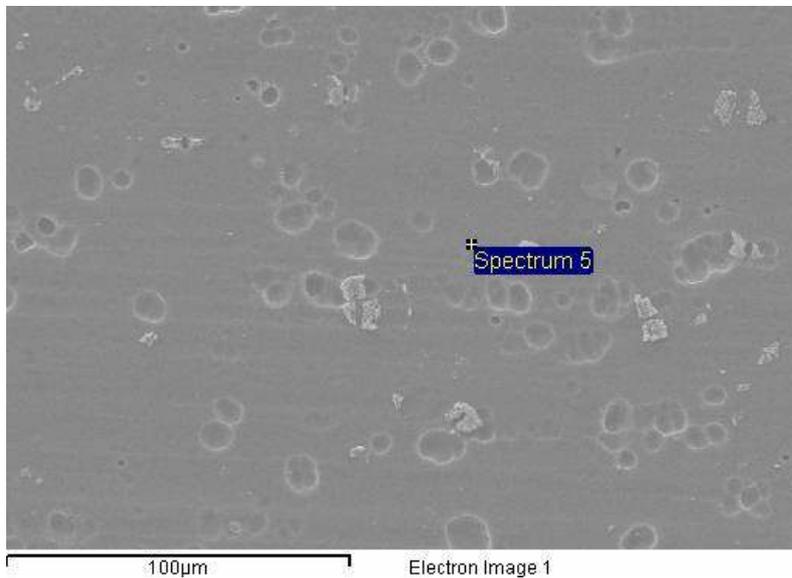


Tabella 15 Indagine EDS dello spettro5 di figura 47

Element	Weight%
Al	95.23
Cu	4.77

Figura 51 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA20204-T3 dopo il pre-trattamento

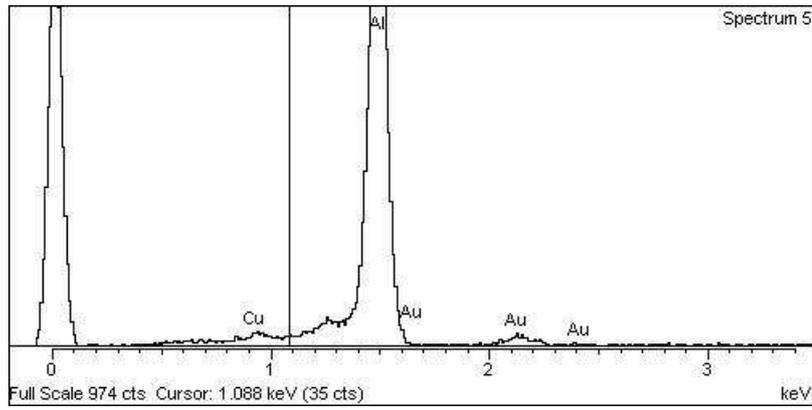


Figura 52 Indagine EDS effettuata sullo spettro 5 di figura 45

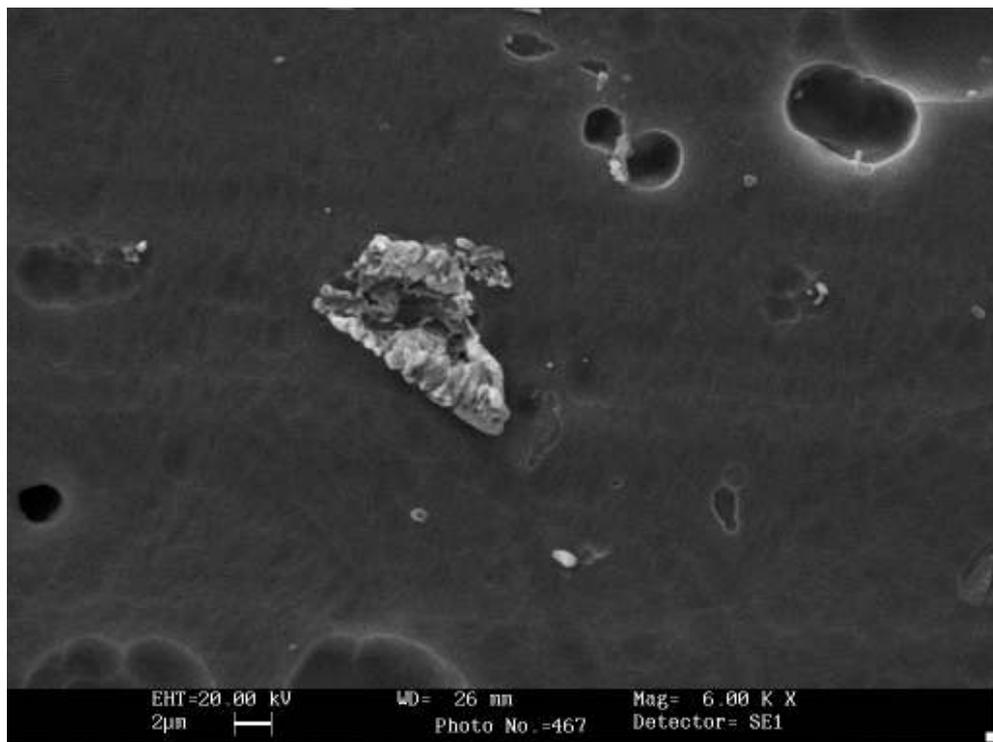


Figura 53 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA2024-T3 dopo il pre-trattamento con ingrandimento 6KX

In figura 54 è mostrato il punto in cui è stata effettuata l'indagine EDS, sulla superficie del campione pre-trattato. In tabella 16 è mostrata la percentuale in peso dei componenti di cui allo spettro 1 di figura 54.

Dall'analisi EDS è possibile osservare la presenza del sito catodico Al-Cu-Mn-Fe.

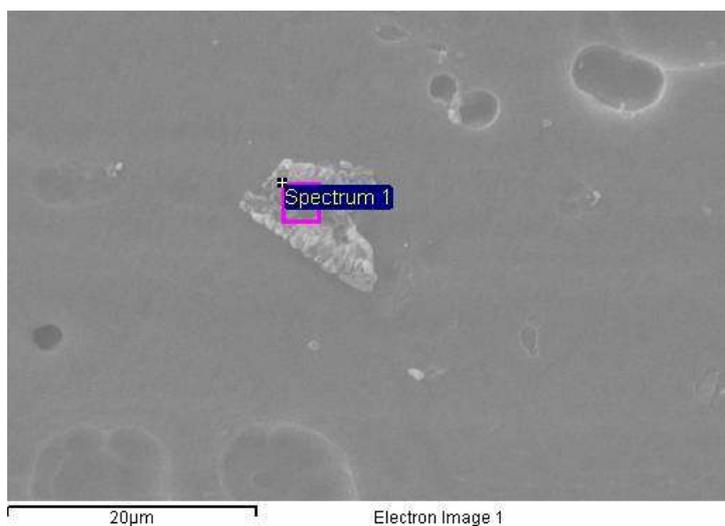


Tabella 16 Indagine EDS dello spettro1 di figura 50

Element	Weight%
Al	59.35
Mn	5.80
Fe	8.75
Cu	26.10

Figura 54 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA2024-T3 dopo il pre-trattamento con ingrandimento 6KX

In tabella 17 e in figura 56 è riportata l'analisi EDS dello spettro 2 di figura 55, dalla tabella e a conferma dalla figura 56 si evince la presenza di rame sulla superficie della lega.

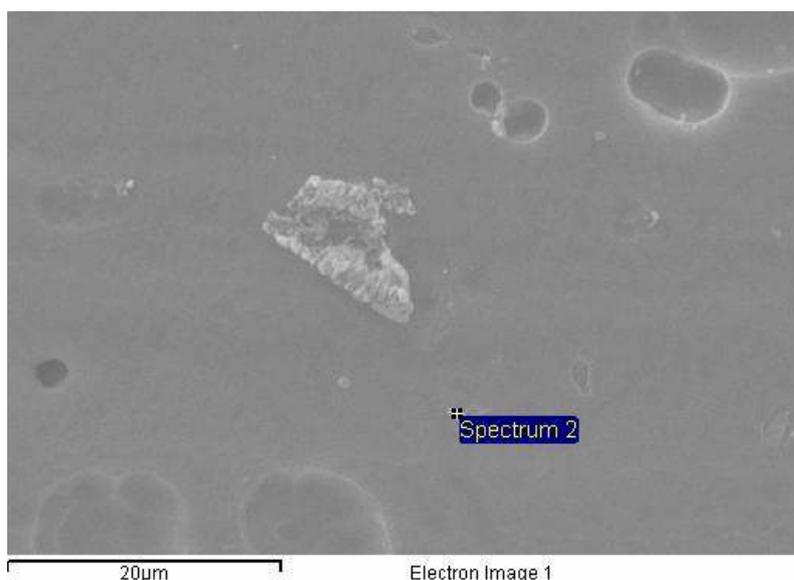


Tabella 17 Indagine EDS dello spettro5 di figura 51

Element	Weight%
Al	90.05
Cu	9.95

Figura 55 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA2024-T3 dopo il pre-trattamento con ingrandimento 6KX

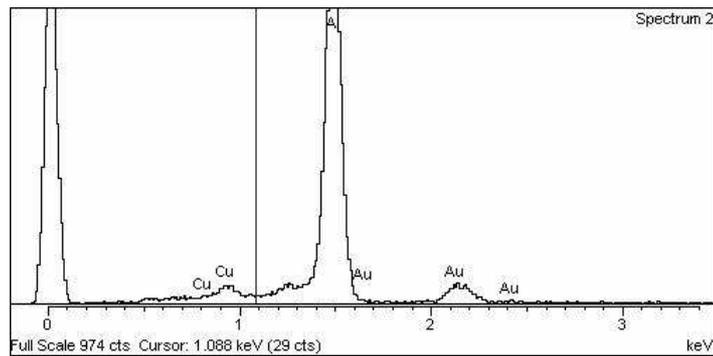


Figura 56 Indagine EDS effettuata sullo spettro 5 di figura 45

In figura 57 è riportata il mapping effettuato con la sonda EDS sulla superficie della lega 2024 T3 a seguito della fase di pre-trattamento.

In figura 57 (a) è indicato con il rosso la presenza del Mn, in verde il Cu e in blu il Mg, si osserva infatti dalla figura che il Mn (in rosso) si presenta in tracce rispetto al Cu e al Mg.

In figura 57 (b) è indicato con il rosso il rame (Cu), con il verde l'alluminio (Al) e con il blu il magnesio (Mg).

In figura 57 (c) è indicato con il verde il rame (Cu), con il rosso il magnesio (Mg) e con il blu l'erbio (Er); quest'ultimo utilizzato presumibilmente come additivo.

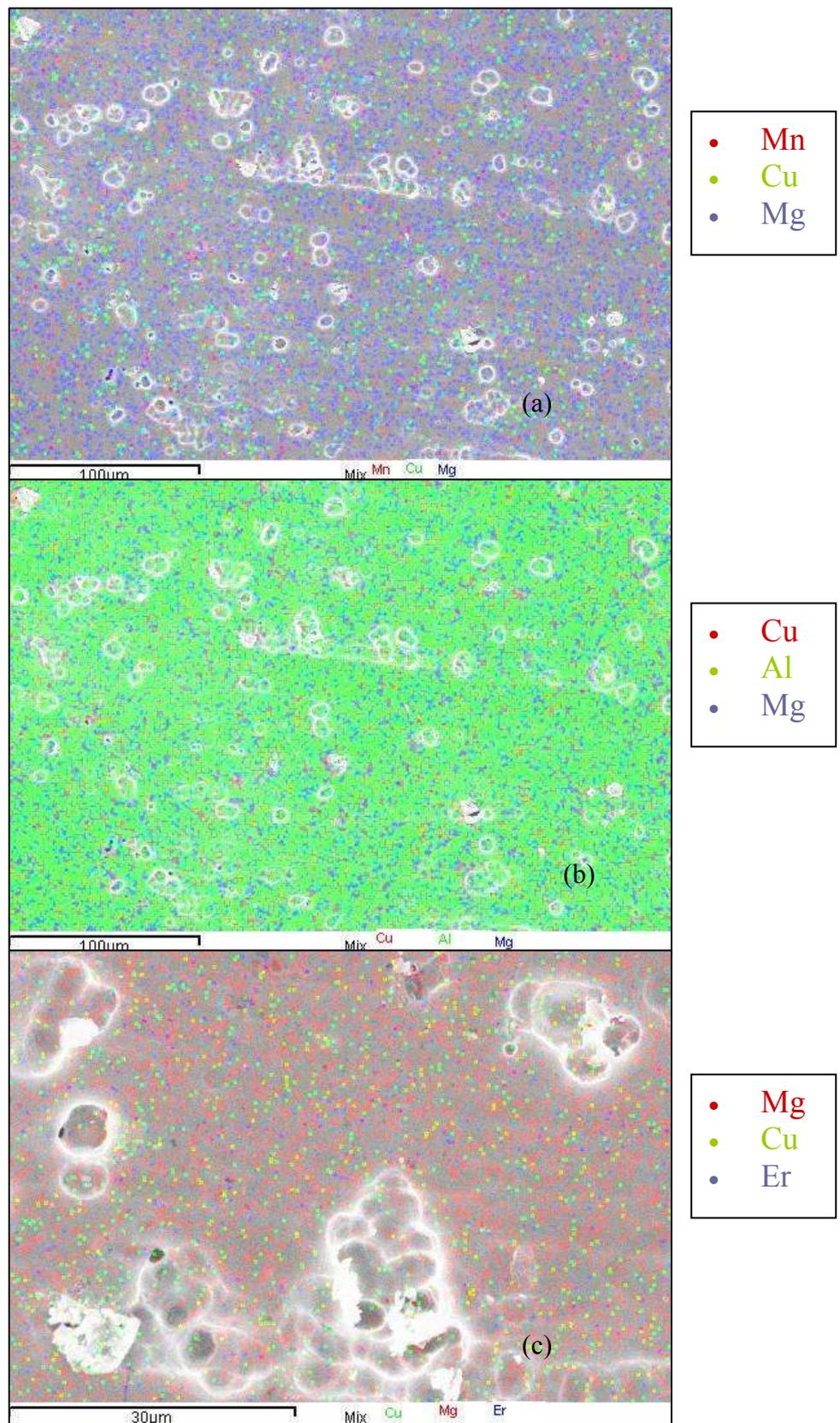


Figura 57 Mapping EDS sulla superficie del campione pre-trattato

3.2 Campioni G1-N

In figura 58 è mostrata la superficie della lega 2024-T3 a seguito del processo di anodizzazione in soluzione N. La struttura a celle non è possibile distinguerla, anche se la si evince dalla dal segno lasciato dal fascio di elettroni .

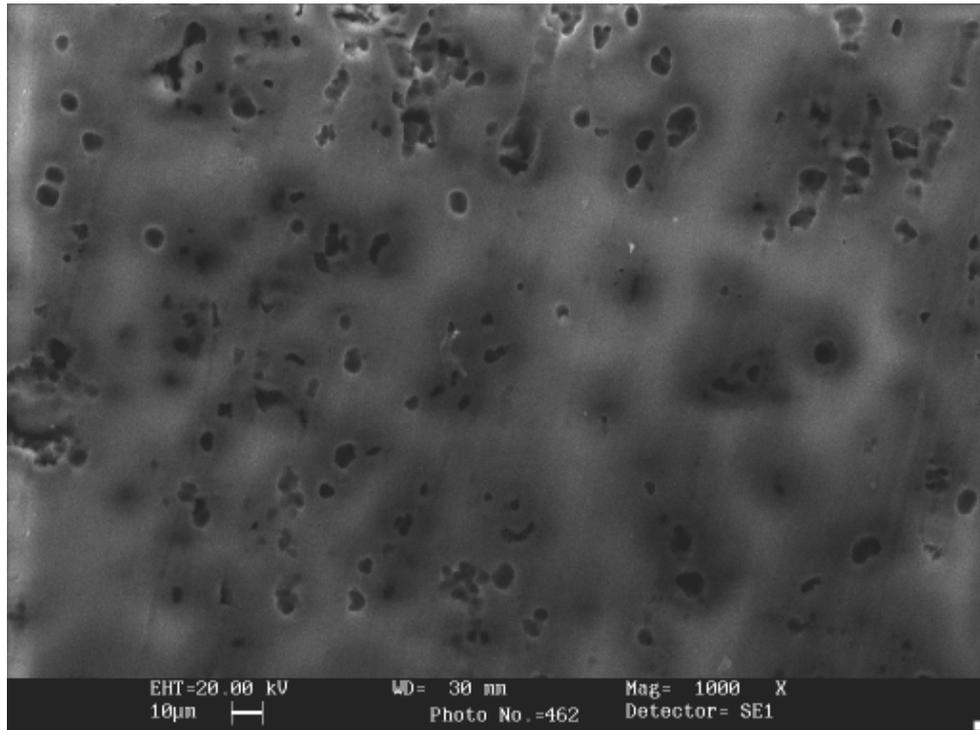


Figura 58 Analisi al SEM del campione G1-N con ingrandimento 1 KX

In figura 59 è mostrata la superficie di figura 58, il campione in questo caso è stato esaminato con la sonda back scattering in modo da mettere in evidenza le fasi secondarie. A differenza di quanto osservato in Figura 42, a seguito dell'anodizzazione la sonda back scattering non mostra la presenza di fasi secondarie in superficie.

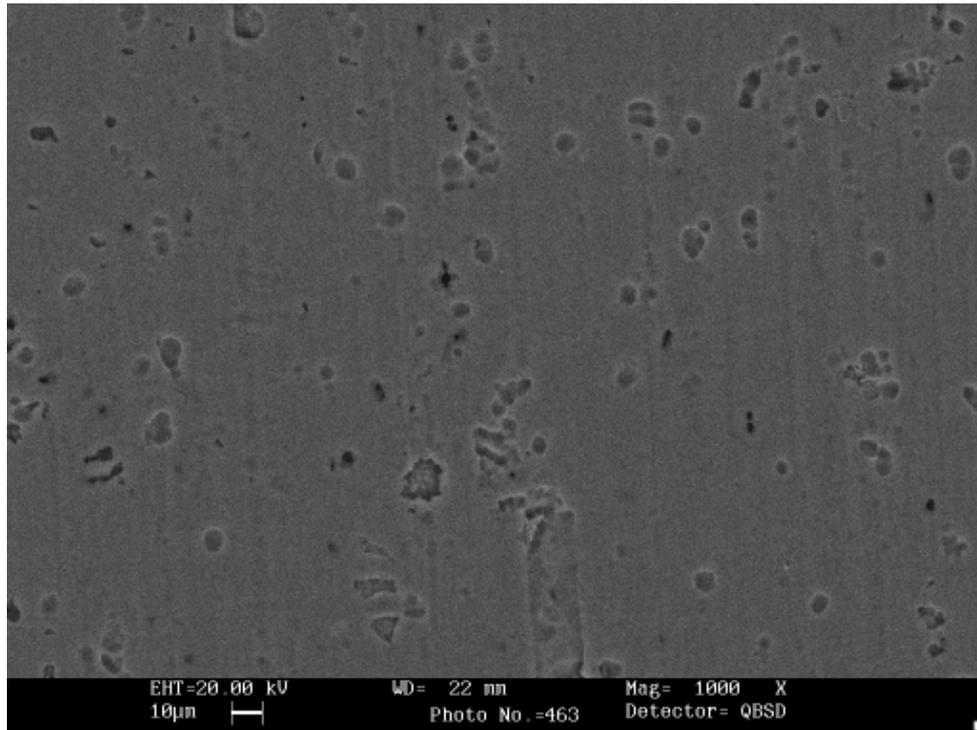


Figura 59 Analisi al SEM del campione G1-N con ingrandimento 1 KX, indagine con sonda back scattering

In tabella 18 ed in figura 61 è riportata l'analisi EDS effettuata sulla superficie indicata nella figura 60. Dalla tabella è possibile osservare gli elementi costituenti l'ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico.

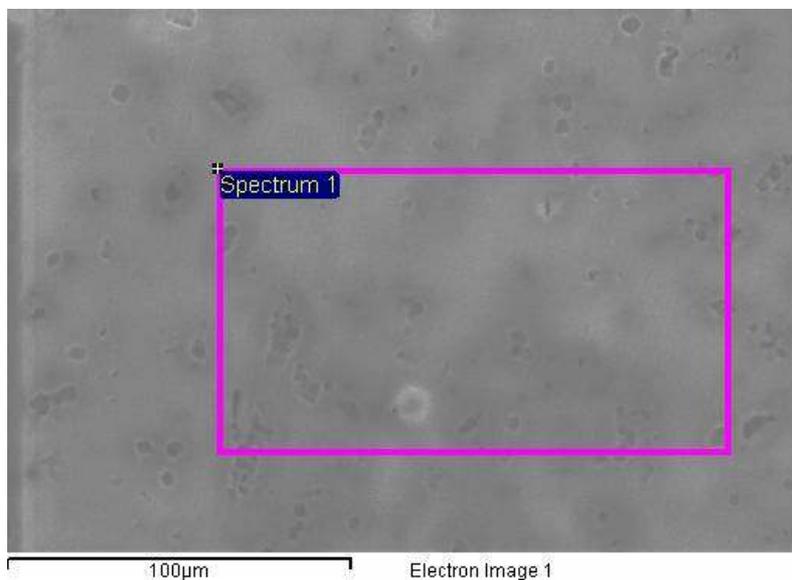


Tabella 18 Indagine EDS dello spettro1di figura 60

Element	Weight%
O	52.48
Al	43.57
S	3.96

Figura 60 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-N-2

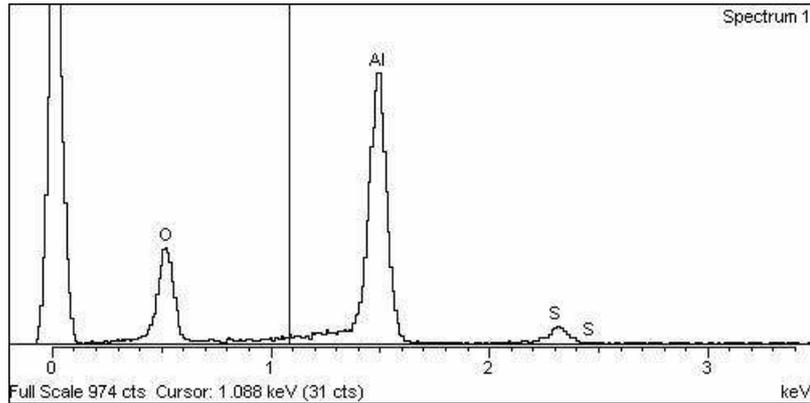


Figura 61 Indagine EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 54

Nelle figure seguenti sono riportati indagini EDS puntuali che mostrano la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico.

In tabella 19 ed in figura 63 è riportata l'analisi EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 62. Dalla tabella è possibile osservare gli elementi costituenti l'ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico, come osservato precedentemente in tabella 18.

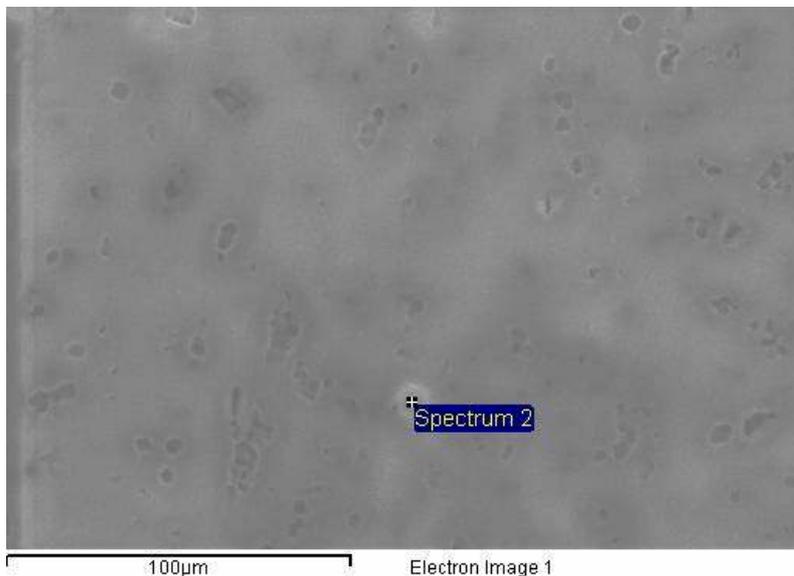


Tabella 19 Indagine EDS dello spettro2di figura 62

Element	Weight%
O	53.13
Al	43.59
S	3.28

Figura 62 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-N-2

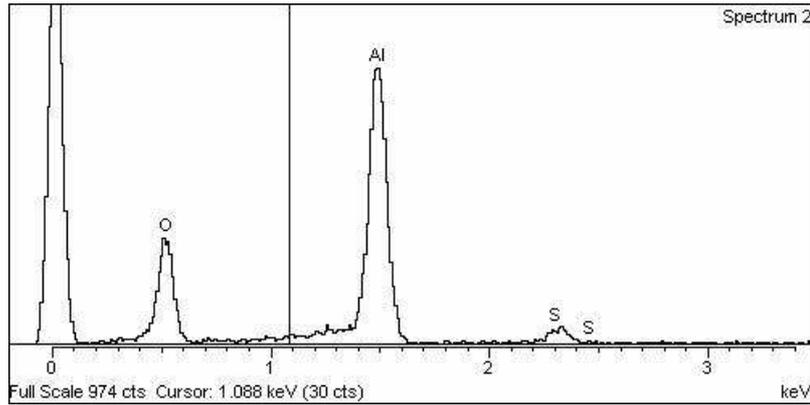


Figura 63 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2i figura 56

In tabella 20 ed in figura 65 è riportata l’analisi EDS effettuata sullo spettro 3 di figura 64. Dalla tabella è possibile osservare gli elementi costituenti l’ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell’ossido anodico, come osservato precedentemente.

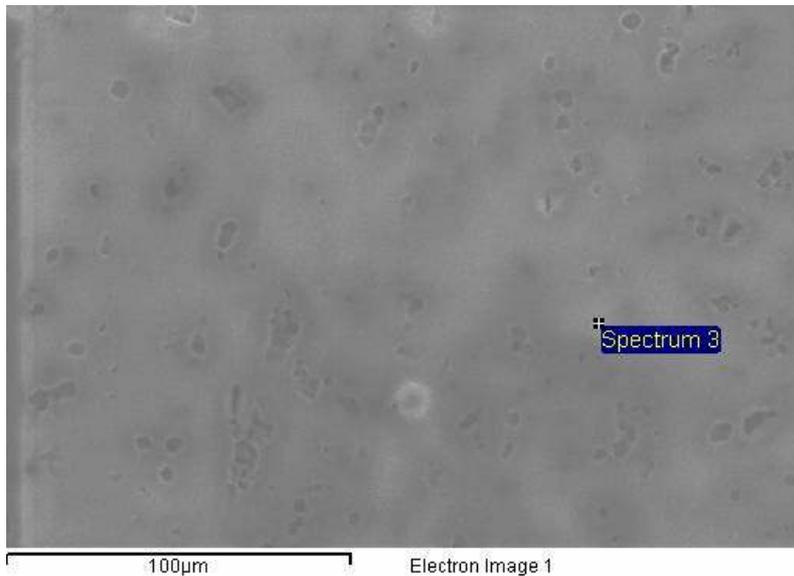


Tabella 20 Indagine EDS dello spettro3 di figura 64

Element	Weight%
O	51.96
Al	44.26
S	3.78

Figura 64 Analisi al SEM sulla superficie della lega AA2024-T3 dopo il pre-trattamento con ingrandimento 6KX

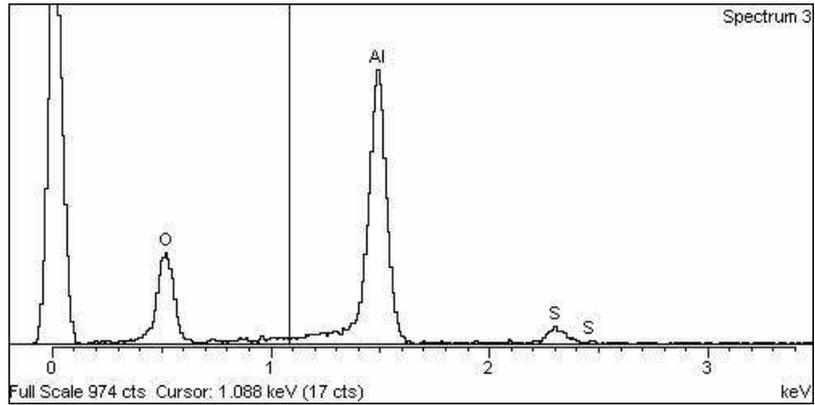


Figura 65 Indagine EDS effettuata sullo spettro 3 di figura 58

In tabella 21 ed in figura 67 è riportata l'analisi EDS effettuata sullo spettro 4 di figura 66. Dalla tabella è possibile osservare gli elementi costituenti l'ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico, come osservato precedentemente.

