

STUDIO DELLA FORMAZIONE DI RETINATURE IN UNA LEGA D'ALLUMINIO 6061 ANODIZZATA

A. Castellero, G. Ricchiardi, M. Baricco, G. Giordano, A. Parlani

Nel presente lavoro sono esaminate le possibili cause del fenomeno delle retinature superficiali che si possono presentare su particolari in lega di alluminio sottoposti ad anodizzazione e fissaggio. In particolare sono stati presi in esame diversi parametri influenzanti il fenomeno, quali la tipologia del fissaggio, lo spessore dello strato d'ossido, le condizioni di temperatura ed umidità in cui i campioni sono conservati. Sono state inizialmente indagate le proprietà strutturali e meccaniche dello strato d'ossido superficiale, rispettivamente mediante misure di diffrazione di raggi X a fascio parallelo e prove di microdurezza. Successivamente sono state condotte prove mediante riscaldamenti controllati su campioni conservati a temperature pari od inferiori a quella ambiente e su provini conservati in assenza di umidità (ovvero sotto vuoto).

PAROLE CHIAVE: alluminio e leghe, rivestimenti

INTRODUZIONE

Anodizzazione e fissaggio

L'anodizzazione [1] è un trattamento largamente utilizzato per il miglioramento delle proprietà meccaniche superficiali (durezza e resistenza al graffio) e di resistenza all'usura e corrosione delle leghe d'alluminio. Il rivestimento che si forma sul substrato metallico è notoriamente costituito da ossido d'alluminio (allumina) caratterizzato da uno strato sottile più denso ("barrier layer") a diretto contatto con la superficie metallica e uno strato poroso che si propaga verso l'esterno. [2] Lo strato poroso è costituito da colonne a base esagonale, cresciute perpendicolarmente alla superficie del metallo base, ognuna delle quali ha nel centro un poro. [3] A causa della sua natura porosa, lo strato d'ossido superficiale tende ad assorbire agenti chimici dall'ambiente esterno con conseguente possibile degradazione delle sue proprietà strutturali e fisiche. La soluzione adottata per ovviare al deterioramento dello strato d'ossido poroso è il cosiddetto processo di fissaggio (in inglese "sealing"), che permette di chiudere i pori, usualmente mediante gruppi ossidrilici e molecole d'acqua, evitando il deterioramento estetico e migliorando la resistenza agli agenti esterni.

Il fissaggio in acqua bollente è stato affiancato dal fissaggio a

freddo in bagni di fluoruri di nichel a partire dagli anni '80. [4] Quest'ultima procedura, pur presentando l'indubbio vantaggio di risparmiare energia e tempo, non fornisce analoghe proprietà strutturali e identica stabilità dello strato d'ossido che sono invece ottenibili con il fissaggio a caldo. [5] Infatti esistono varie forme di allumina idratata, a seconda della temperatura a cui viene effettuata il fissaggio. Nel caso del fissaggio a caldo (oltre 80°C) si forma la fase boemite secondo la reazione:



A temperature più basse è invece termodinamicamente più stabile la formazione della fase idroargillite, che però è più solubile in acqua rispetto alla boemite:



Nel caso del fissaggio a caldo, lo strato d'ossido mostra la seguente stratificazione a partire dall'esterno verso l'interno: [6,7] i) uno strato superficiale di boemite e pseudoboemite (cioè boemite con assorbimento fisico di n molecole d'acqua) con struttura aciculare, ii) uno strato intermedio di ossido idratato in cui la struttura porosa non è più distinguibile, iii) uno strato interno che ha conservato la struttura a celle in cui i pori sono stati parzialmente ostruiti da un gel di idrossido di alluminio, iv) lo strato più denso, formatosi durante il processo di anodizzazione, direttamente a contatto con il substrato metallico.

Nel caso del fissaggio a freddo in bagni di fluoruri di nichel, la struttura superficiale dello strato anodizzato non mostra la presenza di boemite e pseudoboemite aciculare ed è più simile a quella di un ossido non fissato piuttosto che all'ossido fissato a caldo. Inoltre, nel campione fissato a freddo non c'è traccia dello

Alberto Castellero, Gabriele Ricchiardi, Marcello Baricco
Centro di Eccellenza NIS, Dipartimento di Chimica IFM,
Università degli Studi di Torino, via P. Giuria 7, I-10125 Torino

Giuseppe Giordano

Global Pack Technology s.r.l., via L. Spallanzani 15,
I-20129 Milano

Andrea Parlani

Hexagon Metrology S.p.A., strada del Portone 113,
I-10095 Grugliasco (TO)

strato intermedio compatto. In questo caso la struttura a celle dovuta alla presenza dei pori, in cui sono precipitati idrossido di nichel e fluoruro d'alluminio rispettivamente nei primi 6 μm e 3 μm di spessore dello strato d'ossido, si estende lungo tutto lo spessore anodizzato. A rigore, secondo alcuni autori, [5] non si dovrebbe parlare di fissaggio vero e proprio nel caso del trattamento a freddo, ma di ostruzione dei pori.