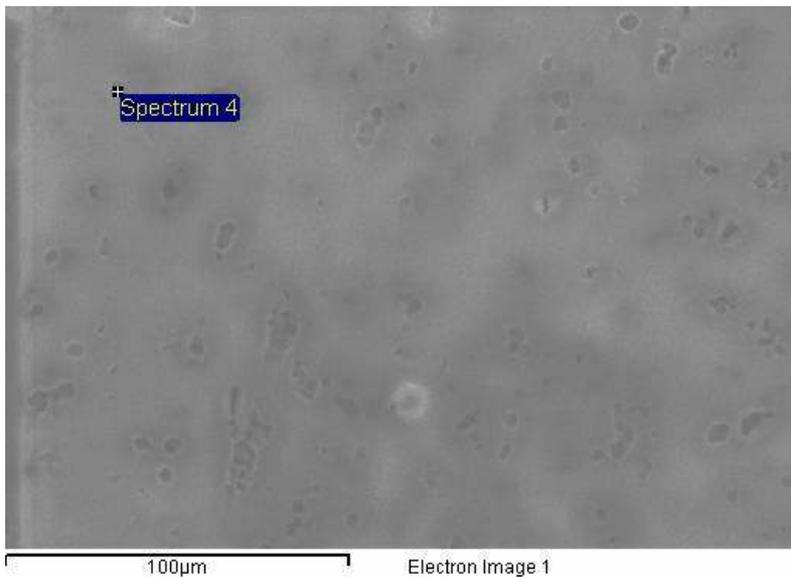


Tabella 21 Indagine EDS dello spettro4 di figura 66

Element	Weight%
O	49.40
Al	46.17
S	4.44

Figura 66 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-N-2

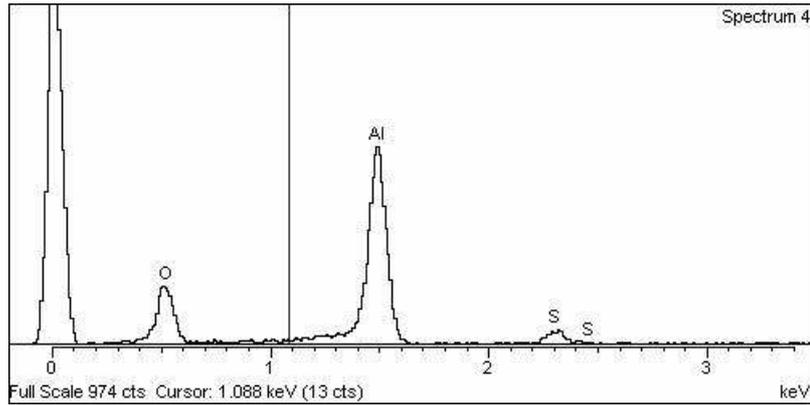


Figura 67 Indagine EDS effettuata sullo spettro 4 di figura 60

In figura 68 è riportato un ingrandimento a 8,5KX di una cavità causata dalla perdita di fasi secondarie.

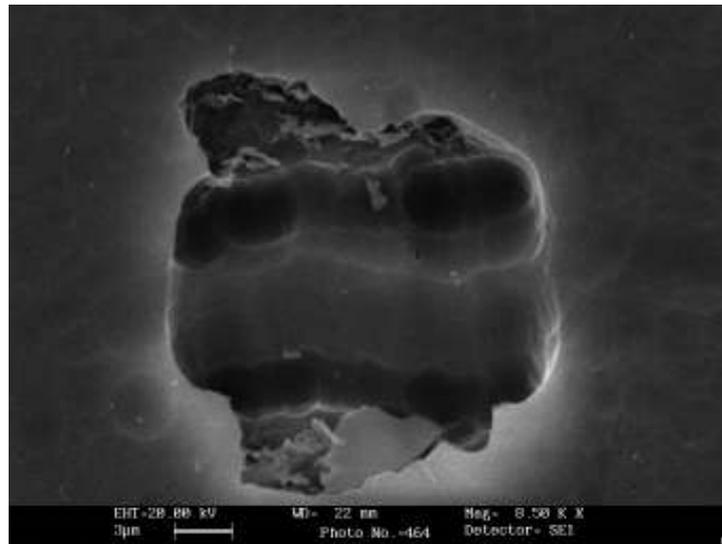


Figura 68 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-N-2 con ingrandimento 8500X



Tabella 22 Indagine EDS dello spettro 1 di figura 69

Element	Weight%
O	53.25
Al	42.71
S	4.03

Figura 69 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-N-2

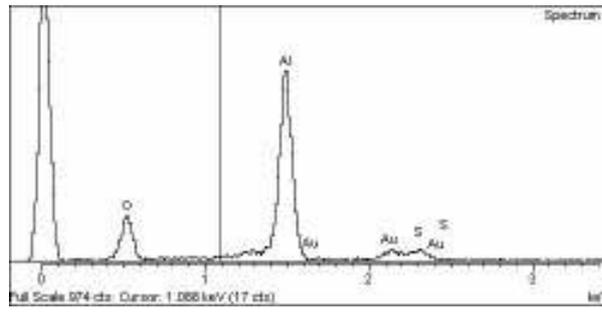


Figura 70 Indagine EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 63

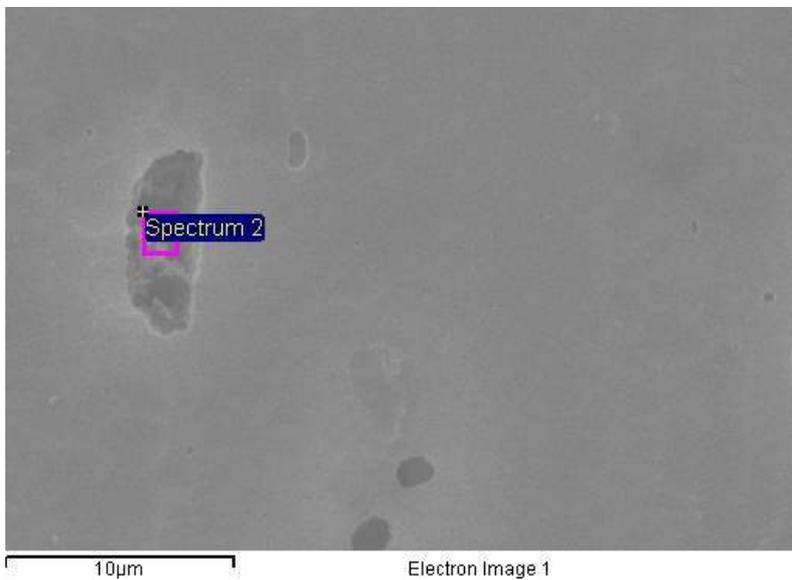


Tabella 23 Indagine EDS dello spettro 2 di figura 71

Element	Weight%
O	40.88
Al	55.00
S	4.12

Figura 71 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-N-2

In figura 72 è mostrata una fitta mappatura, effettuata con la sonda EDS che rivela la presenza di carbonio sulla superficie del campione anodizzato. Dalla figura 72 si osserva la prevalenza di ossigeno in superficie, indicato in verde; seguito dallo zolfo indicato in blu e il carbonio indicato in rosso, per come indicato nella leggenda.

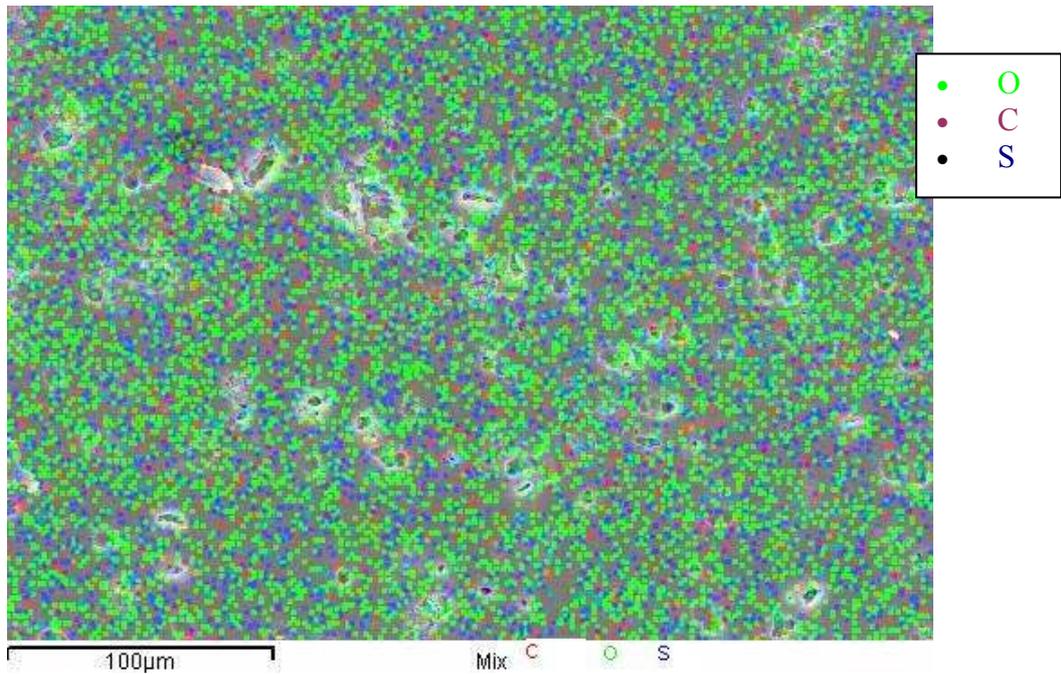


Figura 72 Mapping EDS sulla superficie del campione G1-N

3.3 Campione G1-A

In figura 73 è riportato il mapping effettuato con la sonda EDS sulla superficie della lega 2024 T3 anodizzata in una soluzione di tipo A (tabella 2). In figura 73 è indicato con il rosso la presenza dell'ossigeno (O), in verde l'alluminio (Al) e con il blu lo zolfo (S).

Dalle indagini EDS non è stata rivelata la presenza di carbonio adsorbito sulla superficie del campione anodizzato.

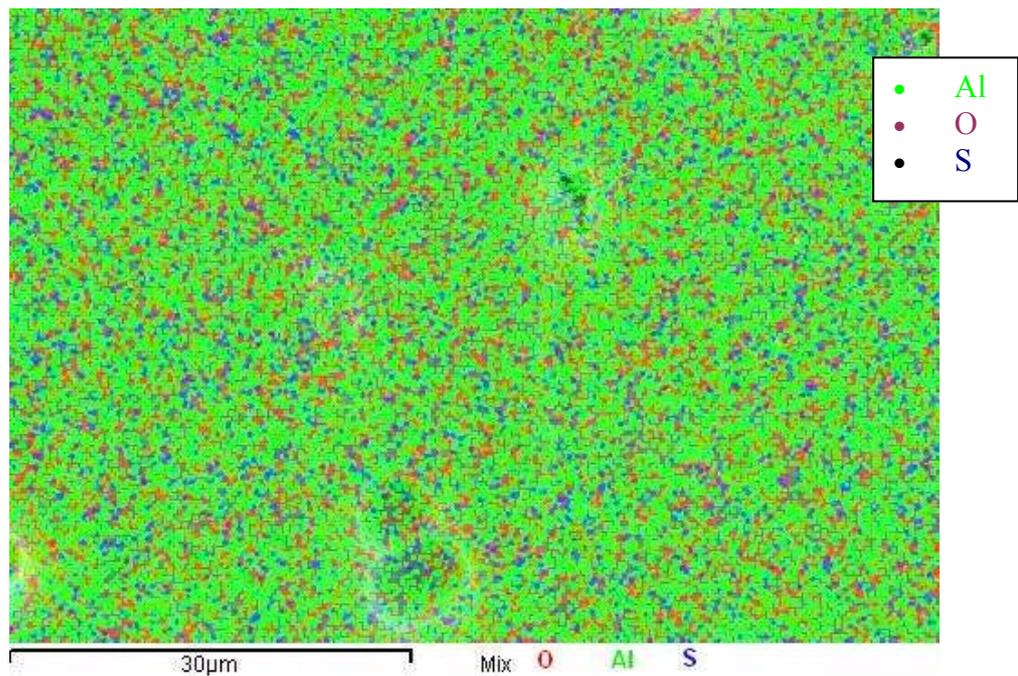


Figura 73 Mapping EDS sulla superficie del campione G1-A

3.4 Campione G1-B

Nella figura 74 è mostrata la superficie della lega 2024-T3 a seguito del processo di anodizzazione in soluzione B. Anche in questo caso, per come osservato in Figura 58 non è possibile individuare la struttura a cella tipica di un'anodizzazione acida.

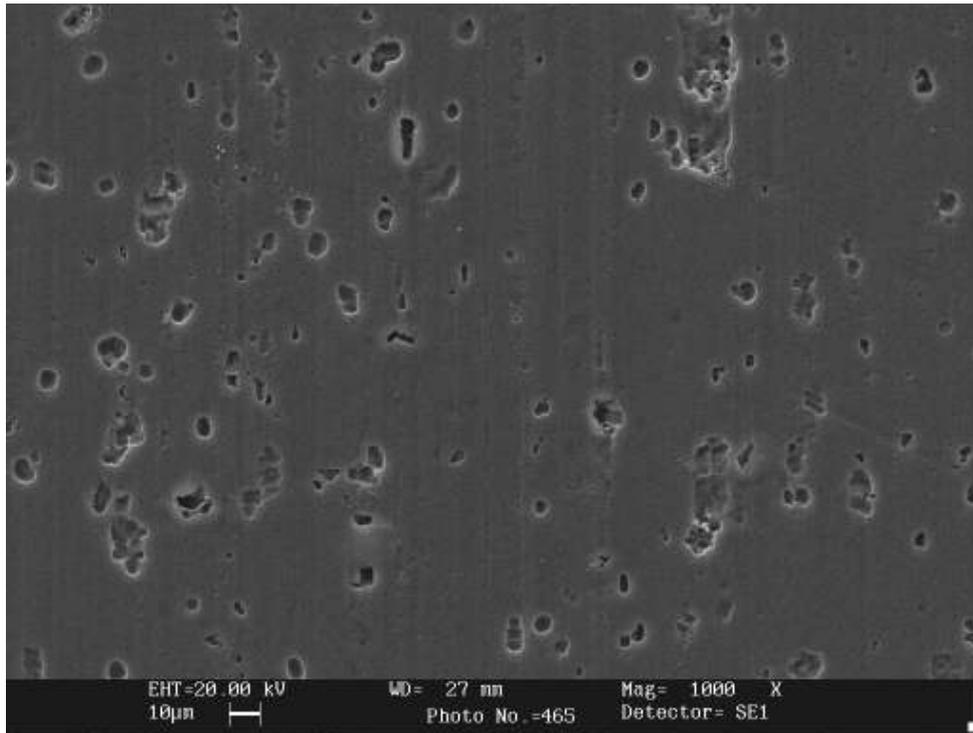


Figura 74 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-B-2 con ingrandimento 1 KX

La figura 75 mostra la superficie del campione G1-B ad un ingrandimento maggiore, i depositi presenti in figura sono esterni all'ossido anodico.

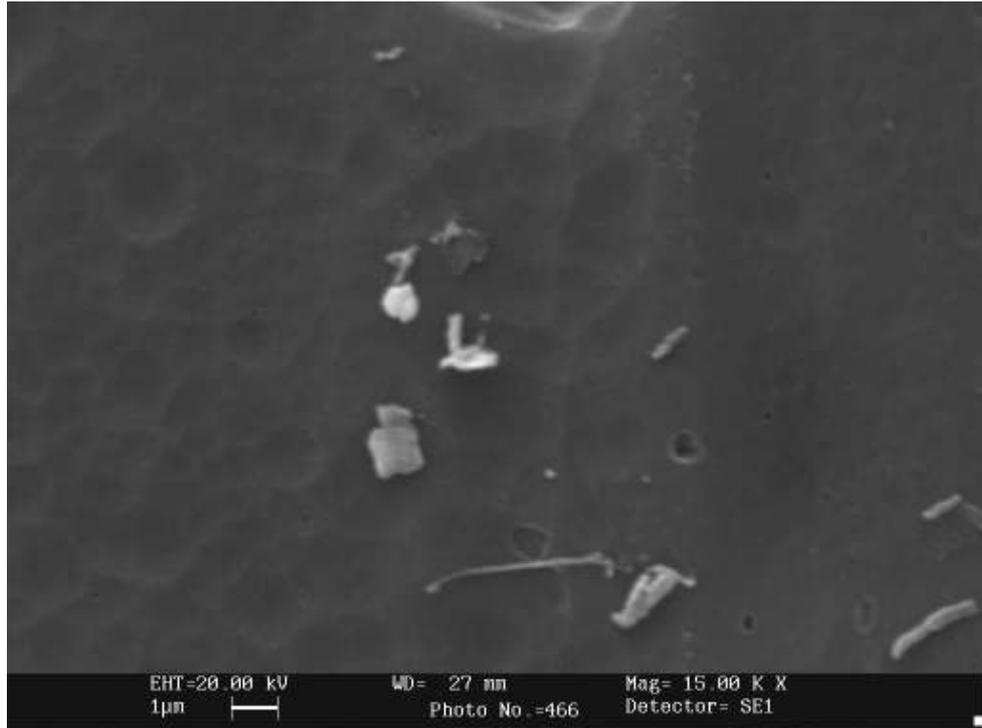


Figura 75 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-B-2 con ingrandimento 15 KX

In tabella 24 e in figura 77 è riportata l'analisi effettuata con la sonda EDS sullo spettro-1 di figura 76. A conferma di quanto osservato in figura 75 i depositi superficiali non appartengono all'ossido anodico.

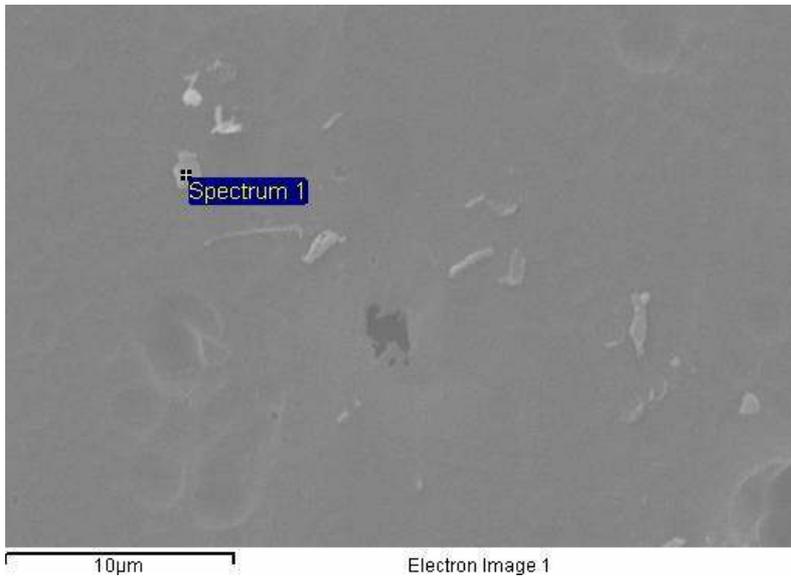


Tabella 24 Indagine EDS dello spettro 1 di figura 76

Element	Weight%
C	21.72
O	52.55
Al	21.34
Ca	4.39

Figura 76 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-B-2

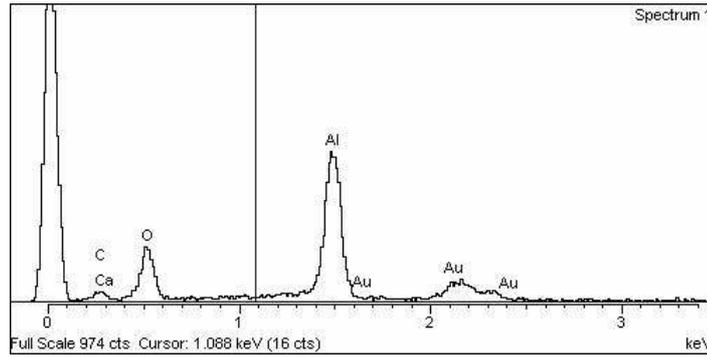


Figura 77 Indagine EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 69

In tabella 25 ed in figura 79 è riportata l'analisi EDS effettuata sullo spettro-2 di figura 78. Dalla tabella è possibile osservare gli elementi costituenti l'ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico.

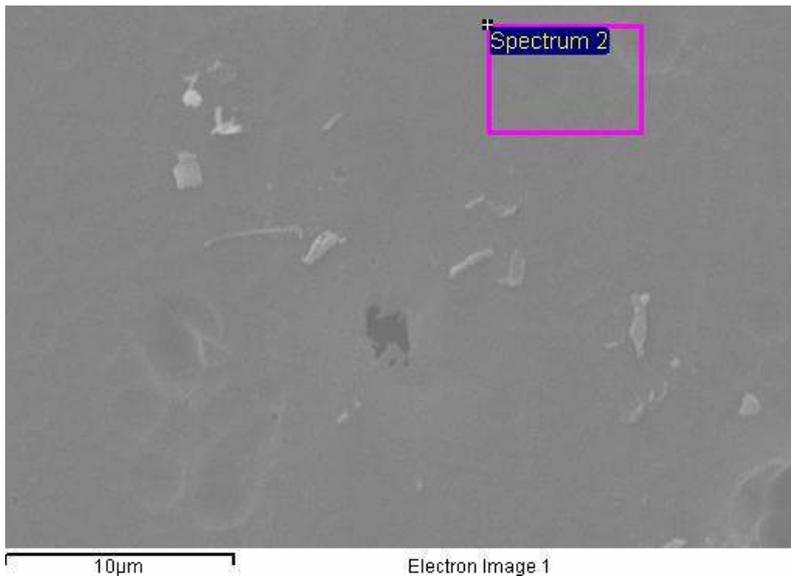


Tabella 25 Indagine EDS dello spettro 2 di figura 78

Element	Weight%
O	47.20
Al	48.69
S	4.11

Figura 78 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-B-2

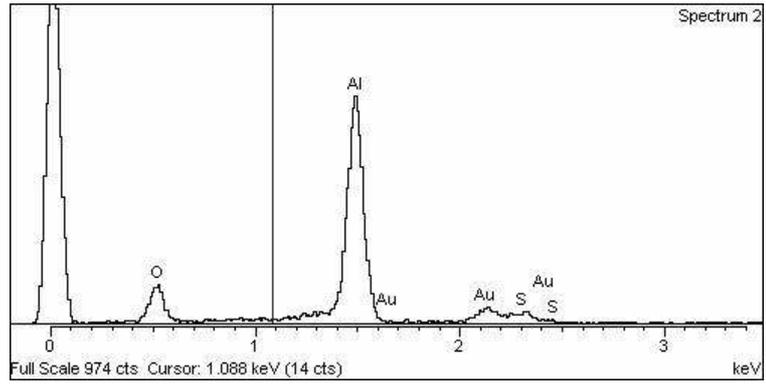


Figura 79 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 71

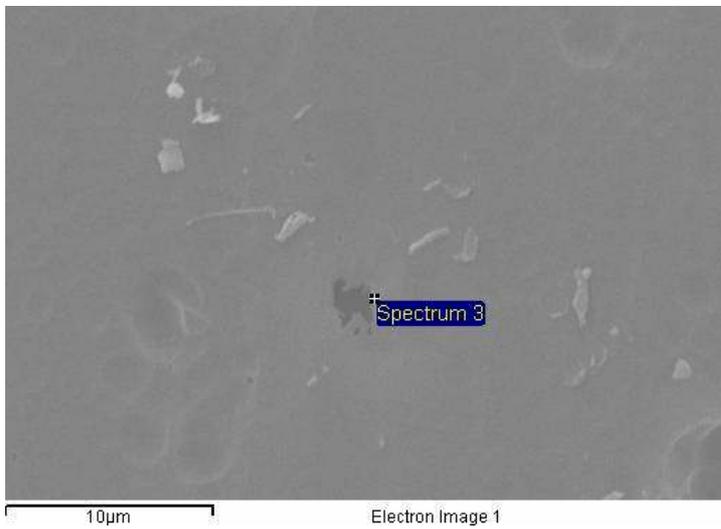


Tabella 26 Indagine EDS dello spettro 3 di figura 80

Element	Weight%
O	51.11
Al	46.29
S	2.59

Figura 80 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-B-2

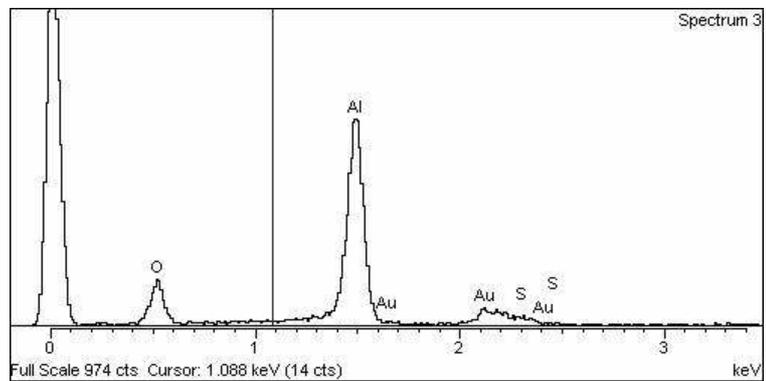


Figura 81 Indagine EDS effettuata sullo spettro 3 di figura 73

In figura 83 è riportata la mappatura effettuata con la sonda EDS, dalla figura si osserva la presenza di ossigeno (rosso), Alluminio (in verde) e zolfo (blu).

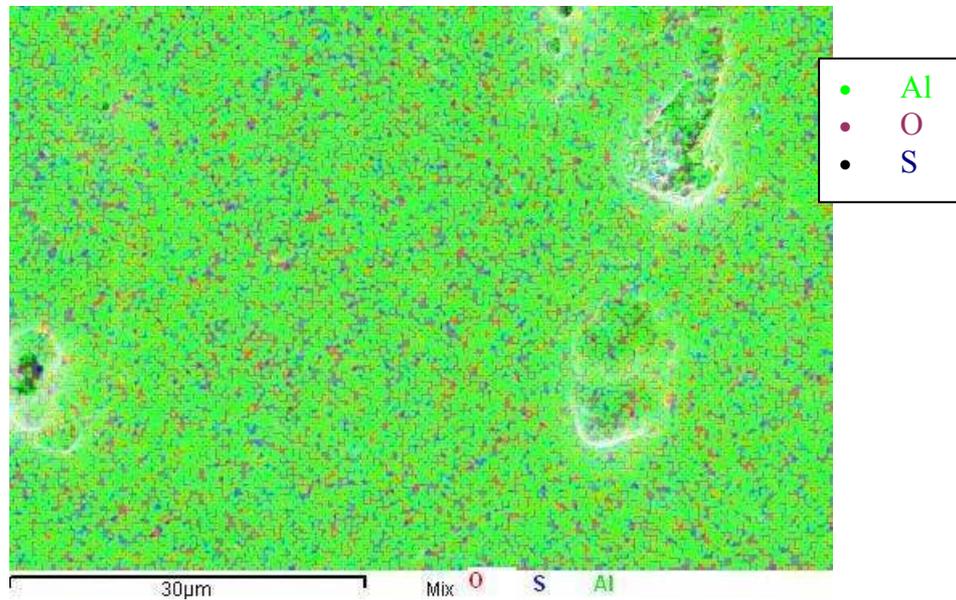


Figura 82 Mapping EDS sulla superficie del campione G1-B

3.5 Campione G1-C

In figura 83 è mostrata la superficie della lega 2024-T3 a seguito del processo di anodizzazione in soluzione C. Anche in questo caso, per come osservato in Figura 59 non è possibile individuare la struttura a cella tipica di un'anodizzazione acida.

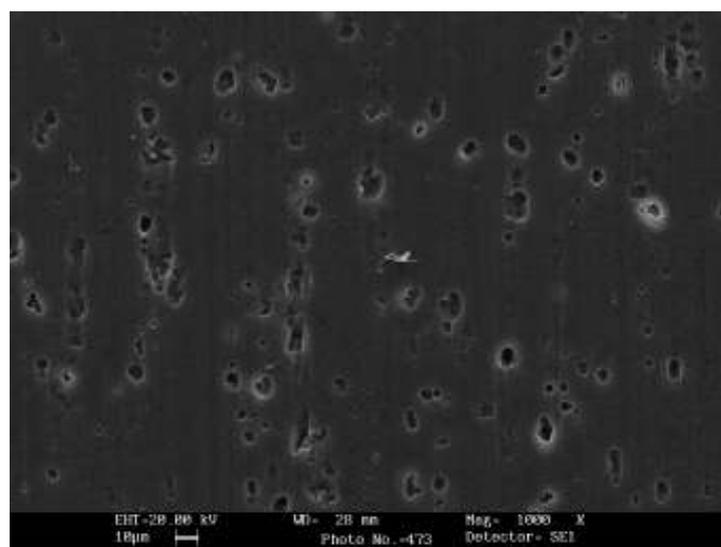


Figura 83 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-C- con ingrandimento 1 KX

In tabella 27 è riportata l'analisi EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 84. Dalla tabella 27 è possibile osservare gli elementi costituenti l'ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico.

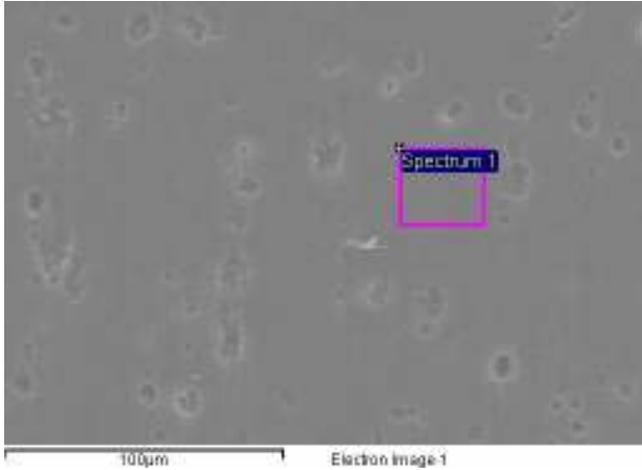


Figura 84 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-C-2

Tabella 27 Indagine EDS dello spettro 1 di figura 84

Element	Weight%
O	51.09
Al	43.85
S	5.05

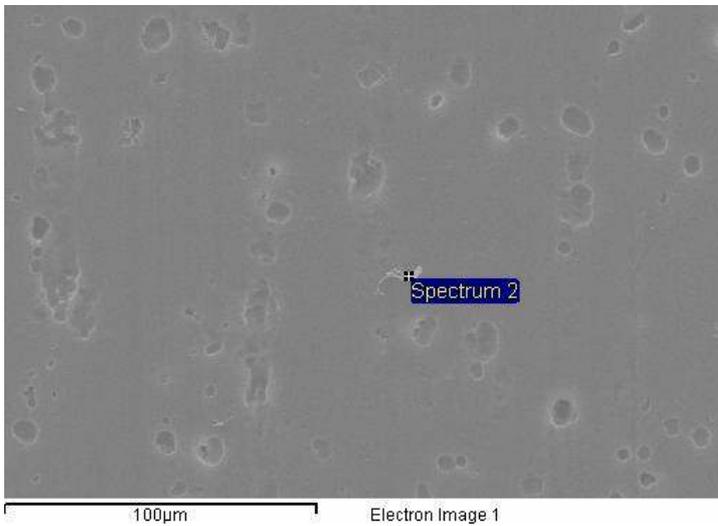


Figura 85 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-C-2

Tabella 28 Indagine EDS dello spettro 2 di figura 85

Element	Weight%
C	37.51
O	43.79
Al	18.70

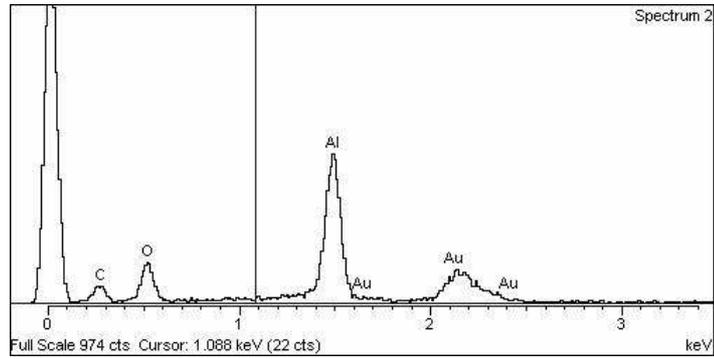


Figura 86 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 77

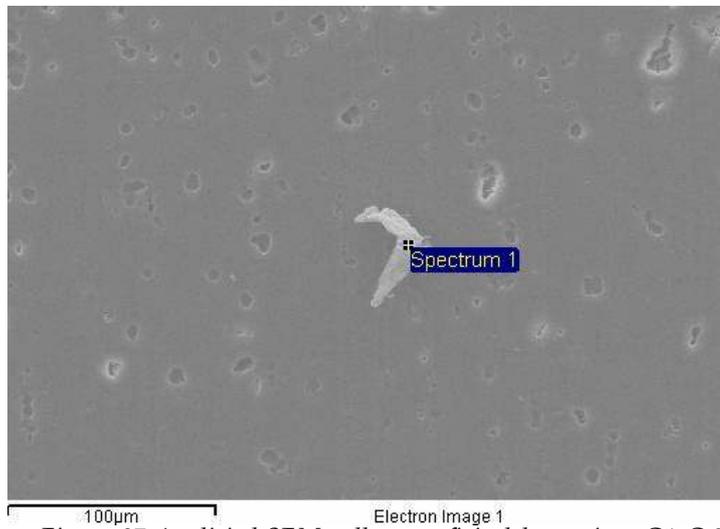


Figura 87 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-C-2

Tabella 29 Indagine EDS dello spettro 1 di figura 87

Element	Weight%
C	31.35
O	51.40
Al	16.48
Ca	0.77

In figura 88 è riportata il mapping effettuato con la sonda EDS sulla superficie della lega 2024 T3 anodizzata in una soluzione di tipo C (tabella 2).

In figura 88 è indicato con il rosso la presenza del carbonio (C) , in verde l'ossigeno (O) e con il blu lo zolfo (S).

Dalle indagini EDS è stata rivelata la presenza di carbonio adsorbito sulla superficie del campione anodizzato, come quanto osservato in figura 73 .

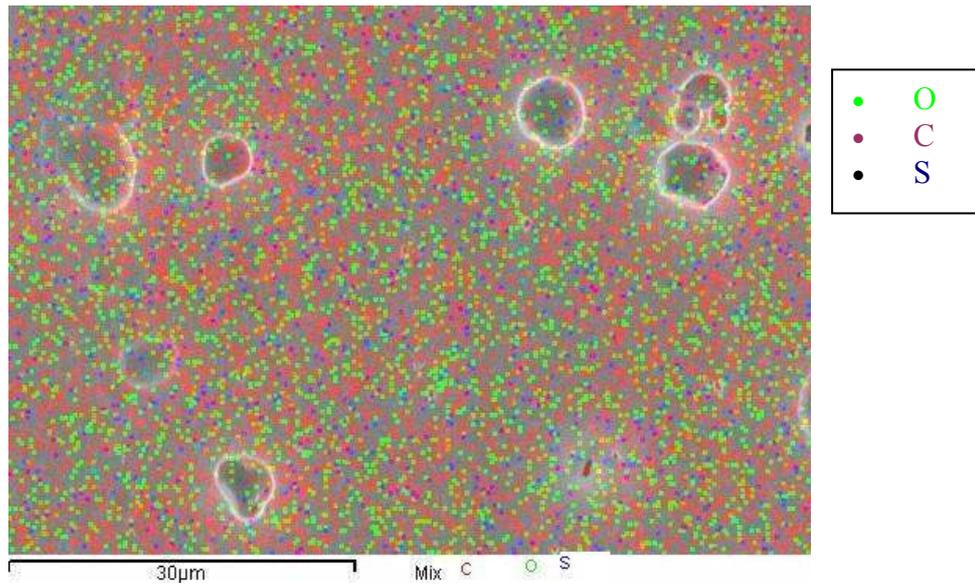


Figura 88 Mapping EDS sulla superficie del campione G1-C

3.6 Campione G1-D

In figura 89 (a) e (b) è mostrata la superficie della lega 2024-T3 a seguito del processo di anodizzazione in soluzione D. Anche in questo caso, per come osservato in figura 58 non è possibile individuare la struttura a cella esagonale, tipica di un'anodizzazione acida.

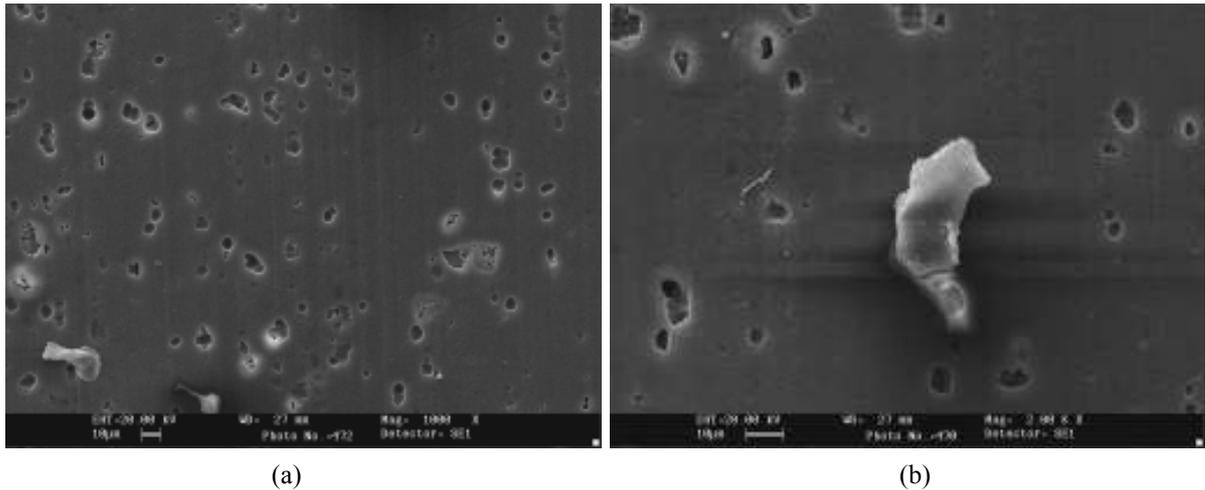


Figura 89 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-B-2 (a) con ingrandimento 1 KX; (b) con ingrandimento 2KX.

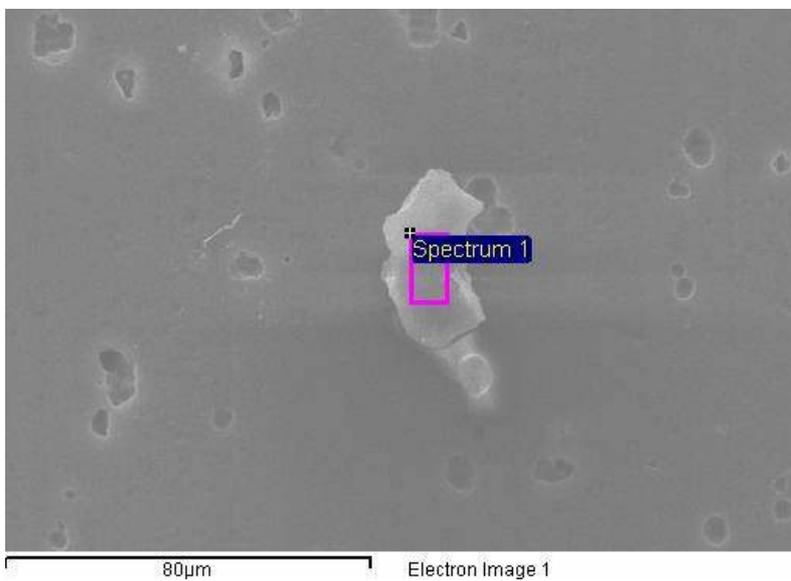


Figura 90 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-D-3

Tabella 30 Indagine EDS dello spettro 1 di figura 90

Element	Weight%
C	59.97
O	32.35
Al	5.13
Cl	1.21

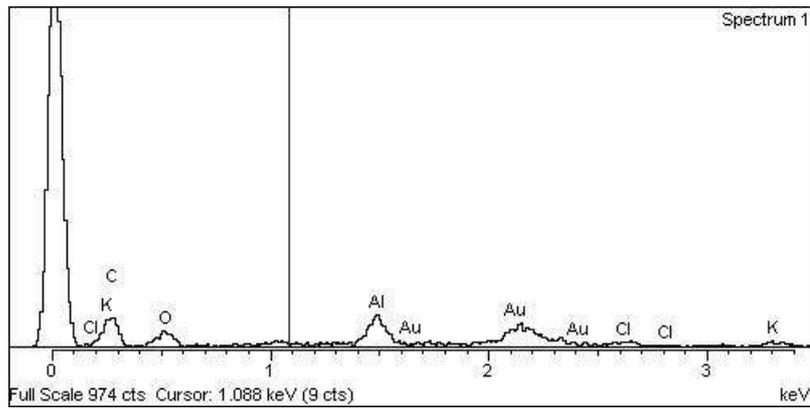


Figura 91 Indagine EDS effettuata sullo spettro 1 di figura 83

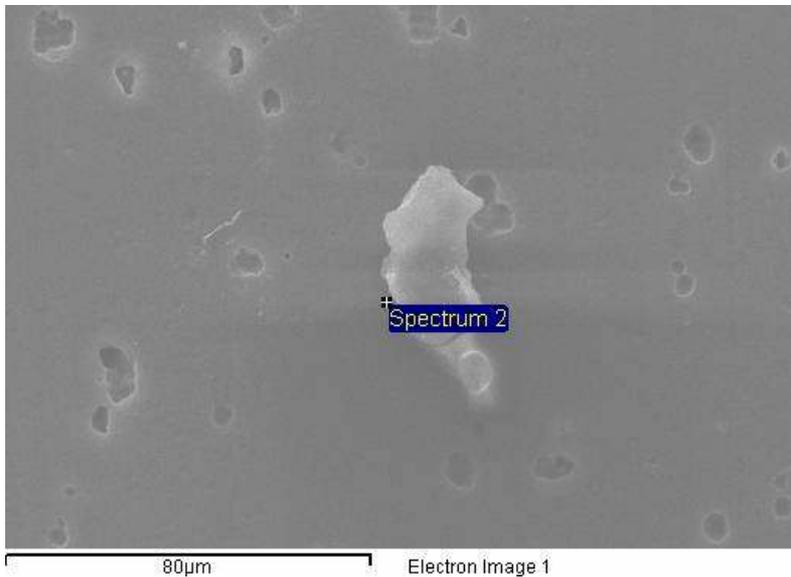


Tabella 31 Indagine EDS dello spettro 2 di figura 92

Element	Weight%
O K	56.69
Al K	39.60
S K	3.71

Figura 92 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-D-3

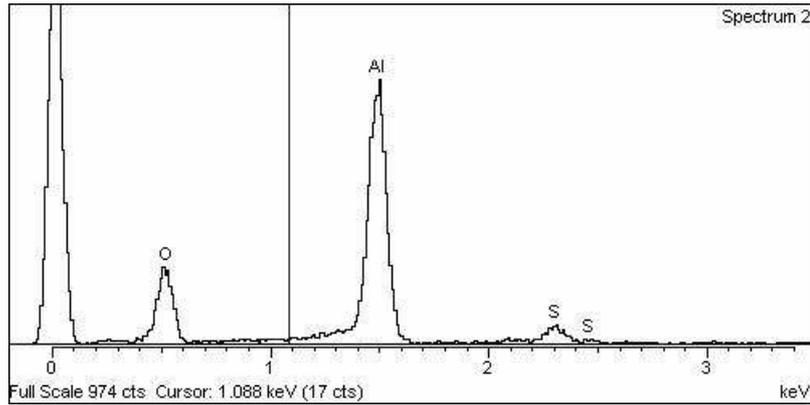


Figura 93 Indagine EDS effettuata sullo spettro 2 di figura 85

In tabella 32 è riportata l'analisi EDS effettuata sullo spettro 3 di figura 94. Dalla tabella è possibile osservare gli elementi costituenti l'ossido superficiale, Al-O-S, ciò indica la presenza dello ione SO_2^- nell'ossido anodico

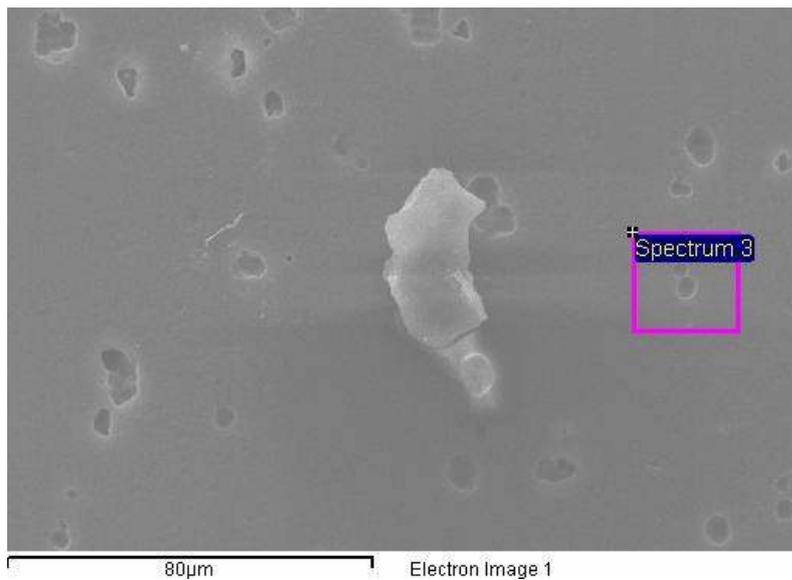


Figura 94 Analisi al SEM sulla superficie del campione G1-D-3

Tabella 32 Indagine EDS dello spettro 3 di figura 94

Element	Weight%
O	50.61
Al	44.46
S	4.93

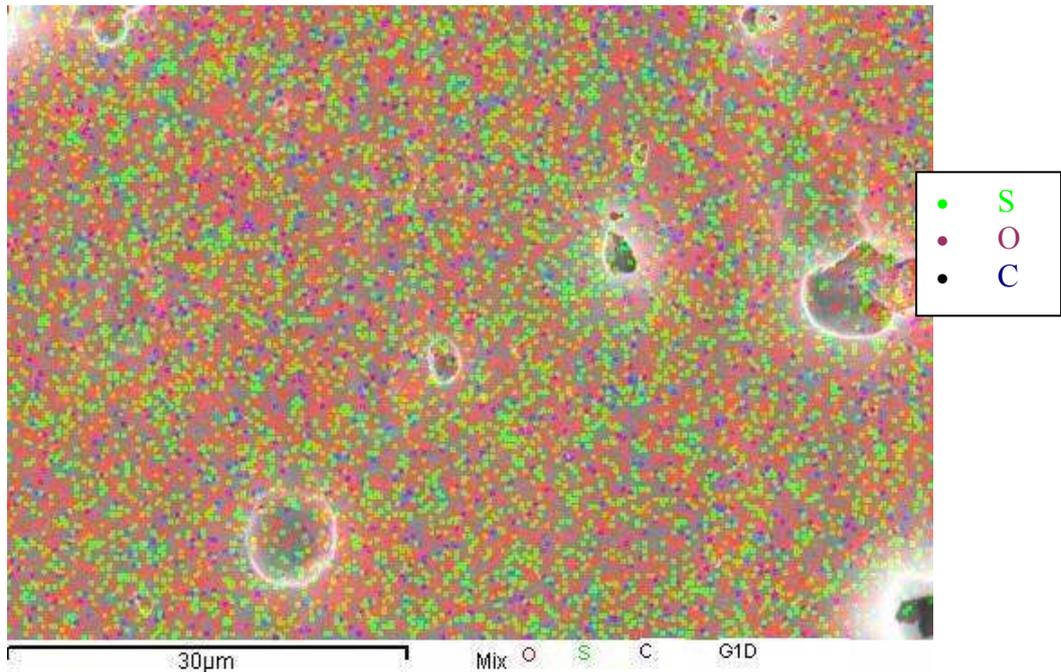


Figura 95 Mappinge EDS effettuata sulla superficie del campione G1-D

In figura 95 è riportata il mapping effettuato con la sonda EDS sulla superficie della lega 2024 T3 anodizzata in una soluzione di tipo D (tabella 2).

In figura 95 è indicato con il rosso la presenza dell'ossigeno (O) , in verde lo zolfo (S) e con il blu il carbonio (C).

Dalle indagini EDS è stata rivelata la presenza di carbonio adsorbito sulla superficie del campione anodizzato, come quanto osservato nelle figure 73 e 89

4. Conclusioni preliminari

L'indagine EDS effettuata sulla superficie della lega AA2024-T3 a seguito del processo di pre-trattamento, ha mostrato la presenza di solo siti catodici. A differenza di quanto osservato nel capitolo della crescita dell'ossido, molto presumibilmente il picco di corrente associato alla dissoluzione della S-fase [24,25,26] è invece associato alla perdita di siti catodici.

L'analisi EDS sulla superficie delle leghe anodizzate ha mostrato la presenza di dello ione solfato in relazione al contenuto della soluzione. In tabella 33 sono riportate le medie dei valori dell'elemento S in % in peso, e confrontate con il contenuto di H₂SO₄ per ogni soluzione

Tabella 33

Soluzioni (H ₂ SO ₄ g/l)	A (30g/l)	B (30g/l)	C (60g/l)	D (60g/l)	N (40g/l)
% wt	n.p	3,35	5,05	4,93	3,85

Essendo il contenuto di acido solforico della soluzione $A=B < N < C = D$, si è ritrovato che la percentuale in peso dell'elemento S rispetta la medesima relazione. Ciò a conclusione indica che il trasporto ionico in fase di anodizzazione interessa anche gli ioni provenienti dalla soluzione [24].

Le indagini di mapping con la sonda EDS hanno rivelato la presenza di carbonio adsorbito sulla superficie per i campioni anodizzati in soluzioni di tipo N, C e D; per i restanti bagni di anodizzazione (A e B) non si è riscontrato la presenza di carbonio.

5. Comportamento in libera corrosione

In figura 96 è riportata la variazione del potenziale in funzione del tempo, per i campioni anodizzati nelle soluzioni di tabella 2, esposti ad una soluzione Na_2SO_4 0,6N a temperatura ambiente.

Dalla figura 96 è possibile osservare che nel tempo di monitoraggio i campioni raggiungono un valore stazionario del potenziale, è altresì interessante osservare che nei tempo iniziali di immersione nella soluzione al solfato di sodio i potenziali tendono ad aumentare, anche se lievemente, indice che l'ossido anodico superficiale tende a passivarsi ulteriormente. L'ossido anodico che mostra un valore di potenziale in libera corrosione più "nobile" rispetto agli altri è quello formato in una soluzione di tipo N, che secondo la tabella 2 è riferito a concentrazioni Nominali del bagno di anodizzazione (80g/l acido Tartarico + 40g/l acido solforico). Il valore di potenziale in libera corrosione meno nobile è quello formato in una soluzione di tipo B, che secondo la tabella 2 è costituito da 100 g/l di acido tartarico + 30 acido solforico. Quindi si può sintetizzare quanto segue:

$$E_B < E_A < E_D < E_N$$

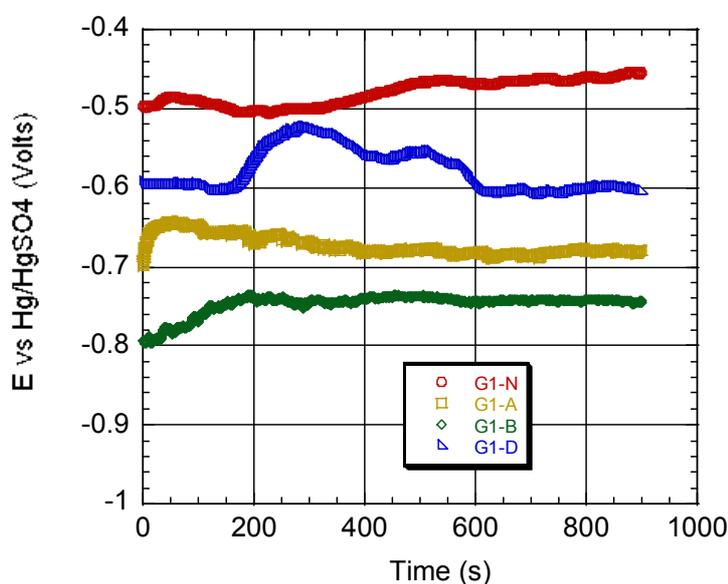


Figura 96 Analisi del potenziale in libera corrosione nel tempo per i campioni anodizzati appartenenti al G1

6. Caratterizzazione elettrochimica in DC

Di seguito sono riportate le curve potenziodinamiche dei campioni anodizzati in soluzioni descritte nella tabella 2, ottenute in una soluzione areata di Na_2SO_4 0,6N a temperatura ambiente.

6.1 Campione G1-N

In figura 97 è riportata la curva di polarizzazione potenziodinamica per il campione G1-N, il potenziale E_{corr} è di $-0,468$ V $i_0=1,1*10^{-6}$. A valori di $-0,1$ V circa si osserva la formazione ossido di rame. Il tratto pseudo-verticale che si osserva non è attribuibile alla passività del materiale, perchè in questo caso il materiale è costituito da un ossido anodico del tipo Al-O-S ed in una soluzione di Na_2SO_4 si osserva l'interazione dell'ossido con gli ioni in soluzione.

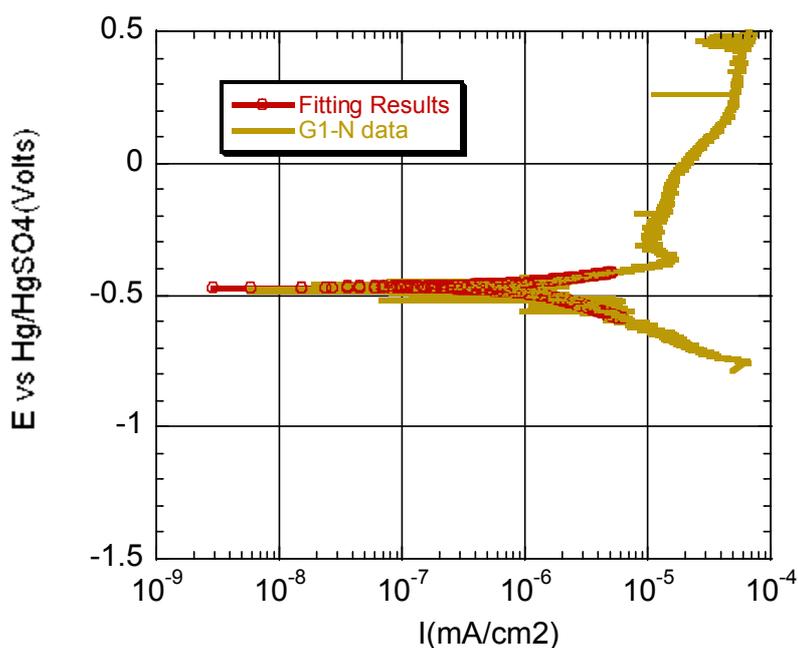


Figura 97 Analisi potenziodinamica del campione G1-N in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente.

Tabella 34 Parametri elettrochimici per il campione G1-N

Parametri elettrochimici	Valore
i_0 (A/cm ²)	$1,130e-9$
E_0 (Volts)	$-0,468$

6.2 Campione G1-A

In figura 98 è riportata la curva di polarizzazione potenziodinamica per il campione G1-A, il potenziale E_{corr} è di $-0,698$ V, mentre la $i_0 = 6,5 \cdot 10^{-6}$ mA/cm². Per come osservato in fig. 98, a valori di $-0,1$ V circa si osserva la formazione ossido di rame.

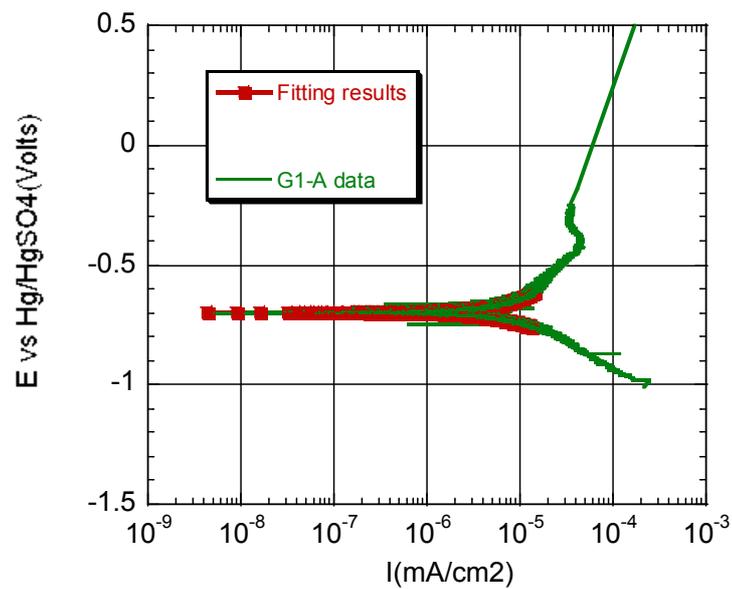


Figura 98 Analisi potenziodinamica del campione G1-A in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente.

Tabella 35 Parametri elettrochimici per il campione G1-A

Parametri elettrochimici	Valore
I_0 (A/cm ²)	$6,487e-9$
E_0 (Volts)	$-0,698$

6.3 Campione G1-B

In figura 99 è riportata la curva di polarizzazione potenziodinamica per il campione G1-B, il potenziale E_{corr} è di $-0,727\text{V}$, mentre la $i_0 = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$.

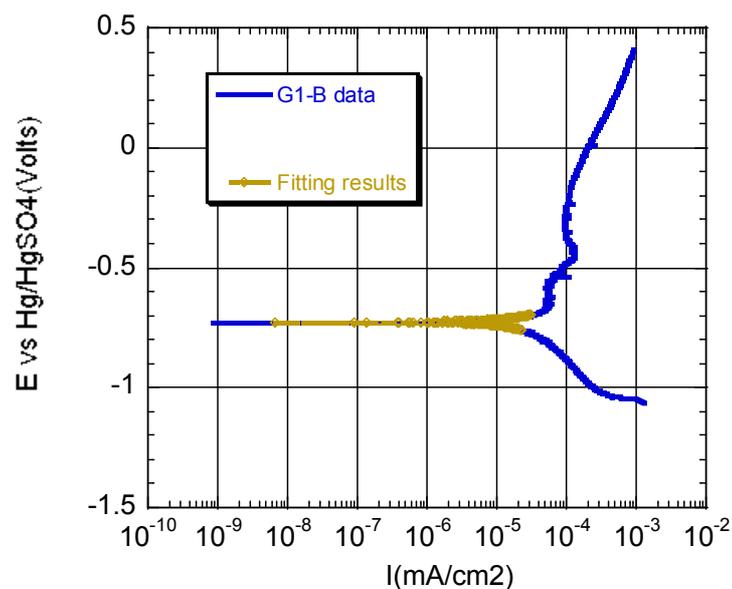


Figura 99 Analisi potenziodinamica del campione G1-B in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente

Tabella 36 Paramteri elettrochimici per il campione G1-B

Parametri elettrochimici	Valore
I_0 (A/cm ²)	$1,307e-8$
E_0 (Volts)	$-0,727$

6.4 Campione G1-D

In Figura 100 è riportata la curva di polarizzazione potenziodinamica per il campione G1-D, il potenziale E_{corr} è di $-0,656$, mentre la $i_0 = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$. Per come osservato in Fig.97, a valori di $-0,1$ V circa si osserva la formazione ossido di rame.

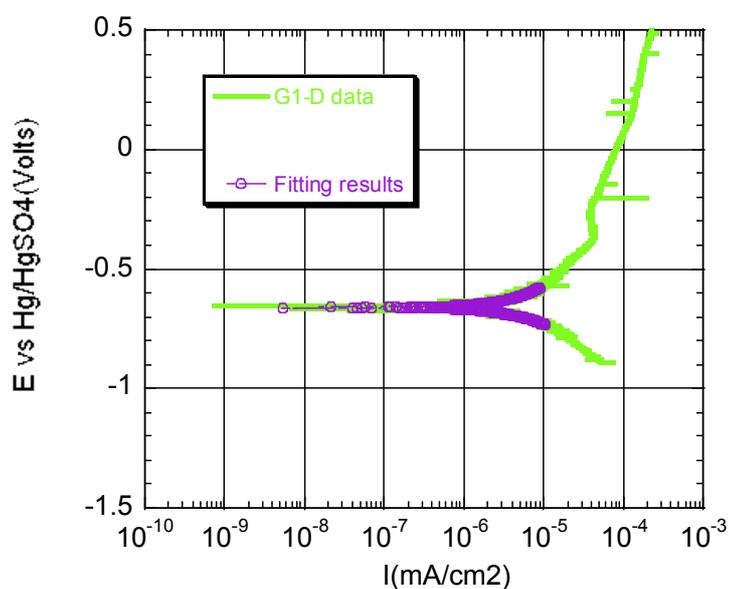


Figura 100 Analisi potenziodinamica del campione G1-D in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente

Tabella 37 Parametri elettrochimici per il campione G1-D

Parametri elettrochimici	Valore
I_0 (A/cm ²)	$8,601e-9$
E_0 (Volts)	$-0,656$

7. Conclusioni preliminari

In Figura 101 è mostrato il risultato della scansione potenziodinamica per i campioni anodizzati in bagni a diversa concentrazione (Tab.2), e polarizzati in una soluzione di Na_2SO_4 0.6N e a temperatura ambiente. In Fig.101 si osserva quanto già visto precedentemente, l'ossido formato in una soluzione di tipo N, mostra il valore del potenziale di corrosione (E_{corr}) più elevato e valori della corrente di corrosione (I_{corr}) più basso, rispetto ad ossidi formati in soluzioni di tipo A, B, C, D (vedi Tab.2).

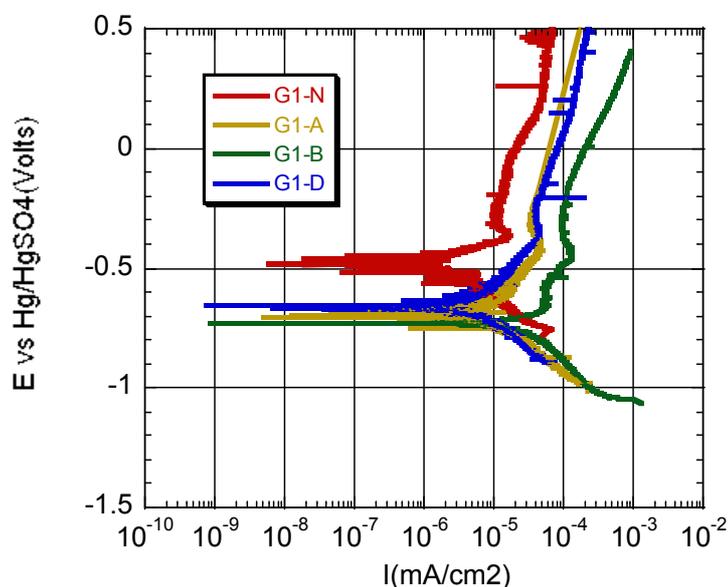


Figura 101 Analisi potenziodinamica del campione G1-D in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente

L'ossido formato in soluzione Nominale presenta parametri cinetici e di resistenza a corrosione migliori, rispetto ad altri ossidi formati in bagni con concentrazioni diversa da quella Nominale.

8. Conclusioni I.

I risultati ottenuti sui campioni dopo l'anodizzazione in bagni, la cui composizione è mostrata nella seguente tabella 38, permettono di trarre conclusioni molto interessanti:

Tabella 38 Composizione del bagno di anodizzazione

Componenti chimici	Concentrazione dei componenti principali delle soluzioni di Anodizzazione				
	A	B	C	D	Nominale (N)
L(+) Acido Tartarico $C_4H_6O_6$	60 g/l	100 g/l	60 g/l	100 g/l	80 g/l
Acido Solforico H_2SO_4	30 g/l	30 g/l	60 g/l	60 g/l	40 g/l

Dallo studio sulla crescita dell'ossido visto nei paragrafi precedenti e qui riportato sinteticamente in Figura 102, si osserva che il campione anodizzato in una soluzione di tipo B (vedi Tab.34) presenta la densità di corrente più bassa possibile con un valore di 4,75 mA/cm². In Fig. 102 si osserva che il campione anodizzato in soluzione N presenta valori di densità di corrente intermedi (6,83 mA/cm²) a quelli anodizzati in soluzione A, e C-D. I valori delle densità di corrente allo stazionario sono riportati nella Tab.39

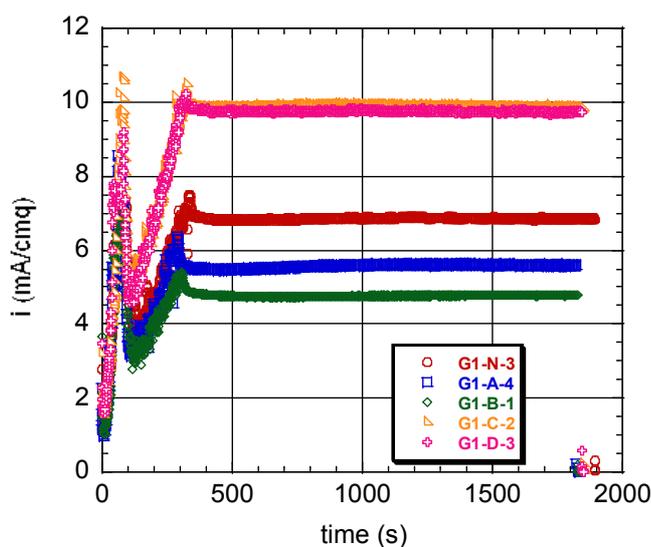


Figura 102 Variazione della densità di corrente in funzione del tempo di anodizzazione, nelle soluzioni del gruppo 1 (G1)

Tabella 39 densità di corrente allo stazionario per i campioni G1

Campioni	i_{∞} (mA/cm ²)
G1-N-3	6,83
G1-A-4	5,59
G1-B-1	4,75
G1-C-2	9,84
G1-D-3	9,72

In figura 102 si osserva che per valori di acido solforico pari a 30 g/l l'aggiunta di acido tartarico abbassa la densità di corrente di 0,87 mA/cm² (curve G1-A e G1-B). Per valori di acido solforico pari a 60g/l l'aggiunta di acido tartarico non ha alcuna influenza sulla risposta in corrente (curve G1-C e G1-D), l'ossido che si forma è presumibilmente dello stesso spessore e della stessa morfologia.

L'indagine EDS effettuata sulla superficie della lega AA2024-T3 a seguito del processo di pre-trattamento, ha mostrato la presenza di solo siti catodici. A differenza di quanto osservato nel capitolo della crescita dell'ossido, in cui si ipotizzava la perdita della S-fase durante il processo di anodizzazione [24,25,26], si ha invece perdita di siti catodici, del tipo Al-Cu-Mn-Fe. L'indagine EDS non ha mostrato su una superficie pre-trattata la presenza di cromati.

L'analisi EDS sulla superficie delle leghe anodizzate ha mostrato la presenza dello ione solfato in proporzione al suo contenuto nel bagno di anodizzazione. Mentre le indagini di mapping con la sonda EDS hanno rivelato la presenza di carbonio adsorbito sulla superficie per i campioni anodizzati in soluzioni di tipo N, C e D; per i restanti bagni di anodizzazione (A e B) non si è riscontrato la presenza di carbonio

Dall'analisi di resistenza a corrosione si è osservato che l'ossido formato in soluzione Nominale (tipo N vedi Tab. 34) presenta parametri cinetici e di resistenza a corrosione migliori, rispetto ad ossidi formati in bagni con concentrazioni diversa da quella Nominale.

V. Influenza dell'invecchiamento del bagno di anodizzazione

1. Crescita dello strato anodico

In questo capitolo sono riportati i risultati sperimentali ottenuti per i campioni appartenenti al gruppo 2 (G2) secondo quanto stabilito dal documento Alenia. N.°99/RS/0000/N325B/060209

Di seguito sono riportati i diagrammi di riproducibilità dei campioni anodizzati in soluzioni di tabella 4.

G2AN

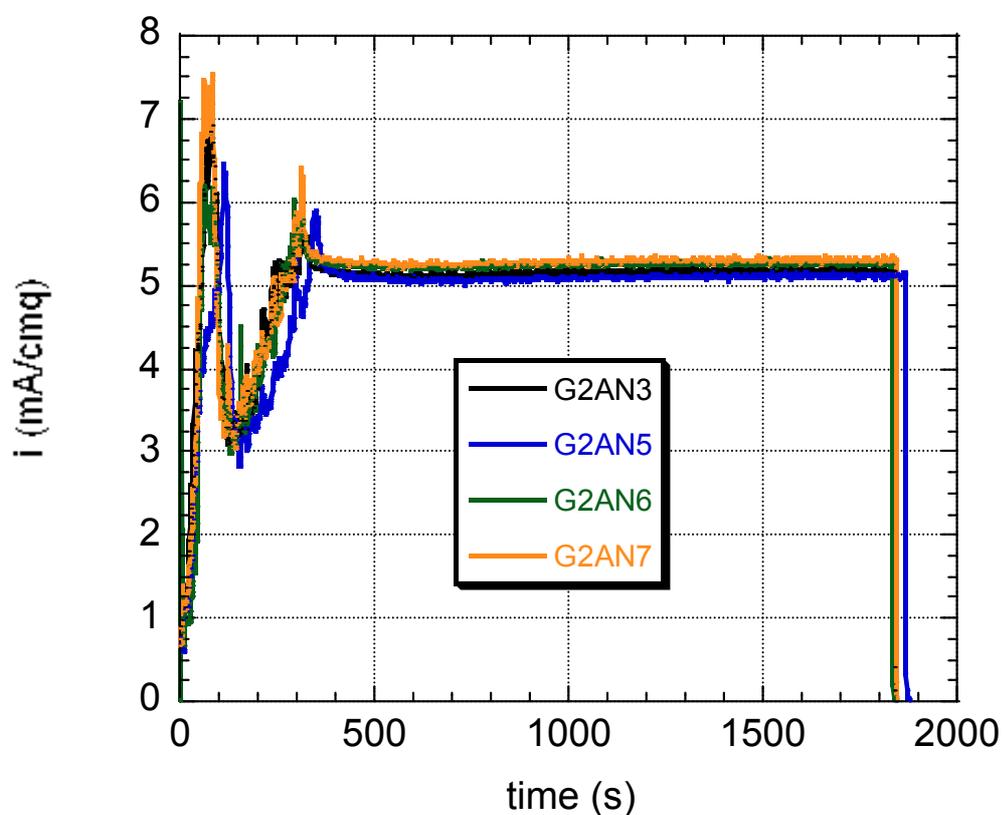


Figura 103. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2AN

G2BN

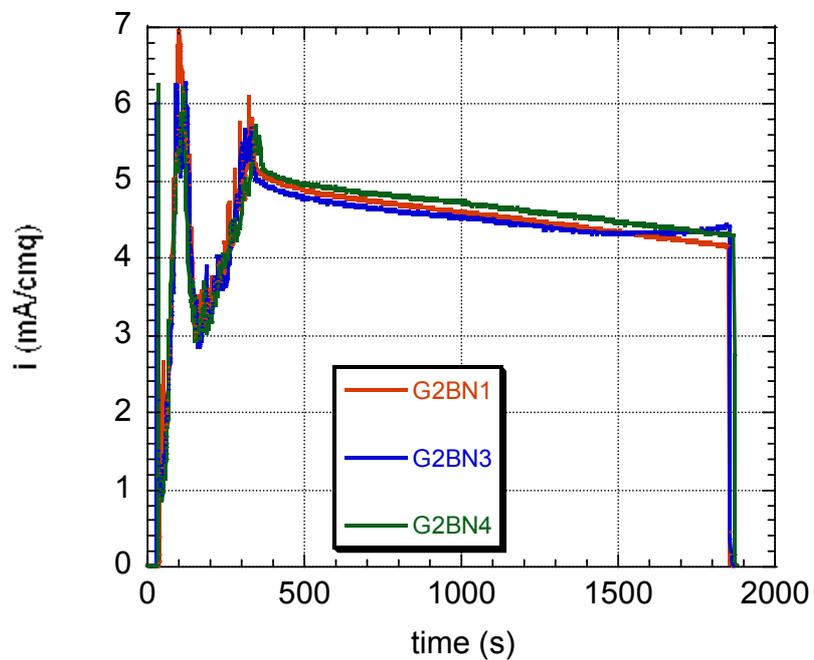


Figura 104. . Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2BN

G2BD

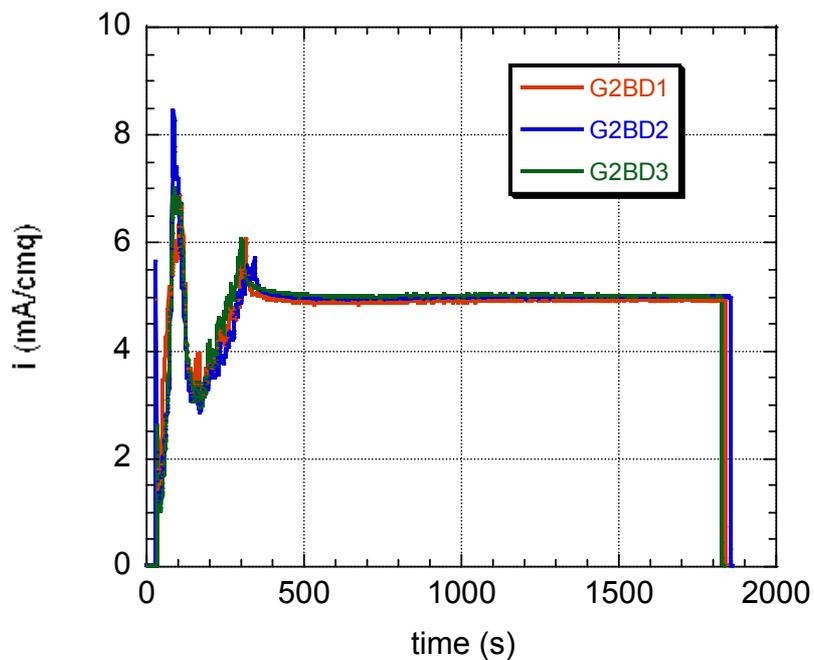


Figura 105. . Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2BD

G2CN

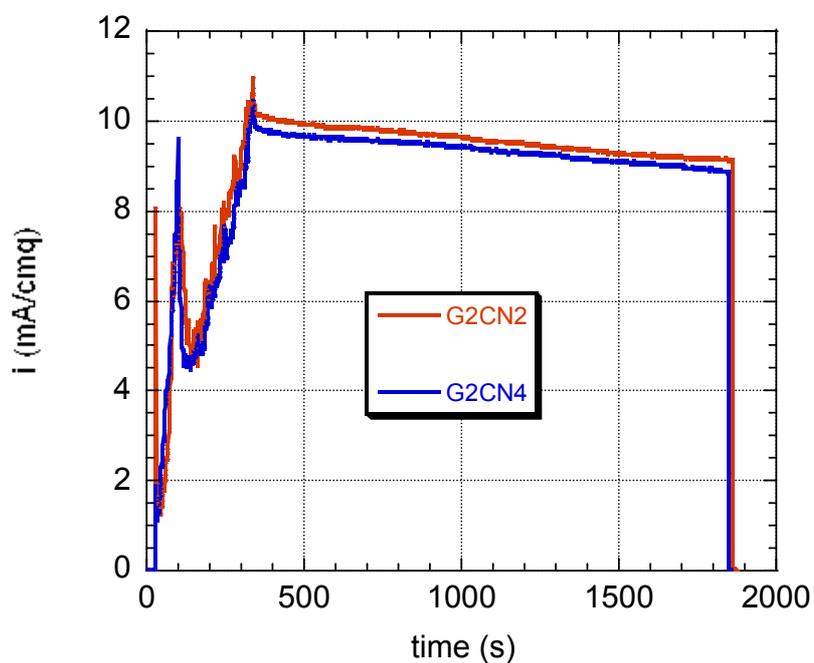


Figura 106. . Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2CN

G2DN

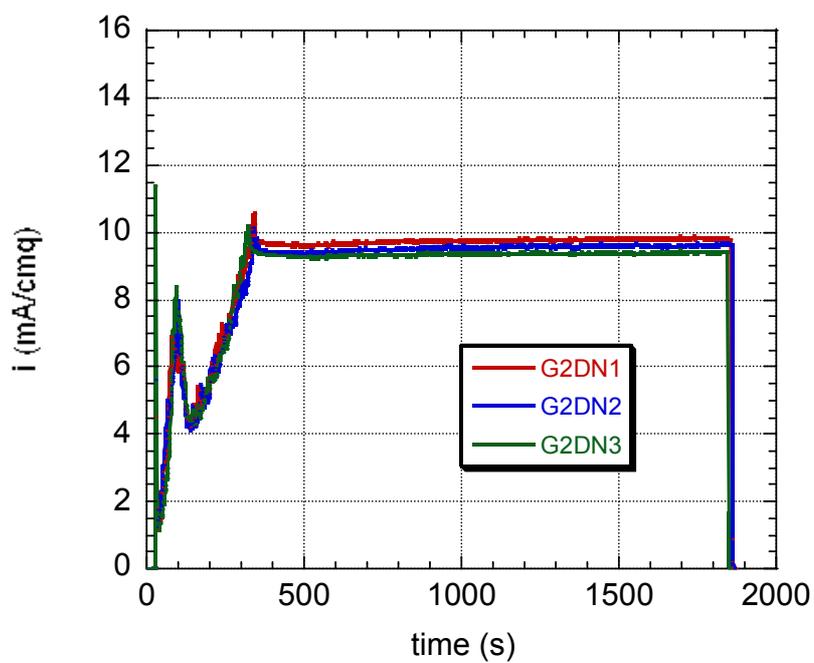


Figura 107. . Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2AN

G2DD

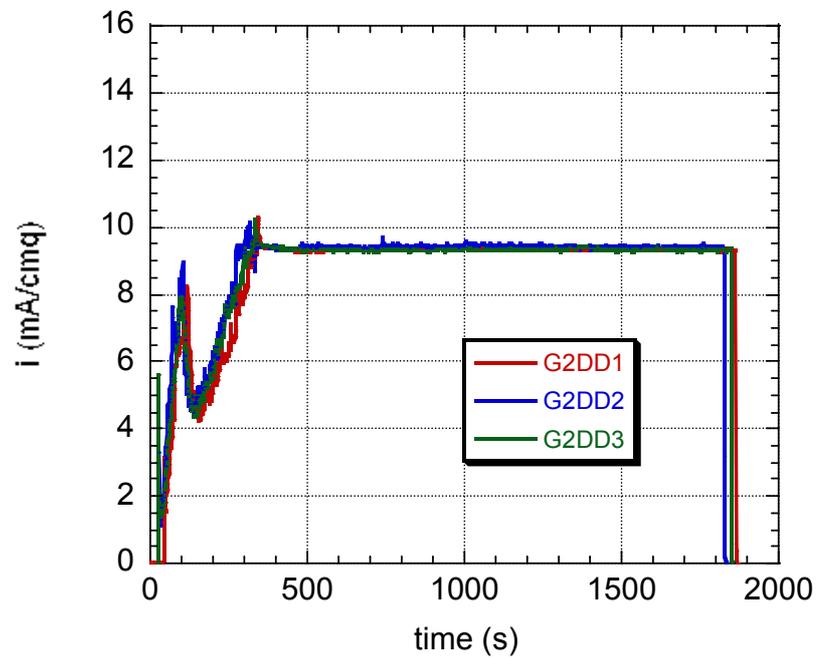


Figura 108. . Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2DD

G2NN

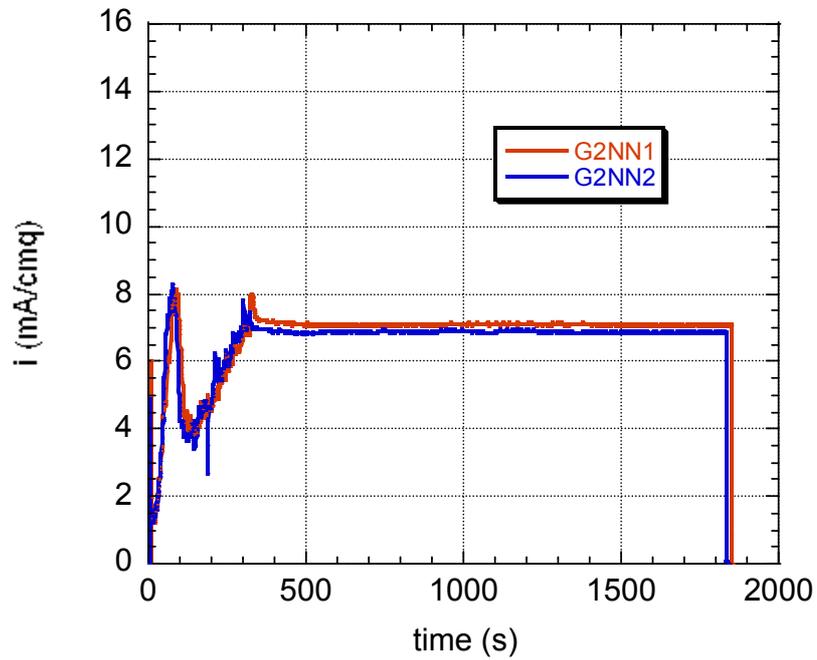


Figura 109. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2NN

G2ND

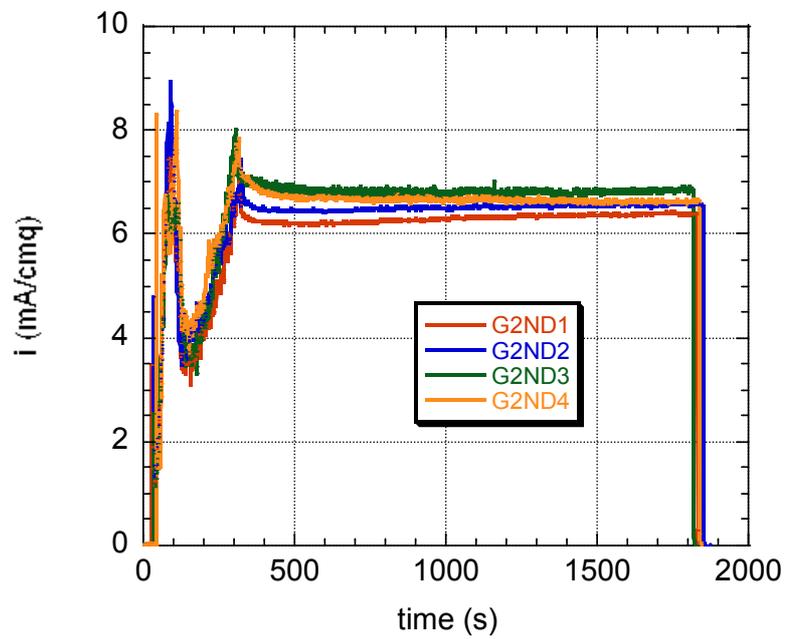


Figura 110. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per i campioni del gruppo G2ND

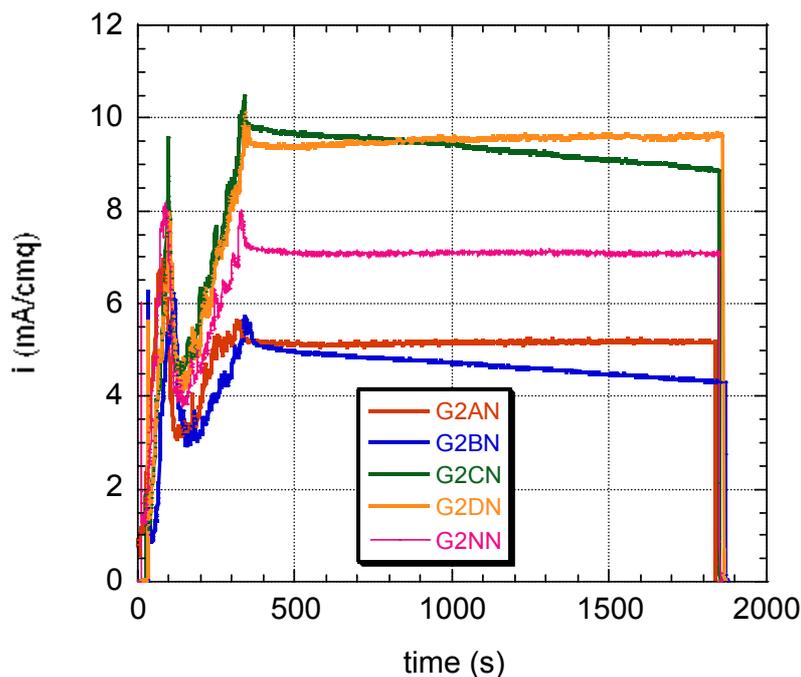


Figura 111. Variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni invecchiate nelle condizioni nominali.

In figura 111 è possibile osservare la variazione della densità di corrente, durante il processo di anodizzazione, per i campioni del gruppo 2 (tabelle 3 e 4), con invecchiamento del bagno in condizioni nominali. Nella figura 111 si osserva che fino a 100 s non ci sono differenze tra gli anodizzati. si osserva in figura che i campioni che presentano un valore di densità di corrente più basso sono G2AN e G2BN (indicati con il rosso e blu, rispettivamente). I campioni che presentano un valore di densità più alto sono G2CN e G2DN (verde e giallo).

In figura 111 si osserva che il campione G2NN presenta valori di densità di corrente intermedi a quelli anodizzati in soluzione A,B, C e D.

In figura 112 è possibile osservare la variazione della densità di corrente, durante il processo di anodizzazione, per i campioni del gruppo 2 (tabelle 2 e 3), con invecchiamento del bagno nelle peggiori condizioni, indicato con soluzione D (tab.2).

In figura 112 si osserva che il valore della densità di corrente per il campione G2ND è intermedio ai campioni G2BD e G2DD.

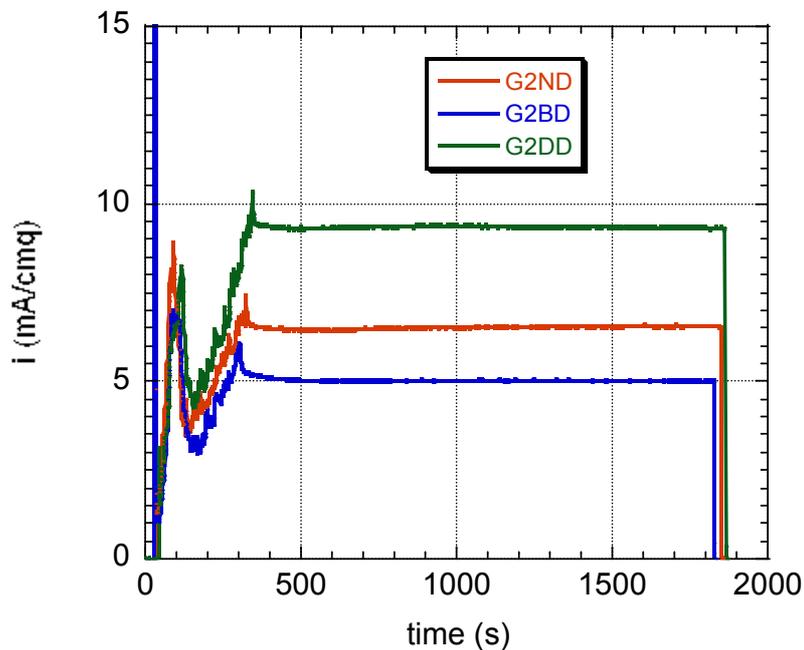


Figura 112. Variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni invecchiate nelle peggiori condizioni.

In figura 113 è riportata la variazione della densità di corrente per i campioni del gruppo G2 (gruppo 2) anodizzati in bagni invecchiati nominalmente e con invecchiamento spinto. Dalla figura 113, per come già osservato nelle figure 111 e 112, i campioni a più bassa densità di corrente sono G2BN, G2BD e G2AN; mentre i campioni con densità di corrente più alta sono G2CN, G2DN e G2DD.

I valori della densità di corrente allo stazionario, per i campioni del gruppo G2, sono riportati in tabella 40.

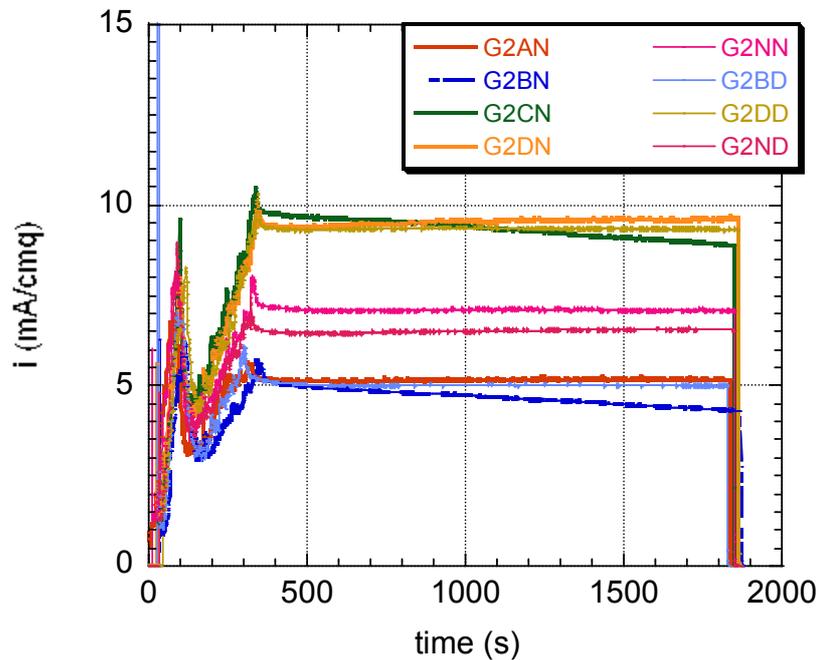


Figura 113. Confronto della variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni invecchiate in condizioni nominali e nelle peggiori condizioni.

Tabella 40 densità di corrente allo stazionario per i campioni G2

Campioni	i_{∞} (mA/cm ²)
G2AN	5,20
G2BN	4,84
G2CN	9,28
G2DN	9,61
G2NN	6,8
G2BD	5,02
G2DD	9,31
G2ND	6,56

2. Confronto con il gruppo G1

Nelle figure 114 e 115 sono riportati il confronto, in termini di densità di corrente, tra gli anodizzati in soluzioni fresche e in soluzioni nominalmente invecchiate (fig.114), e quelli con invecchiamento spinto (fig.115).

Dalla figura 114 è possibile osservare che la densità di corrente subisce una diminuzione massima del 7% per campioni anodizzati in bagni invecchiati nominalmente. Per

il campione G2NN la diminuzione della densità di corrente è inferiore al 2%, (rispetto al campione anodizzato in una a soluzione fresca).

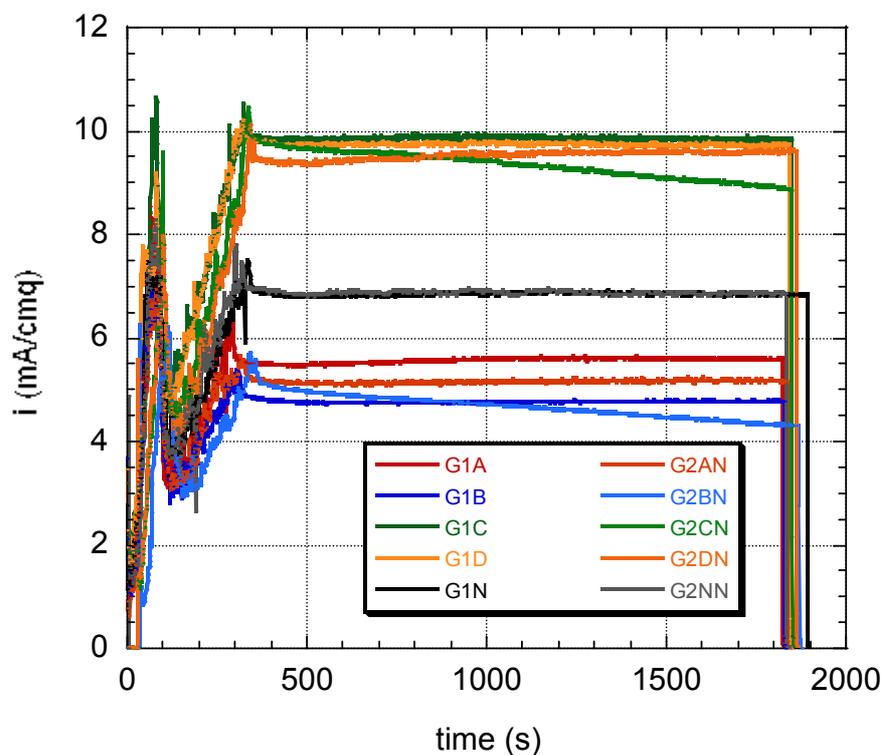


Figura 114. Confronto della variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni nominali e in soluzioni invecchiate nelle condizioni nominali.

In figura 115 si osserva una riduzione della densità di corrente $< 5\%$ per i campioni anodizzati in bagni con invecchiamento spinto.

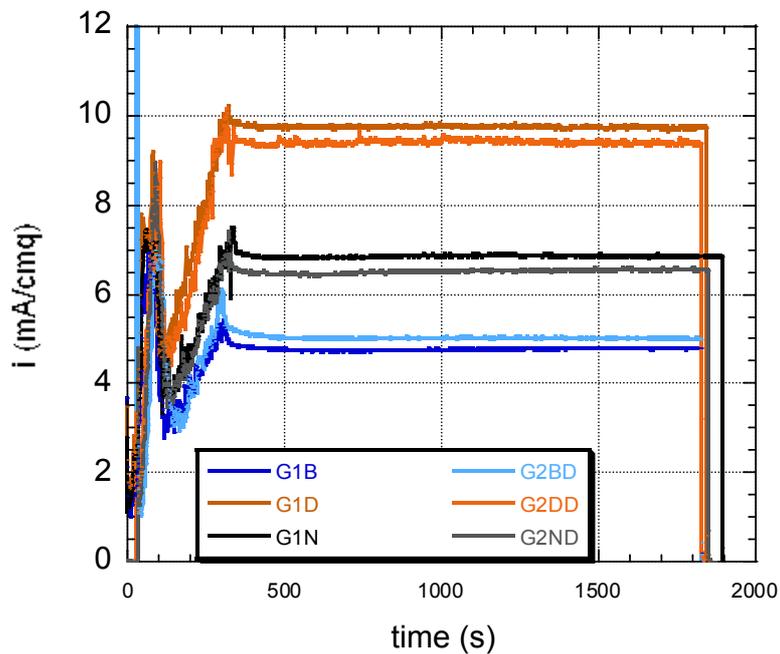


Figura 115. Confronto della variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni nominali e in soluzioni invecchiate nelle peggiori condizioni.

In figura 116 è riportato il diagramma complessivo delle anodizzazioni, in soluzioni fresche, soluzioni con invecchiamento nominale e soluzioni con invecchiamento drastico.

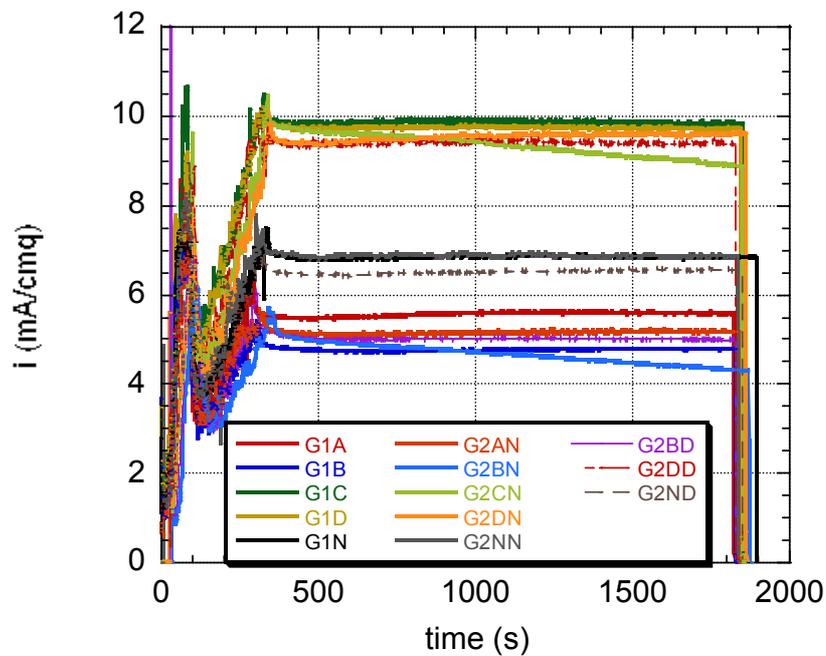


Figura 116. Confronto della variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni nominali e in soluzioni invecchiate.

3. Risultati pleniminari

Dalla figura 115 si osserva, per come riscontrato nella precedente relazione, che la soluzione di tipo N con invecchiamento nominale e invecchiamento spinto, presentano valori di densità di corrente intermedi rispetto alle altre soluzioni di anodizzazione.

Dalla figura 113 si è osservato che l'invecchiamento del bagno ha comportato una riduzione della densità di corrente attraverso l'ossido anodico.

Nella tabella seguente (tabella 41) è riportata la riduzione della densità di corrente rispetto ai valori di soluzioni fresche.

Tabella 41. Riduzione percentuale della densità di corrente nei bagni invecchiati

Campione	Riduzione i (%)	Campione	Riduzione i (%)
G2BN	4.7	G2BD	4.7
G2DN	2	G2DD	4
G2NN	2	G2ND	4.4

Dalla Tabella 41 è possibile osservare che l'invecchiamento del bagno nominale di anodizzazione, comporta una riduzione della densità di corrente attraverso l'ossido del 2%, per una concentrazione di agenti invecchianti accettabile; del 4,4% per una concentrazione limite di agenti invecchianti.

4. Morfologia dello strato anodico

La superficie dei campioni anodizzati è stata principalmente analizzata attraverso l'utilizzo del microscopio a scansione elettronica con sonda EDS puntuale e mapping. Di seguito si riportano alcuni dei risultati ottenuti.

In figura 117 è mostrata la superficie di un campione anodizzato a seguito di una prova elettrochimica, si osserva infatti la tipica rottura dell'ossido superficiale.

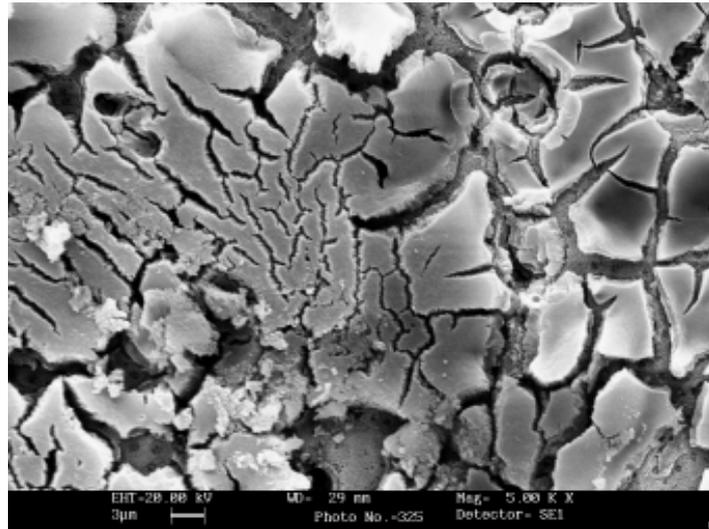


Figura 117 Analisi al SEM del campione G2ND con ingrandimento 5 KX

In figura 118 è mostrata la superficie del campione anodizzato ad un ingrandimento 20KX, è possibile osservare la rugosità superficiale indicativa di un processo di pre trattamento superficiale e anodizzazione.

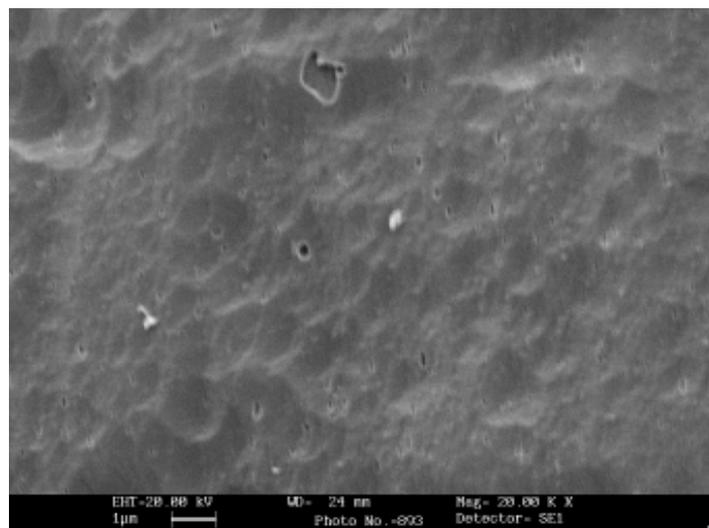


Figura 118. Analisi al SEM del campione G2ND con ingrandimento 20KX

Nelle figure seguenti sono riportate analisi superficiali al SEM e i risultati dell'indagine EDS.

Nelle tabelle correlate è possibile osservare gli elementi costituenti dell'ossido superficiale.

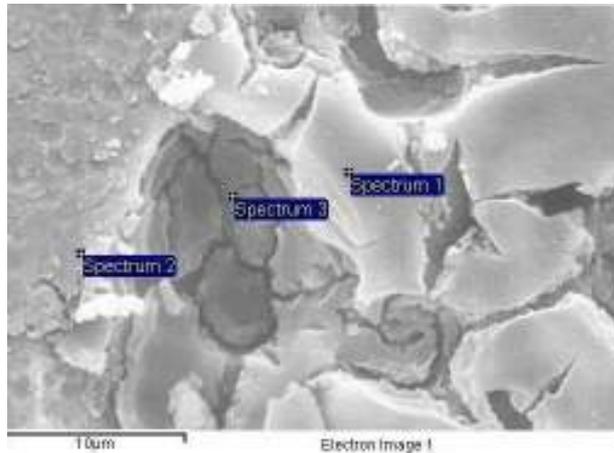


Figura 119. Analisi al SEM sulla superficie del campione G2ND

Tabella 42. Indagine EDS degli spettri di figura 119

Elements(%wt)	C	O	MG	AL	CL	MN	CU
Spectrum							
1		25.08	2.07	67.22		1.14	4.49
2	18.80	35.92	1.86	38.30	0.56	1.11	3.46
3		14.169	1.95	75.12			8.77

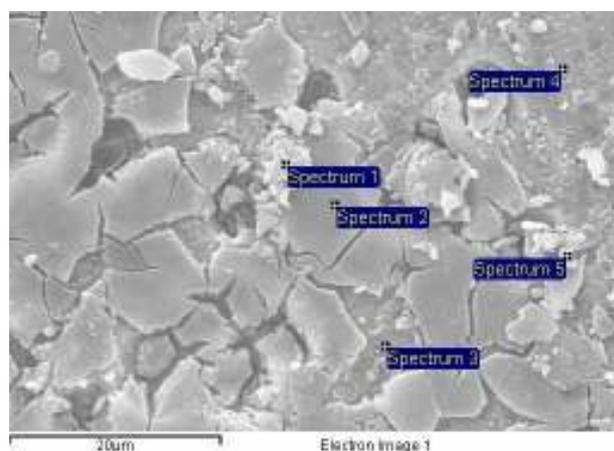


Figura 120. Analisi al SEM sulla superficie del campione G2ND

Tabella 43. Indagine EDS degli spettri di figura 120

Elemntes(%wt)	C	O	Mg	Al	Cl	Cu
Spectrum						
1	33.96	32.11	1.23	19.33		1.76
2		24.47	2.31	68.17		5.04
3		9.12	85.79	5.09		
4		10.21	1.57	83.34		4.87
5		31.67	1.73	62.94	0.75	2.91

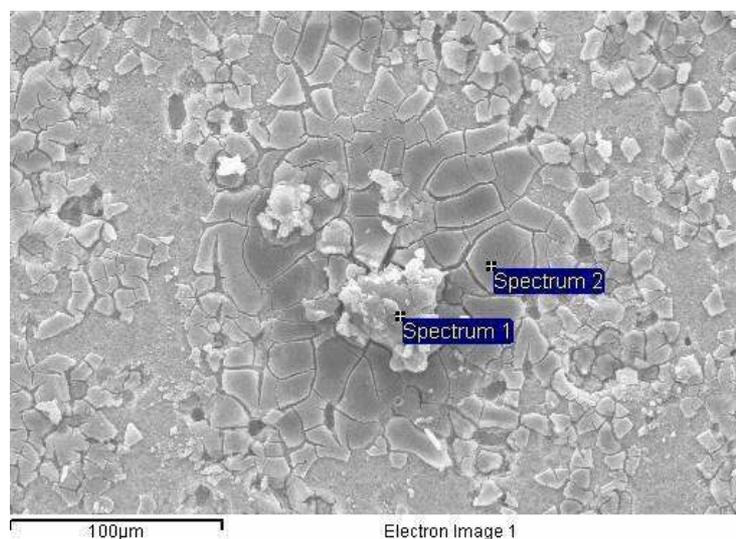


Figura 121. Analisi al SEM sulla superficie del campione G2ND

Tabella 44. Indagine EDS degli spettri di figura 121

Elemntes	C	O	Mg	Al	Cl	Cu
Spectrum						
1	19.29	46.07		25.23	9.41	
2		48.53	1.32	45.92	1.84	2.39

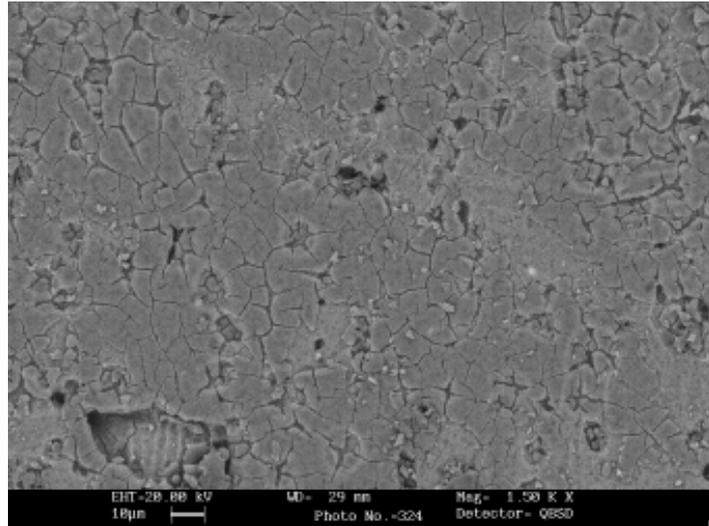


Figura 122. Analisi al SEM sulla superficie del campione G2ND con sonda QBSD ed ingrandimento 1,5 KX

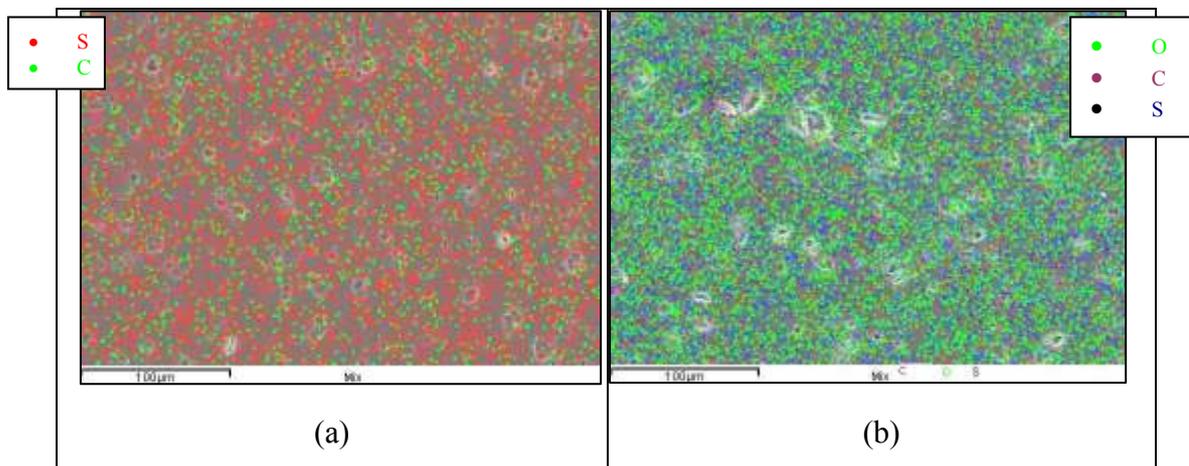


Figura 123. Mapping EDS sulla superficie dei campioni (a) G2ND1, (b) G1N

Tabella 45. Risultati del mapping effettuato sulla superficie dei campioni G1N e G2ND.

Elemnts (%wt)	C	O	Al	S	Mg	Mn	Cu
Samples							
G1N	8.86	50.70	36.85	3.59			
G2ND	10.18	51	35.46	3.36			
Only pre-treated	15.12		78.51		1.28	0.61	4.49

5. Conclusioni preliminari

L'analisi EDS sulla superficie delle leghe anodizzate ha mostrato la presenza di elementi non ritrovati nella precedente relazione. La causa in parte è data dalla presenza soluzioni (invecchiate) che presentano ioni di diversa natura, i quali a loro volta causano una riduzione percentuale di densità di corrente, e quindi una possibile riduzione nello dell'ossido. E' importante sottolineare che composti di diversa natura ritrovati sulle superficie degli anodizzati sono dati da C, Mg, Mn e Cu.

In figura 123 è mostato il mapping sulle superfici dei campioni G1N e G2ND, dalla figura non si percepiscono differenze, che sono state evidenziate in Tabella 45.

In Tabella 41 è evidenziata la perdita in densità di corrente per ogni campione anodizzato nella singola soluzione invecchiata, da cui si rivela che per il campione G2ND si è riscontrato una riduzione della densità di corrente di 4,4%, indice di una possibile riduzione nello spessore dell'ossido.

6. Comportamento in libera corrosione

Nelle figure seguenti sono riportate le variazioni del potenziale in funzione del tempo, per i campioni anodizzati nelle soluzioni di tabella 4, esposti ad una soluzione di Na_2SO_4 e NaCl a temperatura ambiente.

6.1 Soluzione di Na_2SO_4

In figura 124 è riportata la variazione di potenziale a circuito aperto in una soluzione di Na_2SO_4 . Dalla figura 124 è possibile osservare che nel tempo di monitoraggio i campioni raggiungono un valore stazionario del potenziale.

Le oscillazioni che si osservano in figura 124 per i campioni G2NN (nero), G2AN (blu), G2BD (verde chiaro) e G2ND (grigio); sono presumibilmente causate da possibili reazioni del Cu con i solfati presenti in soluzione [25]; infatti le maggiori oscillazioni si sono verificate per i campioni del gruppo G2 in quanto come invecchiante della soluzione è stato aggiunto Cu [min 50 g/lit, max 1000g/lit].

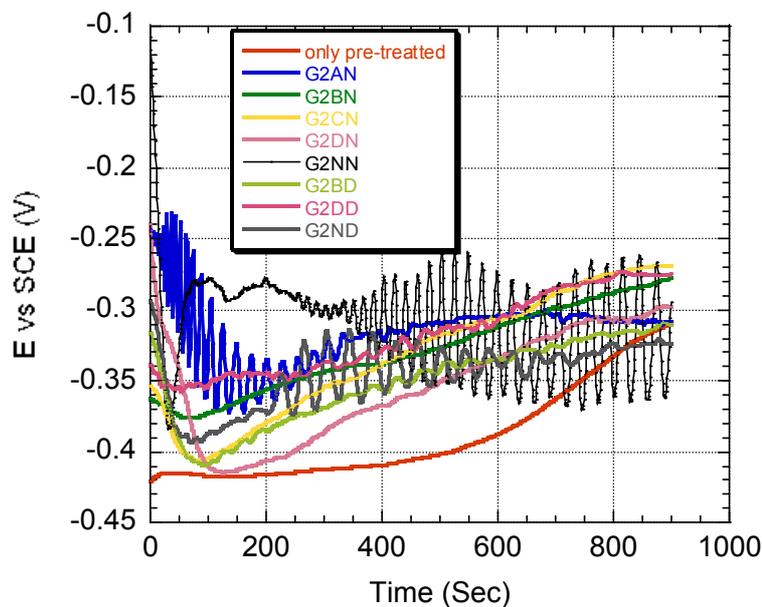


Figura 124. Analisi del potenziale in libera corrosione in nel tempo in una soluzione di Na_2SO_4 per i campioni anodizzati appartenenti al G2.

Nella figura 125 è mostrato il confronto tra gli anodizzati appartenenti al gruppo G1 e quelli appartenenti al gruppo G2, dal confronto si osserva subito che l'invecchiamento del bagno causa una brusca riduzione del potenziale a circuito aperto per i campioni G1N e G1D.

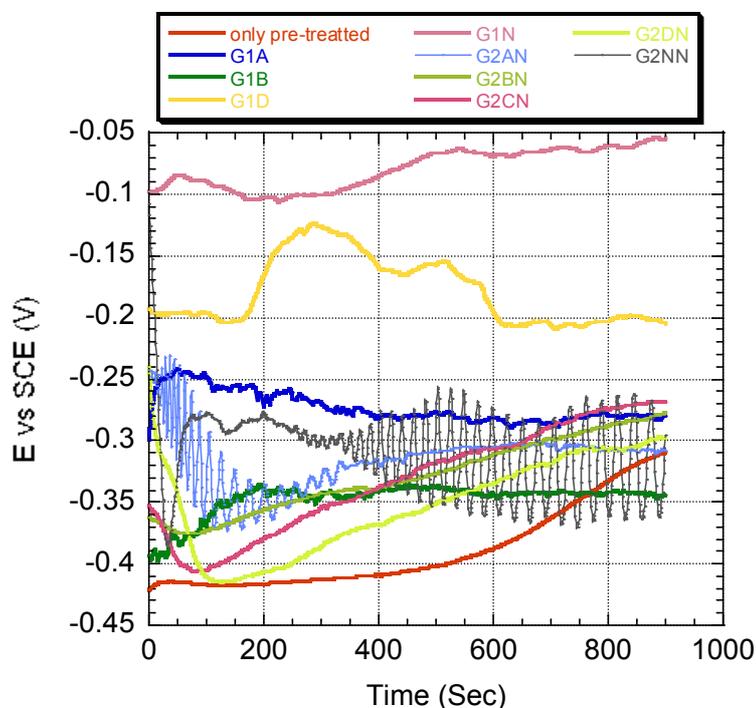


Figura 125. Confronto del potenziale in libera corrosione nel tempo, in una soluzione di Na_2SO_4 per i campioni anodizzati appartenenti al G1 e al gruppo G2XN.

Nella figura 126 è mostrato il confronto tra gli anodizzati appartenenti al gruppo G1 e quelli appartenenti al gruppo G2XD, dal confronto si osserva subito che l'invecchiamento del bagno causa una brusca riduzione del potenziale a circuito aperto per i campioni G1N e G1D, analogamente a quanto osservato in figura 125.

La presenza di agenti invecchianti all'interno del bagno di anodizzazione provarono effetti differenti:

- Lo ione rame adsorbito nell'ossido superficiale, reagisce all'interfaccia ossido/soluzione con i solfati presenti in soluzione;
- Lo zinco e L'alluminio abbassano il potenziale di corrosione all'interfaccia ossido/soluzione.

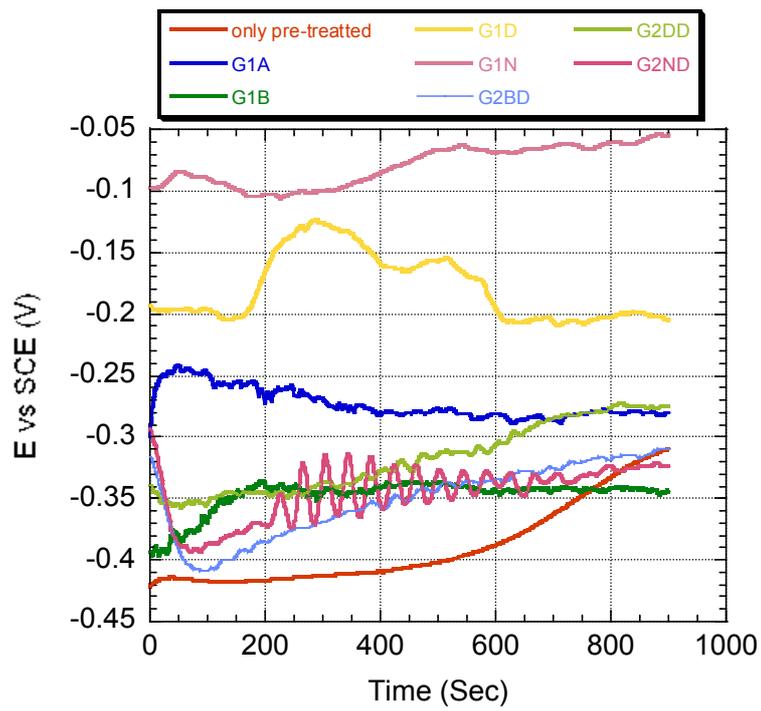


Figura 126. Confronto del potenziale in libera corrosione nel tempo, in una soluzione di Na_2SO_4 per i campioni anodizzati appartenenti al G1 e al gruppo G2XD.

6.2 Soluzione di NaCl

In figura 127 è mostrata la variazione di potenziale a circuito aperto in una soluzione areata di NaCl. In figura 127 possibile osservare che nel tempo di monitoraggio i campioni raggiungono un valore stazionario del potenziale di circa -0,620 V.

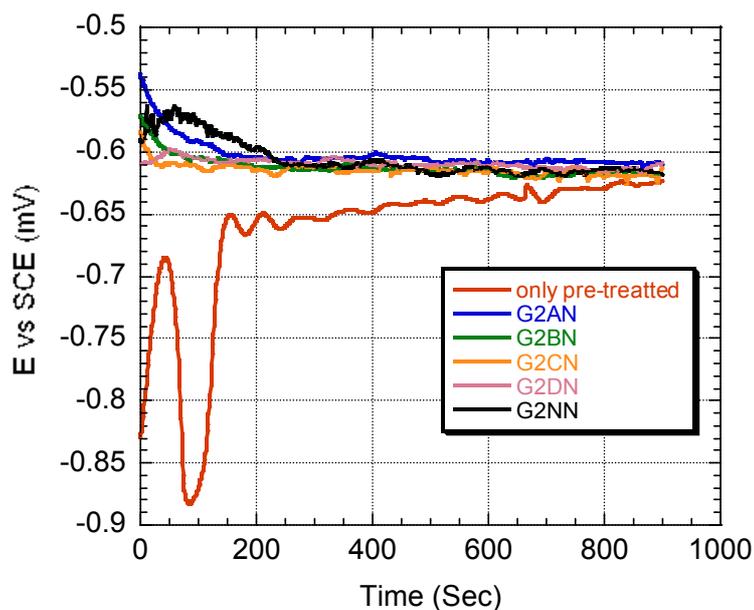


Figura 127. Analisi del potenziale in libera corrosione in nel tempo in una soluzione di NaCl per i campioni anodizzati appartenenti al G2.

Nella figura 128 è mostrato il confronto tra G1N e G2NN, dalla figura si osserva che l'invecchiamento naturale del bagno di anodizzazione non influisce in maniera significativa sul potenziale a circuito aperto in una soluzione di areata di NaCl.

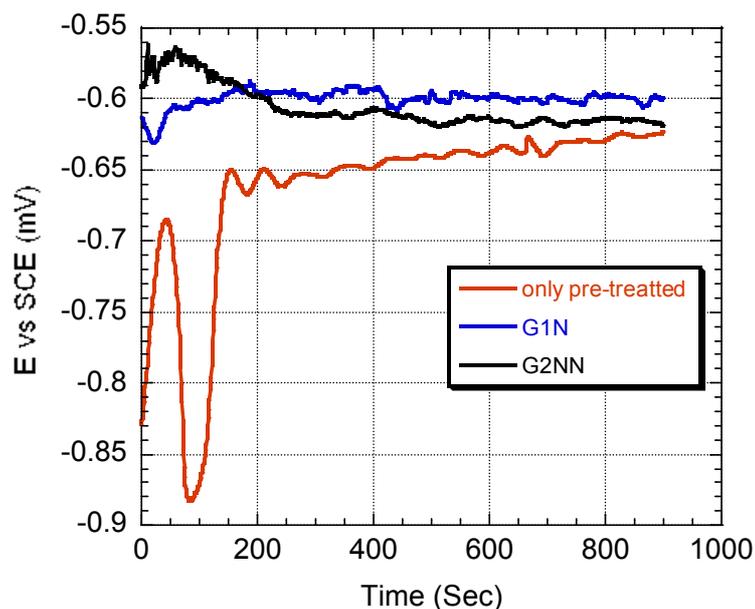


Figura 128. Confronto del potenziale in libera corrosione nel tempo, in una soluzione di NaCl per i campioni G1N, G2NN e only pre-treated.

7. Conclusioni preliminari

L'Ocp è una stima della variazione di potenziale in libera corrosione, nelle figure 124-128 è riportata la variazione di E_{corr} in Na_2SO_4 e in NaCl 0,6N rispettivamente.

In Na_2SO_4 si è ritrovato una oscillazione nel tempo del potenziale di corrosione, causato da reazioni tra il rame in superficie e i solfati presenti in soluzione. L'invecchiamento del bagno di anodizzazione causa, come prevedibile, una diminuzione del potenziale di corrosione.

In NaCl si è osservato che allo stazionario tutti i campioni trattati e non, raggiungono uno stesso valore. Tale fenomeno indica che il processo di corrosione sulla superficie avviene nei primi istanti di immersione nella soluzione aggressiva.

8. Caratterizzazione elettrochimica in DC

Di seguito sono riportate le curve potenziodinamiche dei campioni anodizzati in soluzioni descritte nella tabella 4, ottenute in una soluzione aerea di Na_2SO_4 0,6N e NaCl 0,6N, a temperatura ambiente.

8.1 Soluzione di Na_2SO_4

In figura 129 è riportata la scansione potenziodinamica (da -0,35 V vs OC a +0,35V) per i campioni del gruppo G2 in una soluzione di Na_2SO_4 .

Dalla figura 129 si osserva che nel tratto anodico, per come riscontrato nella precedente relazione, si ha l'interazione dell'ossido con i solfati presenti in soluzione. Nel ramo catodico si osserva che il campione che presenta una corrente catodica più bassa è il G2NN (nero), mentre il valore della corrente anodica è di circa $1,2 \cdot 10^{-4} \text{mAcm}^{-2}$. Il valore del potenziale di corrosione (E_{corr}) è fortemente influenzato dall'instabilità dell'OCP, come mostrato in figura 124.

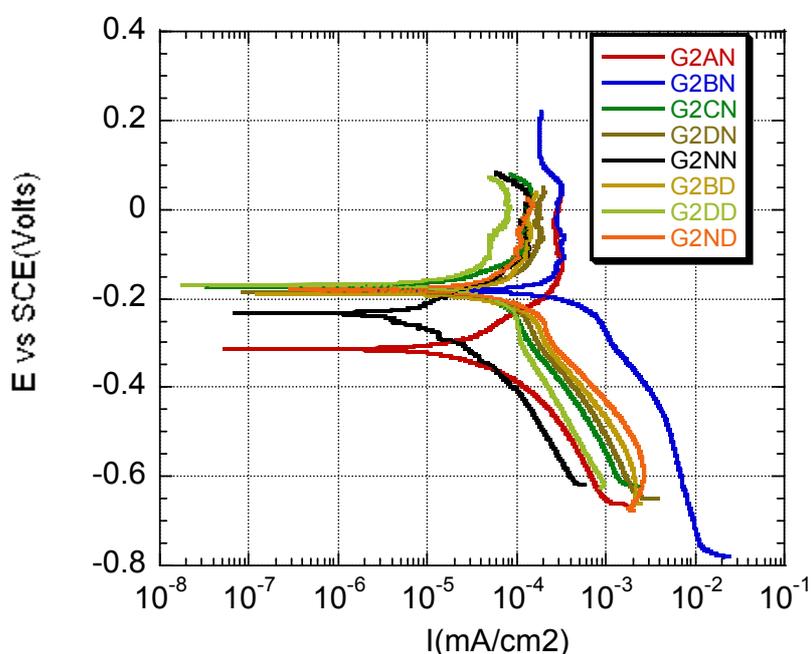


Figura 129. Analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerea di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente, per i campioni anodizzati del gruppo G2.

In figura 130 è riportato il confronto tra gli anodizzati del gruppo G1 e quelli del gruppo G2XN. Si osserva in figura 130 che tra G1N e G2NN oltre ad esserci una diminuzione del potenziale di corrosione di circa 0.2 V , si ha un aumento della corrente anodica di un ordine di grandezza; riguardo alle correnti catodiche restano invariate.

Per il campione G2AN non si osservano sostanziali differenze rispetto all'anodizzato in una soluzione fresca (G1A). Per gli altri campioni appartenenti al gruppo G2 (G2BN e G2DN) si ha un aumento della corrente catodica rispetto ai campioni G1B e G1D rispettivamente. Per il campione G2BN si riscontra una corrente catodica, per potenziali inferiori a -0.4V , maggiore della corrente limite osservata per un campione non anodizzato.

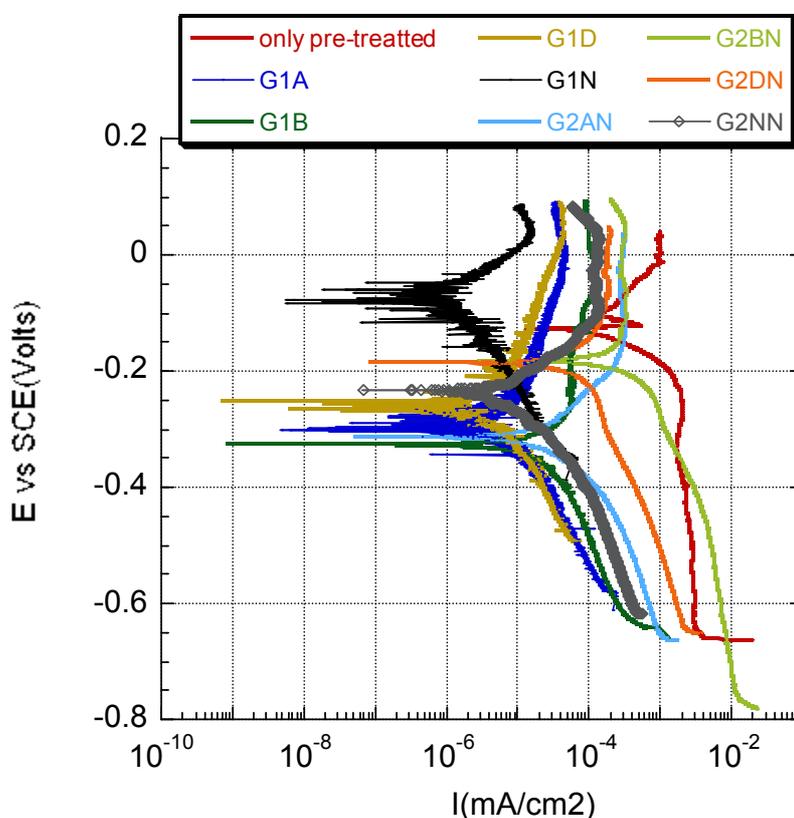


Figura 130. Confronto dell'analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente, tra i campioni anodizzati del gruppo G1 e G2XN.

In figura 131 è riportato il confronto tra gli anodizzati del gruppo G1 e quelli del gruppo G2XD. Si osserva in figura 131 che il campione tra G1N e G2ND (nero e grigio) oltre ad esserci una riduzione del potenziale di corrosione di circa 0.1 V, si ha un aumento della corrente anodica di un ordine di grandezza. A differenza di quanto riscontrato in figura 130 si osserva un aumento di un ordine di grandezza delle correnti catodiche.

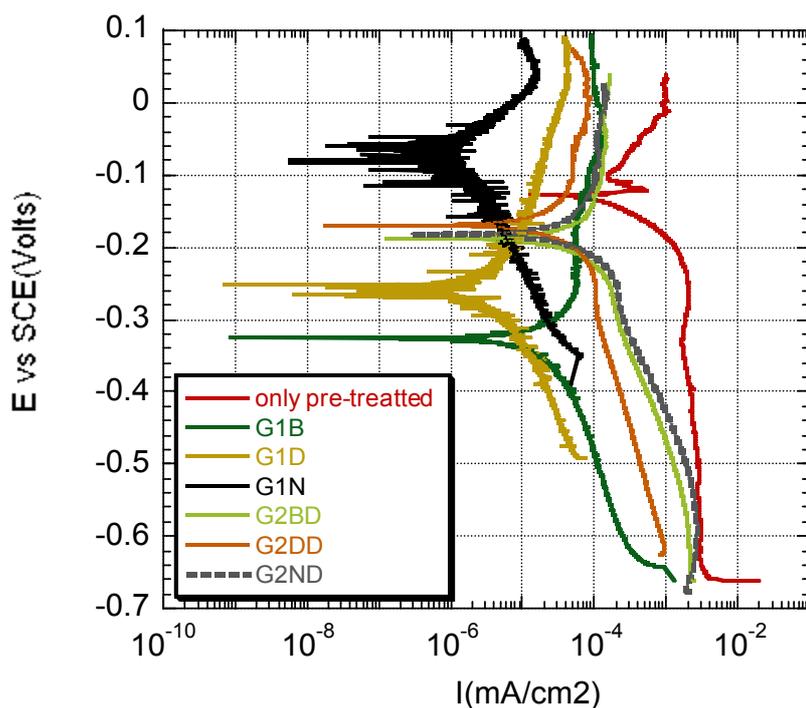


Figura 131. Confronto dell'analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di Na₂SO₄ 0.6N a temperatura ambiente, tra i campioni anodizzati del gruppo G1 e G2XD.

8.2 Soluzione di NaCl

In figura 132 è riportata la scansione anodica e la sua riproducibilità, per il campione del gruppo G1N in una soluzione di NaCl 0,6N.

Dalla figura 132 si osserva come in una soluzione aggressiva di NaCl il materiale tende a corrodersi rapidamente, infatti per piccole variazioni di potenziale si ha un grosso aumento di corrente anodica.

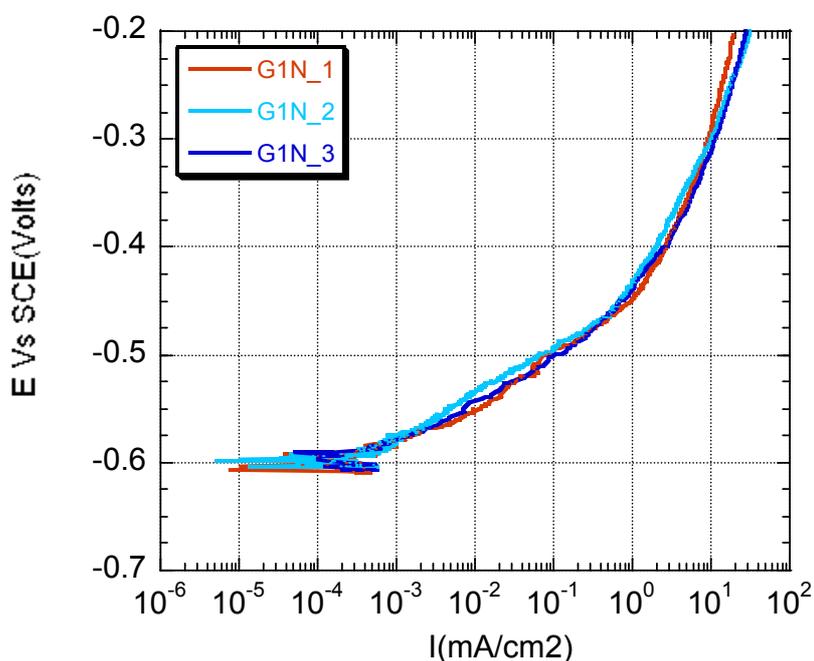


Figura 132. Analisi di potenziodinamica anodica in una soluzione acquosa di NaCl 0,6N a temperatura ambiente, per i campione G1N

Da quanto è possibile osservare in figura 132 i campioni di alluminio anodizzati, in una soluzione aggressiva come NaCl va immediatamente in corrosione. Da cui l'interesse di studiare una scansione catodica.

In figura 133 è riportata la scansione potenziodinamica (da +0,03 V vs OC a -1, 5V) per i campioni del gruppo G2 in una soluzione di NaCl.

Dalla figura 133 si osserva che le correnti catodiche, in una soluzione di NaCl, non sono molto differenti tra loro. Si osserva che il campione non anodizzato (rosso) va subito in corrente limite. Anche per i potenziali di corrosione non si hanno grosse differenze.

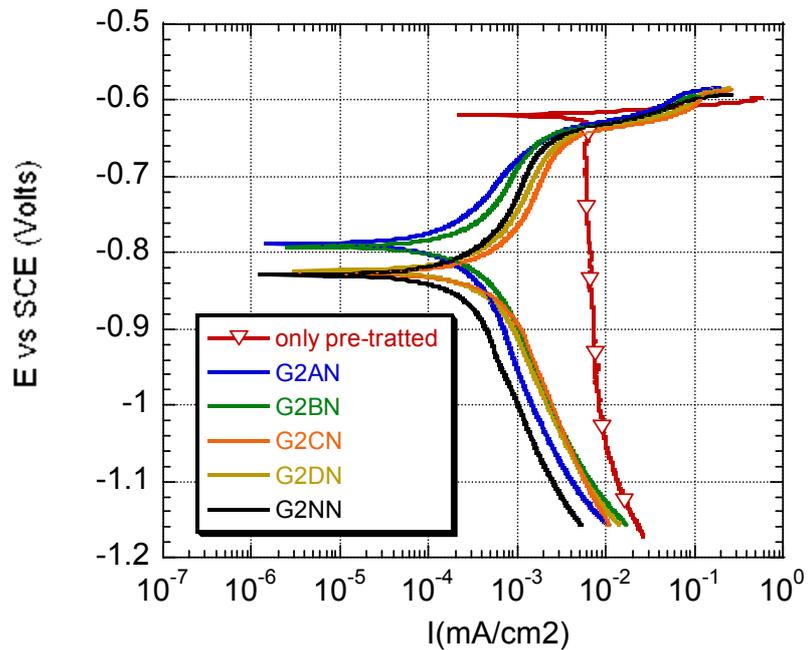


Figura 133. Analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di NaCl 0.6N a temperatura ambiente, per i campioni anodizzati del gruppo G2

In figura 134 è riportato il confronto tra G1N, G2NN e G2DN, tutto confrontato con un campione non anodizzato ma solo pre-trattato. Dalla figura si osserva che a -1V che il campione G1N ha una corrente catodica di $9 \cdot 10^{-4}$, mentre il campione privo di ossido a -1V ha una corrente catodica di $2 \cdot 10^{-2}$. Il campione G2NN presenta correnti catodiche paragonabili con l'anodizzato fresco (G1N); mentre G2DN si discosta di poco.

In figura 134 si osserva che la scansione catodica

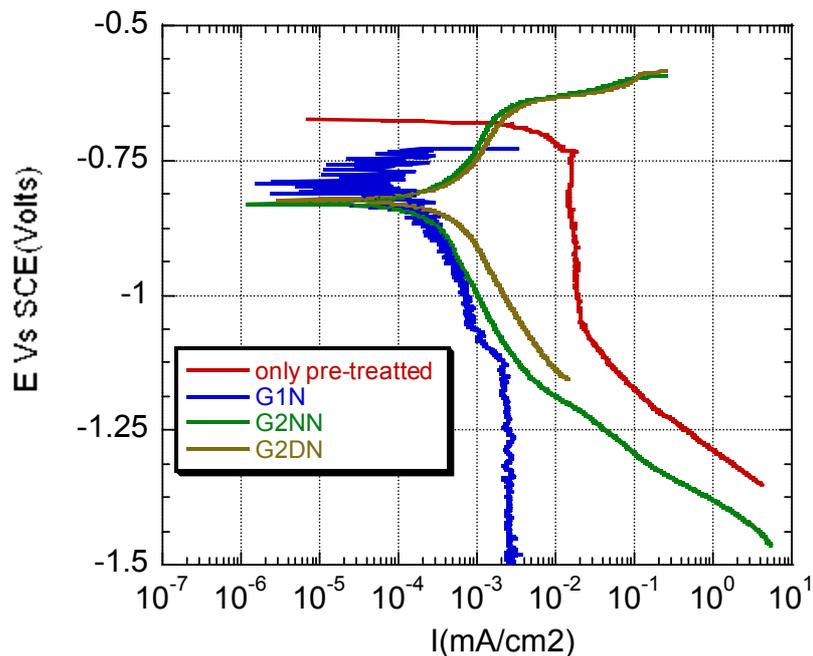


Figura 134. Confronto di analisi potenziodinamica, in soluzione di NaCl e temperatura ambiente, per i campioni only pre-treated, G1N, G2NN e G2DN.

9. Conclusioni preliminari

La scansione potenziodinamica in una soluzione di Na_2SO_4 ha evidenziato, per come riscontrato nel precedente capitolo, che nel tratto anodico si ha l'interazione dell'ossido con i solfati presenti in soluzione (Figura 129); mentre nel ramo catodico si osserva che il campione che presenta una corrente catodica più bassa è il G2NN (nero). Il valore del potenziale di corrosione (E_{corr}) è fortemente influenzato dall'instabilità dell'OCP, come mostrato in Figura 124. Dal confronto tra il gruppo G1 e G2 (Figura 130) si ha che tra il campione G1N e G2NN oltre ad esserci una diminuzione del potenziale di corrosione di circa 0.2 V, si ha un'aumento della corrente anodica di un'ordine di grandezza. Non si osserva variazione tra le correnti catodiche.

In Figura 131 si osserva che il campione tra G1N e G2ND (nero e grigio), a differenza di quanto ritrovato in Figura 130, oltre ad esserci una riduzione del potenziale di corrosione di circa 0.1 V, si ha un'aumento della corrente anodica di un'ordine di grandezza e della corrente catodica di un ordine di grandezza.

In NaCl non ci sono differenze sostanziali tra i vari anodizzati in quanto il campione risulta già in corrosione.

VI. Influenza dell'inquinamento del bagno di anodizzazione

1. Crescita dello strato anodico

Nelle figure seguenti sono riportati i diagrammi della densità di corrente in funzione del tempo di anodizzazione per i campioni anodizzati in soluzioni che simulano l'invecchiamento del bagno e in contemporanea, simulano l'inquinamento del bagno di anodizzazione.

Per come osservato nelle precedenti relazioni, in corrispondenza di 4 Volts, la densità di corrente subisce un rapido aumento, fino al raggiungimento dei 6 Volts; dopo di che si osserva una brusca diminuzione della densità di corrente fino a 7 Volt. Il picco di densità di corrente registrato è associato alla S-fase che lascia la superficie della lega [25].

G3NNN

In figura 135 è riportato il diagramma registrato durante la fase di anodizzazione per campioni anodizzati in una soluzione nominale, invecchiata e inquinata nominalmente (G3NNN vd. tabella 6), dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $6,67 \pm 0,5$ mA/cm² come mostrato in tabella 4.

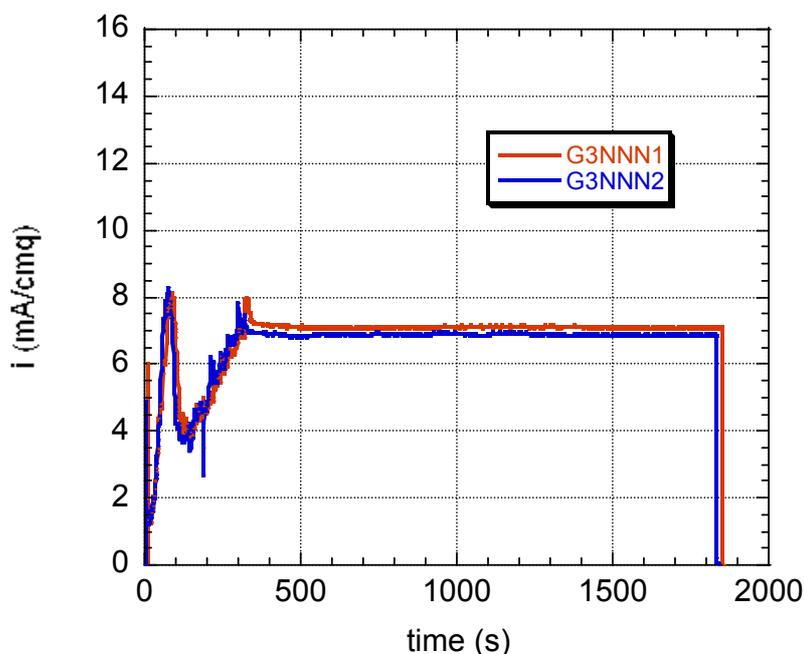


Figura 135. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione, per il campione G3NNN.

Dalla Tabella 46 si osserva che la differenza percentuale tra la riproducibilità dei risultati è inferiore al 3%.

Tabella 46. Valori della densità di corrente allo stazionario per il campione G3NNN.

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G3NNN1	7,1
G3NNN2	6.89

G3NDN

In figura 136 è riportato il diagramma registrato durante la fase di anodizzazione per campioni anodizzati in una soluzione nominale, particolarmente invecchiata ed inquinata nominalmente (G3NDN vd. tabella 6). Dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $6,677 \pm 0,2$ mA/cm² come mostrato in tabella 48

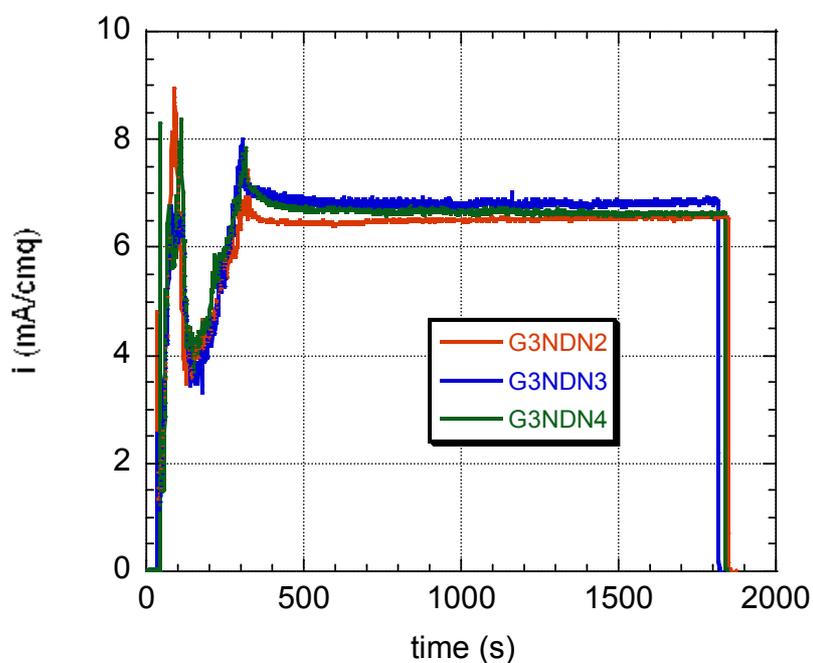


Figura 136. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione per il campione G3NDN

Dalla Tabella 47 si osserva che la differenza percentuale tra la riproducibilità dei risultati è inferiore al 3%

Tabella 47. Valori della densità di corrente allo stazionario per il campione G3NDN.

Campione	I_{∞} (mA/cm ²)
G3NDN2	6,56
G3NDN3	6,85
G3NDN4	6,62

G3NDD

In figura 137 è riportato il diagramma registrato durante la fase di anodizzazione per campioni anodizzati in una soluzione nominale, particolarmente invecchiata e particolarmente inquinata (G3NDD vd. tabella 6). Dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $6,38 \pm 0,08$ mA/cm² come mostrato in Tabella 48.

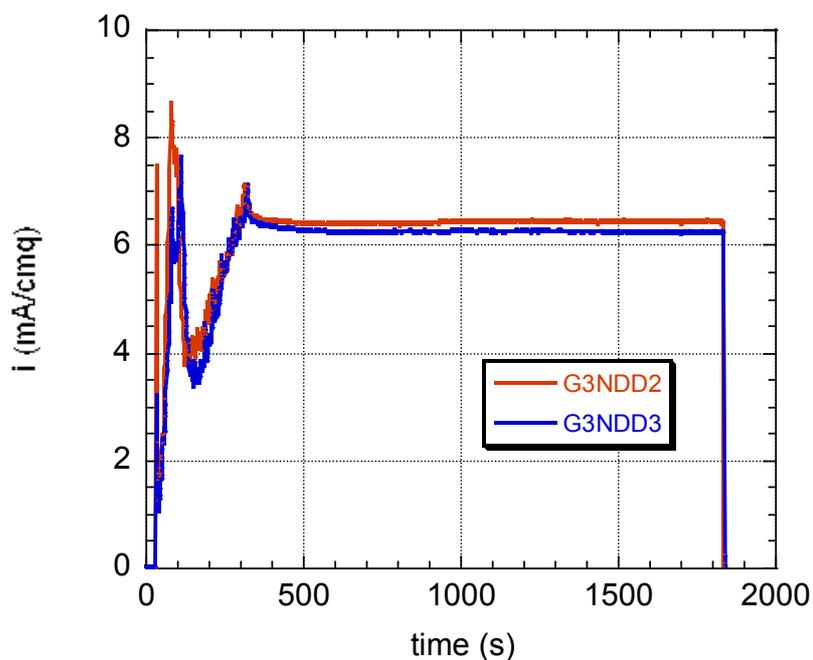


Figura 137. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione, per il campione G3NDD.

Dalla Tabella 48 si osserva che la differenza percentuale tra la riproducibilità dei risultati è inferiore al 2,5%

Tabella 48. Valori della densità di corrente allo stazionario per il campione G3NDD

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G3NDD2	6,46
G3NDD3	6,30

G3DNN

In Figura 138 è riportato il confronto dei campioni anodizzati in una soluzione D, invecchiata e inquinata nominalmente (G3DNN vd.tabella 2), dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $9,62 \pm 0,2 \text{ mA/cm}^2$ come mostrato in Tabella 49.

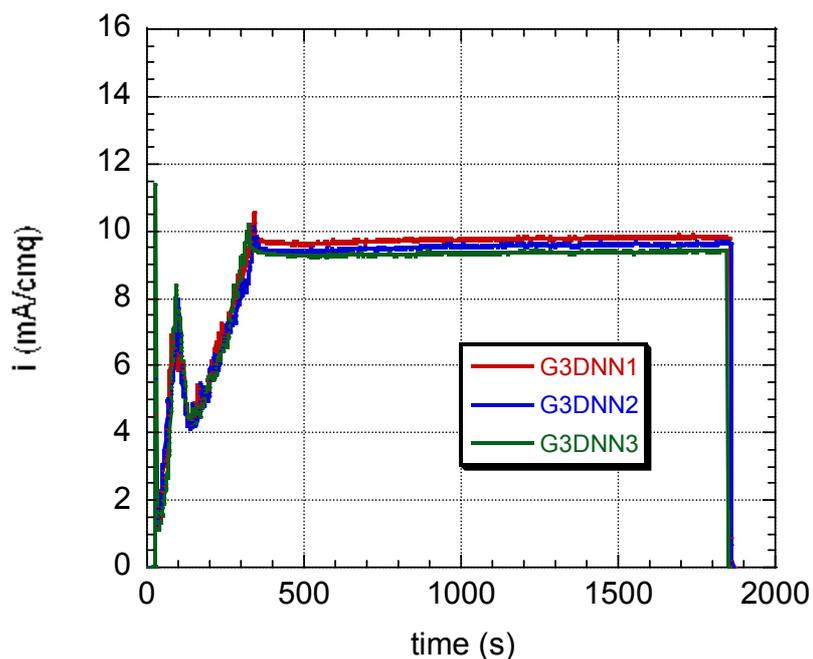


Figura 138. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione, per il campione G3DNN.

Dalla Tabella 49 si osserva che la differenza percentuale tra la riproducibilità dei risultati è inferiore al 4%

Tabella 49. Valori della densità di corrente allo stazionario per il campione G3DNN

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G3DNN1	9,83
G3DNN2	9,62
G3DNN3	9,42

G3DDN

In figura 139 è riportato il confronto dei campioni anodizzati in una soluzione D, particolarmente invecchiata e inquinata nominalmente (G3DDN vd.tabella 2), dalla figura si osserva una buona riproducibilità dei risultati con un valore della densità di corrente allo stazionario $9,34 \pm 0,04$ mA/cm² come mostrato in Tabella 50.

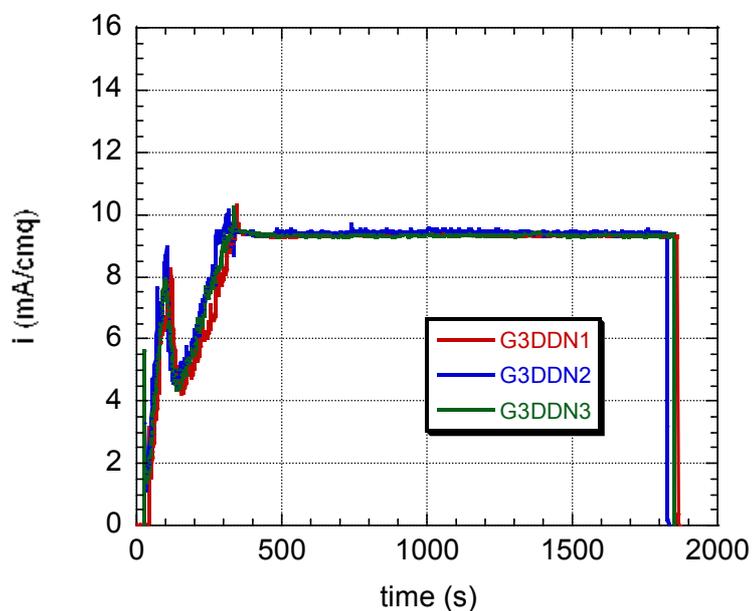


Figura 139. Riproducibilità dei risultati attraverso il monitoraggio della variazione di densità corrente durante il processo di anodizzazione, per il campione G3DDN.

Dalla tabella 51 si osserva che la differenza percentuale tra la riproducibilità dei risultati è inferiore al 1%

Tabella 50. Valori della densità di corrente allo stazionario per il campione G3DDN

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G3DDN1	9,32
G3DDN2	9,38
G3DDN3	9,32

2. L'ossido anodico nelle soluzioni del gruppo 3 (G3)

In questa relazione sono stati riportati i risultati sperimentali ottenuti per i campioni appartenenti al gruppo 3 (G3) secondo quanto stabilito dal documento Alenia. N.°99/RS/0000/N325B/060209

In figura 140 è possibile osservare la variazione della densità di corrente, durante il processo di anodizzazione, per i campioni del gruppo 3 (tabelle 5 e 6), con invecchiamento ed inquinamento del bagno. Nella figura 140 si osserva che fino a 100 s non ci sono differenze tra gli anodizzati. si osserva in figura che i campioni che presentano un valore di densità di corrente più basso sono G3NDN e G3NDD (indicati con il blu e verde, rispettivamente). I campioni che presentano un valore di densità più alto sono G3DNN e G3DDN (arancio e rosso).

In figura 140 si osserva che il campione G3NNN presenta valori di densità di corrente intermedi a quelli anodizzati in soluzione D, ed invecchiati in soluzione D e N.

I valori della densità di corrente allo stazionario, per i campioni del gruppo G3, sono riportati in Tabella 51.

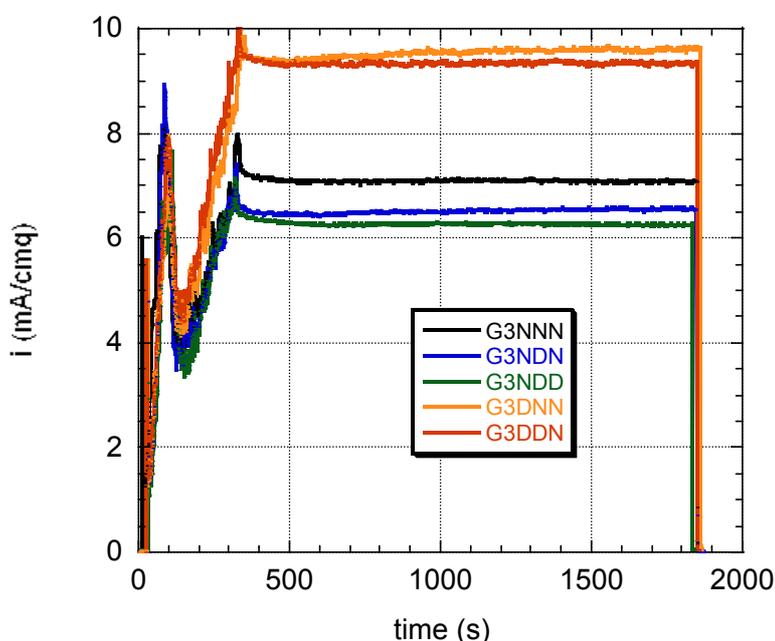


Figura 140. Variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni invecchiate nelle condizioni nominali.

Tabella 51. densità di corrente allo stazionario per i campioni G3

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G3NNN	6,995 ± 0,1
G3NDN	6,677 ± 0,2
G3NDD	6,38 ± 0,08
G3DNN	9,62 ± 0,2
G3DDN	9,34 ± 0,04

3. Confronto tra i gruppi G1, G2 e G3

Nelle figure 141 e 142 sono riportati il confronto, in termini di densità di corrente, tra gli anodizzati in soluzioni nominali, invecchiati ed inquinati (fig.141); mentre in figura 142 è riportato il confronto tra gli anodizzati in soluzioni fresche (D e N) e quelli con invecchiamento ed inquinamento.

Dalla figura 141 è possibile osservare che la differenza percentuale tra la densità di corrente tra G1N e G2ND è inferiore al 4%; mentre la differenza percentuale tra G1N e G3NDD è circa 7%.

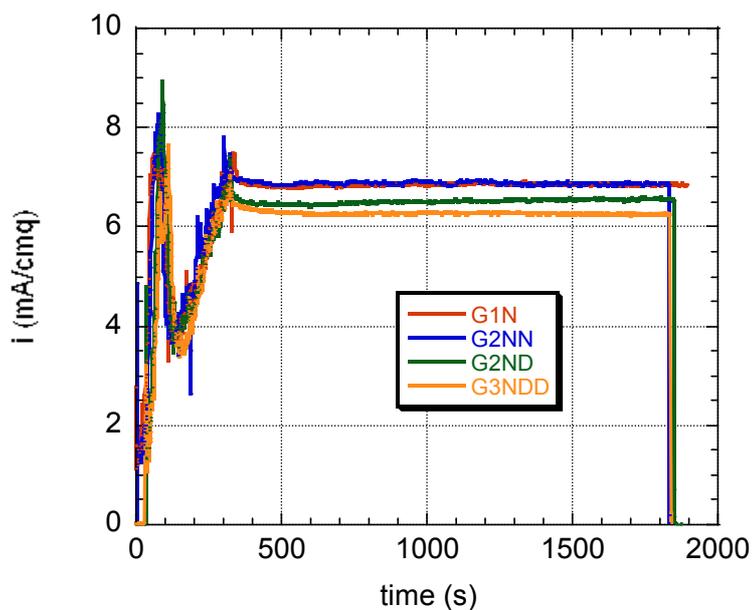


Figura 141. Variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni invecchiate nelle condizioni nominali.

Dalla figura 142 è possibile osservare che la differenza percentuale tra la densità di corrente tra G1N e G2NDD è circa il 7%. La differenza percentuale tra G1D e G3DNN è <2%; mentre la differenza percentuale tra G1D e G3DDN è <4%.

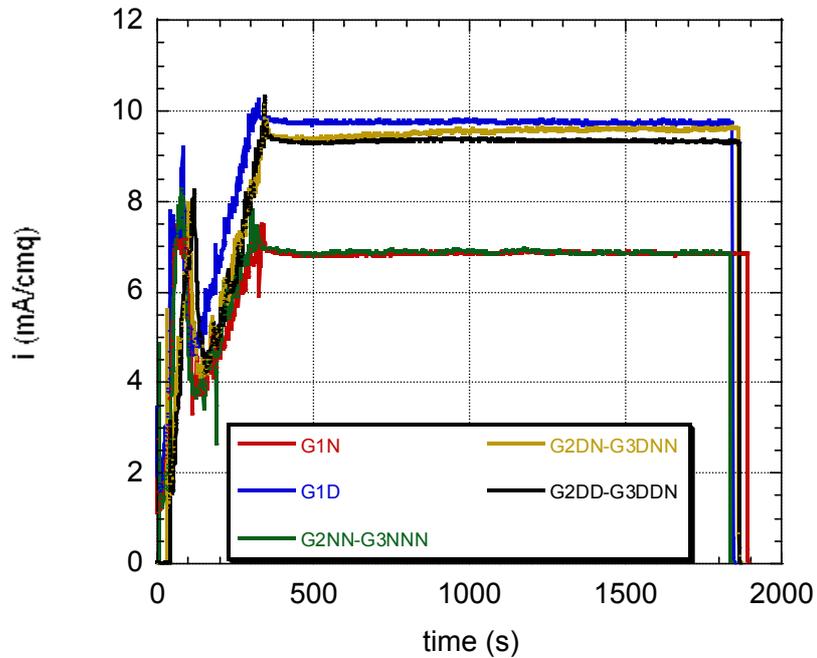


Figura 142. Variazione della densità di corrente in funzione del tempo durante l'anodizzazione in soluzioni invecchiate nelle condizioni nominali.

Tabella 52. densità di corrente allo stazionario

Campione	i_{∞} (mA/cm ²)
G1N	6,88
G1D	9,74
G3NNN	6,85
G3DNN	9,67
G3DDN	9,34

4. Risultati pleniminari

Dalla figura 141 si osserva, per come riscontrato nel precedente capitolo, che la soluzione di tipo N con invecchiamento ed inquinamento nominale (G3NNN) e invecchiamento ed inquinamento spinto (G3NDD), presentano valori di densità di corrente intermedi rispetto alle altre soluzioni di anodizzazione.

Dalle figure 141 e 142 si è osservato che l'invecchiamento del bagno ha comportato una riduzione della densità di corrente attraverso l'ossido anodico; infatti la differenza percentuale tra la densità di corrente tra G1N e G2ND è inferiore al 4%; mentre la differenza percentuale tra G1N e G3NDD è circa 7%

Nella tabella seguente (tabella 54) è riportata la riduzione della densità di corrente rispetto ai valori di soluzioni fresche.

Tabella 53. percentuale della densità di corrente nel gruppo G3

Δ	Riduzione i (%)
$\Delta(G1N-G3NNN)$	0,44
$\Delta(G1N-G3NDN)$	4,4
$\Delta(G1N-G3NDD)$	6,6

Dalla Tabella 53 è possibile osservare che per il bagno di anodizzazione nominale, il suo invecchiamento secondo standard ritenuti accettabili (G3NNN), riducono la densità di corrente 0,44%, mentre gli invecchiamenti del bagno secondo standard non accettabili (G3NDN) riduce la densità di corrente di oltre il 4%. L'invecchiamento e l'inquinamento di un bagno nominale di anodizzazione riduce la densità di corrente in superficie di circa il 7%.

5. Comportamento in libera corrosione

Nelle figure seguenti sono riportate le variazioni del potenziale in funzione del tempo, per i campioni anodizzati nelle soluzioni di tabella 6, esposti ad una soluzione di Na_2SO_4 e NaCl a temperatura ambiente.

5.1 Soluzione di Na_2SO_4

In figura 143 è riportata la variazione di potenziale a circuito aperto in una soluzione di Na_2SO_4 . Dalla Figura 124 è possibile osservare che nel tempo di monitoraggio i campioni raggiungono un valore stazionario del potenziale.

Le oscillazioni che si osservano in figura 143 per i campioni G3NNN (Blu) e G3NDN (viola), sono presumibilmente causate da possibili reazioni del Cu con i solfati presenti in soluzione [26]; infatti le maggiori oscillazioni si sono verificate per i campioni del gruppo G2 e G3 in quanto come invecchiante della soluzione è stato aggiunto del Cu [min 50 g/lt, max 1000g/lt].

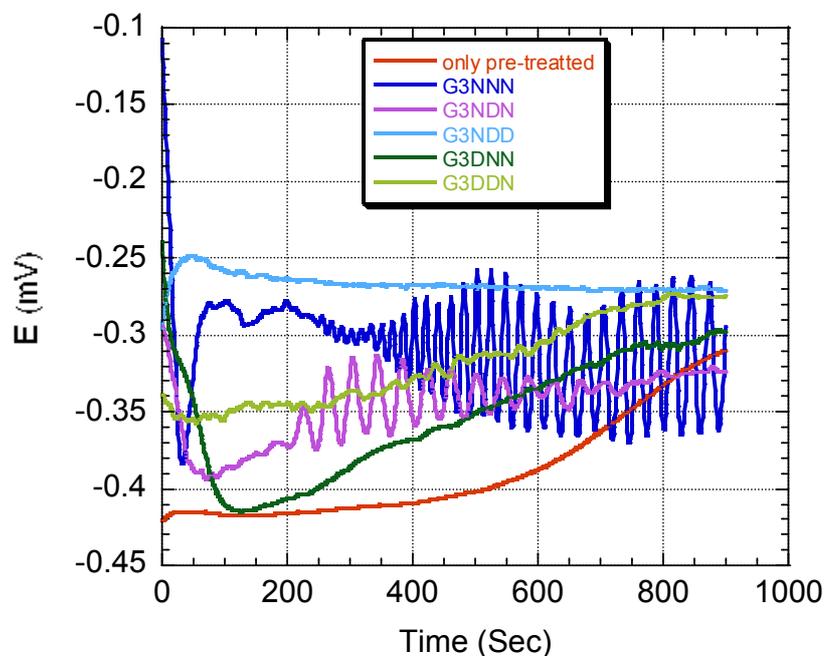


Figura 143. Analisi del potenziale in libera corrosione in nel tempo in una soluzione di Na_2SO_4 per i campioni anodizzati appartenenti al G3.

Nella figura 144 è mostrato il confronto tra gli anodizzati appartenenti al gruppo G1 e quelli appartenenti al gruppo G3, dal confronto si osserva subito che l'invecchiamento del bagno causa una brusca riduzione del potenziale a circuito aperto per i campioni G1N e G1D

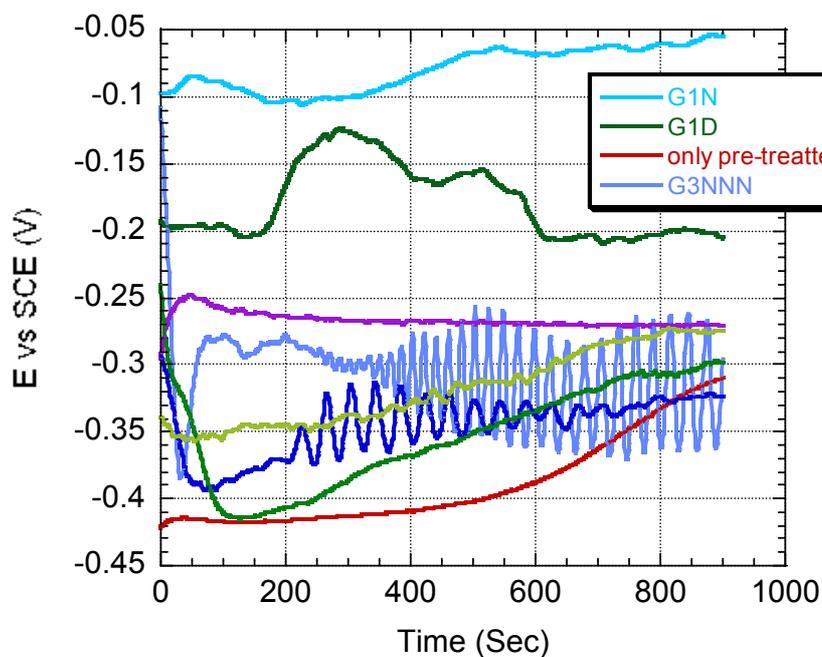


Figura 144. Confronto del potenziale in libera corrosione nel tempo, in una soluzione di Na_2SO_4 per i campioni anodizzati appartenenti al G1 e al gruppo G3.

5.2 Soluzione di NaCl

In figura 145 è mostrata la variazione di potenziale a circuito aperto in una soluzione areata di NaCl. In figura 145 possibile osservare che nel tempo di monitoraggio i campioni raggiungono un valore stazionario del potenziale di circa -0,620 V.

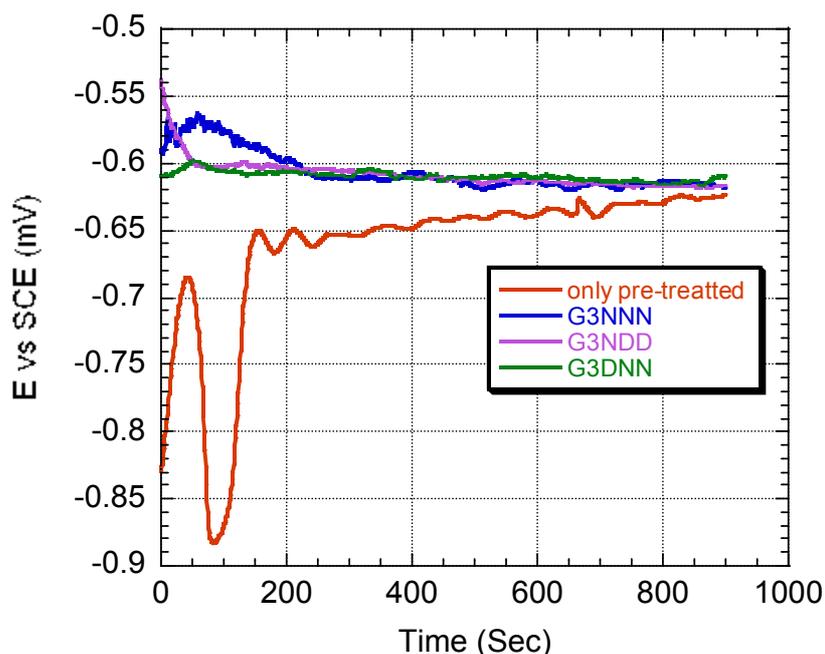


Figura 145. Analisi del potenziale in libera corrosione in nel tempo in una soluzione di NaCl per i campioni anodizzati appartenenti al G3.

Nella figura 146 è mostrato il confronto tra G1N, G3NNN e G3NDD in una soluzione areata di NaCl 0,6 N. Dalla figura si osserva che i campioni invecchiati, inquinati e senza trattamento allo stazionario arrivano ad un valore di potenziale simile. Ciò è indicativo del fatto che in una soluzione di NaCl non è facile avere informazioni. A differenza di quanto è stato possibile riscontrare in una soluzione di Na₂SO₄

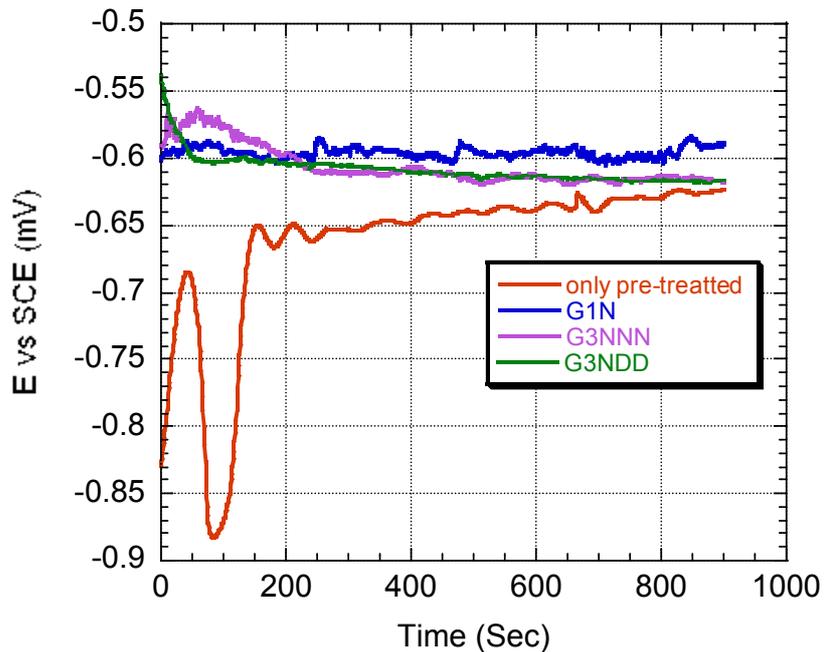


Figura 146. Confronto del potenziale in libera corrosione nel tempo, in una soluzione di NaCl per i campioni G1N, G3NNN e only pre-treated.

6. Conclusioni preliminari

L'Ocp è una stima della variazione di potenziale in libera corrosione, nelle figure 143 – 146 è riportata la variazione di E_{corr} in Na_2SO_4 e in NaCl 0,6N rispettivamente.

In Na_2SO_4 si è ritrovato una oscillazione nel tempo del potenziale di corrosione, causato da reazioni tra il rame in superficie e i solfati presenti in soluzione. L'invecchiamento e l'inquinamento del bagno di anodizzazione causa, come prevedibile, una diminuzione del potenziale di corrosione.

In NaCl si è osservato che allo stazionario tutti i campioni trattati e non, raggiungono uno stesso valore. Tale fenomeno indica che il processo di corrosione sulla superficie avviene nei primi istanti di immersione nella soluzione aggressiva

7. Caratterizzazione elettrochimica in DC

Di seguito sono riportate le curve potenziodinamiche dei campioni anodizzati in soluzioni descritte nella tabella 6, ottenute in una soluzione areata di Na_2SO_4 0,6N e NaCl 0,6N, a temperatura ambiente.

7.1 Soluzione di Na_2SO_4

In figura 147 è riportata la scansione potenziodinamica (da -0,35 V vs OC a +0,35V vs ref) per i campioni del gruppo G3 in una soluzione di Na_2SO_4 .

Dalla figura 147 si osserva che nel tratto anodico, per come riscontrato nei capitoli precedenti, si ha l'interazione dell'ossido con i solfati presenti in soluzione che continuano la fase di adsorbimento superficiale. Nel ramo catodico si osserva che il campione che presenta una corrente catodica più bassa è il G3NNN (rosso), mentre il valore della corrente anodica è di circa $1 \cdot 10^{-4} \text{mAcm}^{-2}$. Il valore del potenziale di corrosione (E_{corr}) è fortemente influenzato dall'instabilità dell'OCP, come mostrato in figura 143.

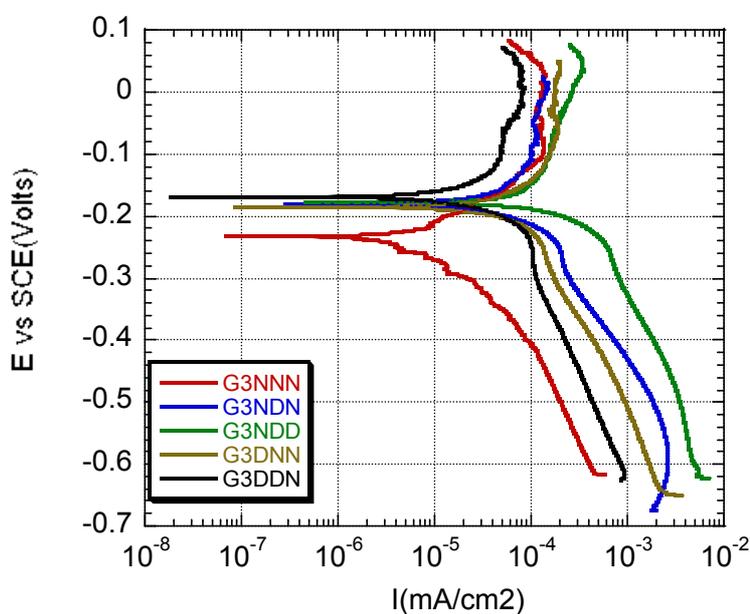


Figura 147. Analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente, per i campioni anodizzati del gruppo G3

In figura 149 è riportato il confronto tra gli anodizzati del gruppo G1 e quelli del gruppo G3. Si osserva dalla figura che tra il campione tra G1N e G3NNN oltre ad esserci una diminuzione del potenziale di corrosione di circa $|0.2 \text{ V}|$, si ha un aumento della corrente anodica di un ordine di grandezza; riguardo alle correnti catodiche restano invariate.

Dalla figura si osserva anche che, il campione tra G1N e G3NDN (blu e marrone) oltre ad esserci una variazione del potenziale di corrosione di circa $|0,1 \text{ V}|$, si ha un aumento della corrente anodica e catodica di circa un ordine di grandezza.

La differenza tra le correnti catodiche dei campioni G3NNN e G3NDN è di un ordine di grandezza, ed aumenta ulteriormente con l'inquinamento del bagno di anodizzazione.

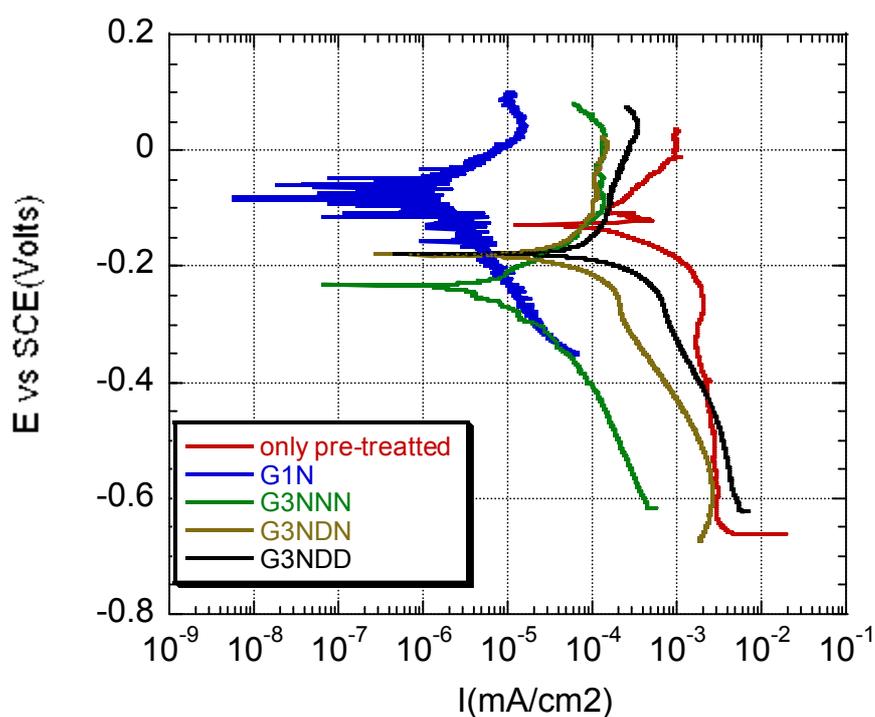


Figura 148. Confronto di analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di Na_2SO_4 0.6N a temperatura ambiente, tra i campioni anodizzati del gruppo G1 e G3

7.2 Soluzione di NaCl

In figura 151 è riportata la scansione potenziodinamica (da +0,03 V vs OC a -1,5 V vs ref) per i campioni del gruppo G3 in una soluzione di NaCl 0,6N.

Dalla figura si osserva che la scansione catodica ha andamenti diversi a seconda del campione. Per i campioni G3NNN e G3DNN il potenziale di corrosione si abbassa di -0,2V rispetto al proprio potenziale a circuito aperto, mostrando un tratto di passività. Per il campione G3NDD l'abbassamento del potenziale è inferiore ai precedenti campioni.

Le correnti catodiche dei campioni analizzati rientrano in un unico ordine di grandezza.

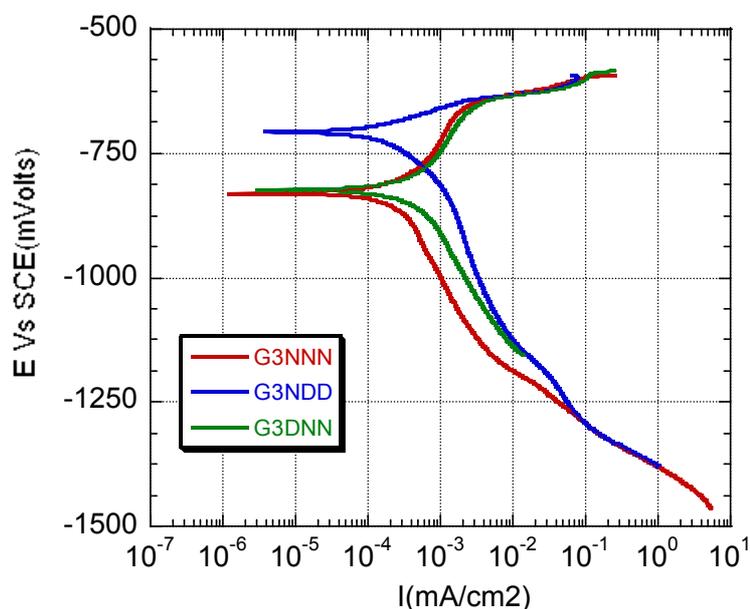


Figura 149. Analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di NaCl 0.6N a temperatura ambiente, per i campioni anodizzati del gruppo G3

In figura 152 è riportato il confronto tra G1N, G3NNN, G3NDD ed il campione non anodizzato.

Dalla figura si osserva che il campione G1N, in condizione di una polarizzazione catodica, presenta un potenziale di corrosione confrontabile con il campione G3NNN. Dalla figura 152 si osserva che le correnti catodiche dei campioni G1N e G3NNN sono simili fino a potenziali di -1,0625V; da valori di potenziale inferiori ai -1,0625 V il campione G1N va a corrente limite di ossigeno, mentre il campione G3NNN va in scarica di idrogeno.

Il campione only pre-treated (campione non anodizzato) si osserva dalla figura 152 che a potenziali di $-1V$ ha una corrente catodica più alta di $2 \cdot 10^{-2}$ rispetto ai campioni G1N e G3NNN. Il campione only pre-treated, in fase di scansione catodica, a differenza di quanto osservato per i campioni G3NNN e G3NDD, non abbassa il suo potenziale di corrosione rispetto al valore di circuito aperto.

Da quanto sopra riportato è possibile sintetizzare che il fenomeno di abbassamento del potenziale di corrosione avviene in maniera più o meno significativa per i campioni anodizzati. Da cui considerando l'equazione di Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Al^{+3}}{Al}$$

Si può dedurre che i potenziali di corrosione visti nelle figure precedenti tendono a diminuire perché sulla superficie ossido/elettrolita sono presenti ioni Al^{+3} e/o altri ioni M^{+} che tendono a ridursi.

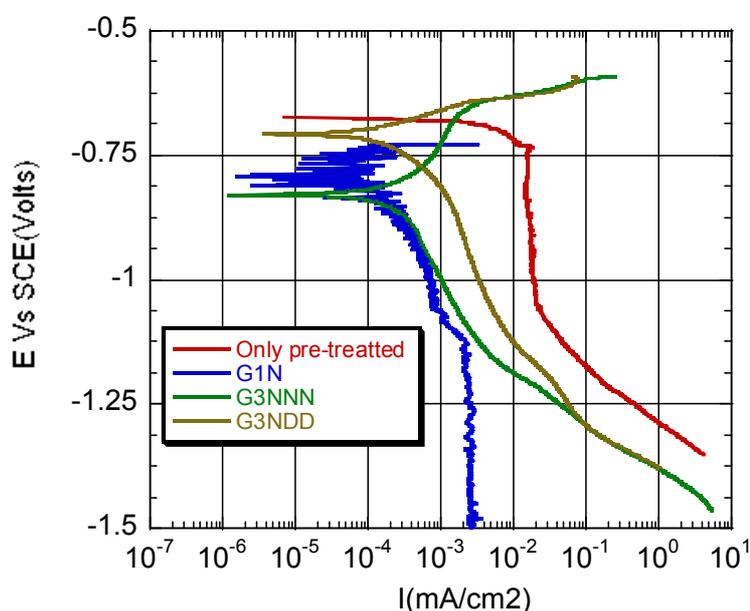


Figura 150. Confronto dell'analisi potenziodinamica in una soluzione acquosa aerata di NaCl 0.6N a temperatura ambiente, tra i campioni anodizzati del gruppo G1N e G3NDX

In figura 153 è riportato il confronto di scansioni potenziodinamiche, anodiche e catodiche, di campioni G1N, G3NNN, G3NDD ed il campione non anodizzato (only pre-treated).

Dalla figura 153 si osserva che il ramo catodico del campione non anodizzato (rosso) a potenziali di $-0,75V$ va a corrente limite di ossigeno ($2 \cdot 10^{-2}$), mentre da potenziali inferiori a $-1,05V$ si osserva in quest'ultimo la scarica dell'idrogeno.

In figura 153 si osserva che il ramo anodico del campione G1N (azzurro) in una soluzione di NaCl 0,6 N, va immediatamente in corrosione localizzata; mentre il ramo catodico (blu) presenta valori di correnti catodiche dell'ordine di 10^{-3} andando a corrente limite al potenziale di $-1,0625V$. E' interessante osservare come la diffusione di ossigeno cambia in funzione del bagno di anodizzazione; quindi si deduce che l'ossido che si forma sulla superficie metallo/ossido presenta caratteristiche differenti, risultando influenzato dall'invecchiamento e inquinamento del bagno di anodizzazione.

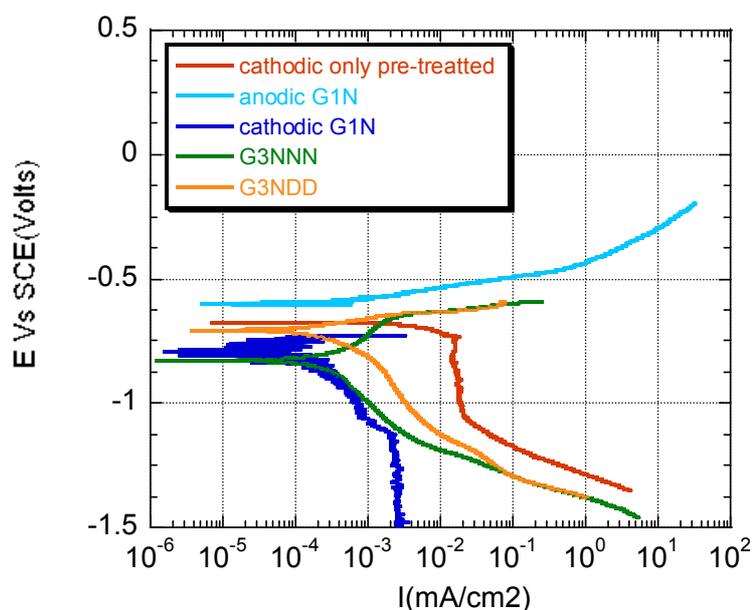


Figura 151. Confronto dell'analisi potenziodinamica (anodica e catodica), in una soluzione acquosa aerata di NaCl 0.6N a temperatura ambiente, tra i campioni anodizzati del gruppo G1N, G3NDX e campioni non anodizzati (only pre-treated).

8. Conclusioni preliminari

La scansione potenziodinamica in una soluzione di Na_2SO_4 ha evidenziato, per come riscontrato nel precedente capitolo, che nel tratto anodico si ha l'interazione dell'ossido con i solfati presenti in soluzione (figura 147); mentre nel ramo catodico si osserva che il campione che presenta una corrente catodica più bassa è il G3NNN (rosso). Il valore del potenziale di corrosione (E_{corr}) è fortemente influenzato dall'instabilità dell'OCP.

In figura 149 è riportato il confronto tra gli anodizzati del gruppo G1 e quelli del gruppo G3. Si osserva dalla figura che tra il campione tra G1N e G3NNN oltre ad esserci una diminuzione del potenziale di corrosione di circa -0.2 V, si ha un aumento della corrente anodica di un ordine di grandezza; riguardo alle correnti catodiche restano invariate.

In figura 149 si osserva che il campione tra G1N e G3NDN (blu e marrone) oltre ad esserci una variazione del potenziale di corrosione di circa $0,1$ V, si ha un aumento della corrente anodica e catodica di circa un ordine di grandezza.

In NaCl si è osservato dalla figura 152, che la scansione catodica ha andamenti diversi a seconda del campione.

In figura 152 è riportato il confronto tra G1N, G3NNN, G3NDD ed il campione non anodizzato. Dalla figura si osserva che il campione G1N, in condizione di una polarizzazione catodica, presenta un potenziale di corrosione confrontabile con il campione G3NNN. Dalla figura 152, si osserva che le correnti catodiche dei campioni G1N e G3NNN sono simili fino a potenziali di $-1,0625$ V; da valori di potenziale inferiori ai $-1,0625$ V il campione G1N va a corrente limite di ossigeno, mentre il campione G3NNN va in scarica di idrogeno.

Il campione only pre-treated (campione non anodizzato) si osserva che a potenziali di -1 V ha una corrente catodica più alta di $2 \cdot 10^{-2}$ rispetto ai campioni G1N e G3NNN. Il campione only pre-treated, in fase di scansione catodica, a differenza di quanto osservato per i campioni G3NNN e G3NDD, non abbassa il suo potenziale di corrosione rispetto al valore di circuito aperto.

Pertanto considerando l'equazione di Nernst

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{Al^{+3}}{Al}$$

Si può dedurre che i potenziali di corrosione visti nelle figure precedenti tendono a diminuire perché sulla superficie ossido/elettrolita sono presenti ioni Al^{+3} che si riducono.

In figura 153 è riportato il confronto di scansioni potenziodinamiche, anodiche e catodiche, di campioni G1N, G3NNN, G3NDD ed il campione non anodizzato (only pre-treated).

Dalla figura 153 si osserva che il ramo catodico del campione non anodizzato (rosso) a potenziali di $-0,75V$ va a corrente limite di ossigeno ($2 \cdot 10^{-2}$), mentre da potenziali inferiori a $-1,05V$ si osserva in quest'ultimo la scarica dell'idrogeno.

In figura 153 si osserva che il ramo anodico del campione G1N (azzurro) in una soluzione di NaCl 0,6 N, va immediatamente in corrosione localizzata; mentre il ramo catodico (blu) presenta valori di correnti catodiche dell'ordine di 10^{-3} andando a corrente limite al potenziale di $-1,0625V$. E' interessante osservare come la diffusione di ossigeno cambia in funzione del bagno di anodizzazione; quindi si deduce che l'ossido che si forma presenta caratteristiche differenti, risultando influenzato dall'invecchiamento ed inquinamento del bagno di anodizzazione.

VIII. Conclusioni.

Lo studio del comportamento a corrosione di film anodici di tipo poroso, accresciuti su leghe di alluminio prosegue da molti anni e suscita ancora grande interesse, soprattutto in industria aeronautica.

La stringente normativa ambientale sta portando alla sostituzione di bagni anodici al Cr^{VI} , con bagni alternativi costituiti da miscele di acidi organici e inorganici. Nel seguente lavoro è stata studiata l'affidabilità di film anodici di tipo poroso, accresciuti in un bagno di anodizzazione alternativo e a basso impatto ambientale; ma soprattutto è stata valutata la problematica aziendale di influenza delle concentrazioni, influenza dell'invecchiamento e dell'inquinamento del bagno di anodizzazione stesso.

Da lavori precedenti, ma non ancora pubblicati si è dimostrato che l'ossido poroso formato in un bagno di anodizzazione solfo-tartarico, presenta caratteristiche elettrochimiche migliori rispetto a quello accresciuto in un bagno di acido solforico. Le caratteristiche morfologiche e lo spessore non sono molto differenti. La causa della diversa risposta elettrochimica è da ricercare all'interfaccia ossido/soluzione. L'ossido anodico formato in un bagno solfo-tartarico complessa con gli alliganti della lega di alluminio, mentre l'ossido anodico accresciuto in un bagno di H_2SO_4 lascia ioni solfati adsorbiti in superficie.

L'indagine EDS effettuata sulla superficie della lega AA2024-T3 a seguito del processo di pre-trattamento, ha mostrato la presenza di solo siti catodici. A differenza di quanto osservato nel capitolo della crescita dell'ossido, in cui si ipotizzava la perdita della S-fase durante il processo di anodizzazione [24,25,26], si ha invece perdita di siti catodici, del tipo Al-Cu-Mn-Fe.

L'analisi EDS sulla superficie delle leghe anodizzate ha mostrato la presenza dello ione solfato in proporzione al suo contenuto nel bagno di anodizzazione. Mentre le indagini di mapping con la sonda EDS hanno rivelato la presenza di carbonio adsorbito sulla superficie per i campioni anodizzati in soluzioni di tipo N, C e D; per i restanti bagni di anodizzazione (A e B) non si è riscontrato la presenza di carbonio, il trasporto degli ioni $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6^-$ e $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6^-$ è quindi favorito in soluzioni più conduttive.

L'invecchiamento del bagno ha mostrato nell'indagine EDS la presenza degli agenti invecchianti in superficie (C, Mg, Mn e Cu)

L'invecchiamento del bagno nominale di anodizzazione, comporta una riduzione della densità di corrente attraverso l'ossido inferiore all' 1% (G2NN), del 4,4% per una concentrazione limite di agenti invecchianti G2ND.

L'inquinamento del bagno nominale di anodizzazione è riportato nella tabella seguente (tabella 54), come riduzione della densità di corrente rispetto ai valori di soluzioni fresche.

Tabella 54. percentuale della densità di corrente nel gruppo G3

Δ	Riduzione i (%)
$\Delta(G1N-G3NNN)$	0,44
$\Delta(G1N-G3NDN)$	4,4
$\Delta(G1N-G3NDD)$	6,6

Dalla Tabella 53 è possibile osservare che per il bagno di anodizzazione nominale, il suo invecchiamento secondo standard ritenuti accettabili (G3NNN), riducono la densità di corrente 0,44%, mentre gli invecchiamenti del bagno secondo standard non accettabili (G3NDN) riduce la densità di corrente di oltre il 4%. L'invecchiamento e l'inquinamento di un bagno nominale di anodizzazione riduce la densità di corrente in superficie di circa il 7%.

Dall'analisi di resistenza a corrosione si è osservato che l'ossido formato in soluzione Nominale (tipo N vedi Tab. 34) presenta parametri cinetici e di resistenza a corrosione migliori, rispetto ad ossidi formati in bagni con concentrazioni diversa da quella nominale.

Per ossidi formati in bagni invecchiati si può osservare che la scansione potenziodinamica in una soluzione di Na_2SO_4 ha evidenziato, per come riscontrato in soluzioni fresche, che nel tratto anodico si ha l'interazione dell'ossido con i solfati presenti in soluzione, mentre nel ramo catodico si osserva che il campione che presenta una corrente catodica più bassa è il G2NN. Il valore del potenziale di corrosione (E_{corr}) è fortemente influenzato dall'instabilità dell'OCP. L'invecchiamento del bagno nominale di anodizzazione presenta una riduzione del potenziale di corrosione di circa 0.2 V, comporta un aumento della corrente anodica di un ordine di grandezza. Non si osserva variazione tra le correnti catodiche. Mentre

l'invecchiamento spinto (G2ND) oltre ad esserci una riduzione del potenziale di corrosione di circa 0.1 V, si ha un aumento della corrente anodica di un ordine di grandezza e un aumento anche della corrente catodica di un ordine di grandezza.

L'inquinamento del bagno di anodizzazione comporta in una soluzione di Na_2SO_4 , oltre ad una ulteriore diminuzione di E_{corr} ma anche un aumento della corrente di corrosione.

In NaCl non si sono ritrovate grosse differenze, in quanto dalle correnti anodiche si deduce che in una soluzione aggressiva va immediatamente a corrosione, mentre le correnti catodiche si è riscontrano un aumento di un ordine di grandezza per il campione G3NDD.

In conclusione è possibile affermare che l'invecchiamento e l'inquinamento dei bagni di anodizzazione, secondo quanto stabilito, comporta variazioni ritenute accettabili in ambito industriale.

IX. Bibliografia

- 1 H. Kaesche, in *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal and J. Kruger, Editors, p. 935, The Electrochemical Society, Princeton, NJ (1978).
- 2 W. Vedder and D. A. Vermilyea, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 561 (1969).
- 3 G. E. Thompson and G. C. Wood, in *Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films*, J. C. Scully, Editor, p. 205, Academic Press, London (1983).
- 4 J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding, *Chem. Rev.*, **69**, 365 (1969).
- 5 J. W. Diggle, in *Oxides and Oxide Films*, Vol. 2, J. W. Diggle, Editor, p. 281, Marcel Dekker, New York (1973).
- 6 J. Anderson and M. E. Hocking, *J. Appl. Chem.*, **8**, 352 (1958).
- 7 H. Bohni and H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969)
- 8 H. H. Strehblow, in *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, P. Marcus and J. Oudar, Editors, p. 201, Marcel Dekker, New York (1995).
- 9 K. E. Heusler and L. Fischer, *Werkst. Korros.*, **27**, 551 (1976).
- 10 S. Y. Yu, W. E. O'Grady, D. E. Ramaker, and P. M. Natishan, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2952 (2000).
- 11 Trends in coatings Tecnology, Focus on Power Coating, July 2005.
- 12 EPI 233 084 A2 – Alenia Aeronautica S.P.A
- 13 J.M.Kape, *Transac.Inst.Metal Finishing*, Vol 45,34,1967
- 14 W.J. Bernard, J.W. F Cook *Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 643-6
- 15 K. V. Heber *Electrochimica Acta*, **23** (1978), 135-139
- 16 G.E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S.H. Han and G.C. Wood, *philosophical Magazine B*, **55**, **6**, 651-667 (1987)

-
- 17 Y. C. Sui, B. Z. Cui, L. Martínez, R. Perez and D. J. Sellmyer, *Thin Solid Films*, **406** (2002) 64-69
- 18 G. C. Wood and J. P. O'Sullivan *Electrochimica Acta* **15**, Issue 12, (1970),1865-1876
- 19 V.Marzocchi,L.Iglesias, G.E.Thompson,F.Bellucci *ASST conference*
- 20 V. Moutarlier, M.P. Gigandet, J. Pagetti, B. Normand, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 267
- 21 M. Gao, C.R. Feng, R.P. Wei, *Metall. Mater. Trans. A* 29 (1998) 1145.
- 22 R.P. Wei, C.M. Liao, M. Gao, *Metall. Materials Trans. A* 29 (1998) 1153
- 23 V. Moutarlier et al. / *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 87–95
- 24 G.E.Thompson, P.Sckeldon,K. Shimizu and G.C Wood *The composition of barrier-type anodic films formed on aluminium molybdate and tungsten electrolytes.* *Phil. Trans. R. Soc. Lond A* **350** (1995) 143-168
- 25 V.P. Parkhutik *Russian J. of Electrochem.* **42**, pp 512-522 (2006)
- 26 V.P. Parkhutik *Russian J. of Electrochem.* **42**, pp 512-522 (2006)