Un'osservazione importante è che le specie ottenute dopo il fissaggio non sono termodinamicamente stabili. Lo strato d'ossido fissato è più instabile di quello non fissato quando viene esposto al fascio elettronico durante un'osservazione al microscopio elettronico in trasmissione. Infatti, nel caso dell'ossido fissato la struttura viene modificata dopo 2 minuti d'esposizione al fascio elettronico, mentre l'ossido non fissato rimane inalterato dopo lo stesso tempo di esposizione. [7]

Il ruolo dell'invecchiamento è uno dei punti cruciali per la stabilizzazione dello strato d'ossido anodico, sia che quest'ultimo sia fissato (a freddo o a caldo) o non fissato.

Nel caso di un campione fissato a freddo, la quantità d'acqua adsorbita subito dopo il fissaggio è ridotta, per cui l'invecchiamento in ambiente umido mostra un rapido aumento dell'acqua adsorbita (oltre 30 mg/dm^2 per uno spessore di ossido pari 20 μm) nel corso dei primi 10-20 giorni. [8] Il meccanismo di invecchiamento per un rivestimento anodizzato e fissato a freddo può essere riassunto come segue: [8] a) i pori si riempiono della soluzione sigillante, ma solo l'ingresso dei pori viene ostruito (in questo primo stadio lo strato superficiale è altamente instabile mostrando un'elevata reattività nei test di dissoluzione acida ed una grande capacità di adsorbire ulteriore acqua durante invecchiamento in ambiente umido); b) all'inizio dell'invecchiamento in ambiente ricco di umidità residua i pori vengono completamente riempiti e gli idrossidi di alluminio e nichel precipitano all'ingresso dei pori (dopo questo stadio lo strato superficiale supera tutti i test di qualità); c) se i campioni sono stati conservati in ambiente secco, però, l'acqua precedentemente adsorbita viene desorbita e i pori vengono parzialmente svuotati. I campioni esposti ad un ambiente secco anche per periodi lunghi possono però passare al caso b), se esposti nuovamente in un ambiente umido.

Nel caso di un ossido fissato a caldo si osserva invece un graduale aumento della resistenza elettrica R_p , determinata mediante misure d'impedenza durante i primi due anni d'invecchiamento naturale. [3] Dopo due anni si ha una lenta riduzione di massa dovuta al desorbimento d'acqua dai pori. [9] Sulla base di misure d'impedenza ed osservazioni al TEM è stata proposta la seguente sequenza per l'invecchiamento. [3,9] La pseudo-boemite, la boemite e l'idrossido d'alluminio, inizialmente presenti all'interno dei pori sotto forma di gel che può trattenere acqua fino al 40% in peso, sono specie termodinamicamente instabili che si sono formate a causa di fattori cinetici. L'invecchiamento consiste di una serie di trasformazioni, quali ricristallizzazione e agglomerazione, che portano ad una riduzione dell'energia libera. In particolare si pensa che le specie idratate iniziali precipitano all'interno dei pori come nanoparticelle lasciando alcuni spazi vuoti. A causa dell'acqua presente si ha un allargamento del diametro dei pori e una parziale dissoluzione delle pareti tra le celle, con conseguente graduale trasformazione dell'iniziale struttura a celle in una struttura più compatta. Tale sequenza di trasformazioni del materiale contenuto all'interno dei pori (soluzione iniziale \rightarrow gel \rightarrow precipitati nanocristallini) è inoltre supportata dall'osservato aumento della durezza superficiale. [9]

Studi su campioni d'alluminio anodizzato e non fissato hanno mostrato che l'invecchiamento in condizioni atmosferiche sufficientemente umide comporta un progressivo miglioramento delle proprietà protettive dell'ossido (quali la resistenza alla dissoluzio-

ne in acido e altri test di qualità utilizzati industrialmente) fino al raggiungimento di proprietà simili a quelle dell'ossido fissato a caldo dopo 10-12 mesi d'esposizione all'atmosfera. Tale fenomeno, noto come auto-fissaggio ("autosealing" in inglese), è causato dall'adsorbimento d'acqua da parte dello strato poroso superficiale fino alla saturazione dei pori dopo circa un anno d'invecchiamento. D'altra parte l'esposizione di campioni non fissati ad ambienti poveri d'umidità comporta un rapido deterioramento estetico della superficie a causa della diminuita idratazione dello strato poroso sull'ossido superficiale. [9] La capacità di autofissaggio da parte di un ossido non fissato è un fenomeno di tipo capillare che dipende dal diametro dei pori, [10] data una certa umidità relativa. Esiste un diametro critico del poro al di sotto del quale l'acqua può essere adsorbita al suo interno. Nel caso di pori con dimensioni superiori al diametro critico l'acqua non viene adsorbita ed evapora. Per esempio, nel caso di due ossidi ottenuti per anodizzazione in acido solforico ed in acido ossalico il diametro medio dei pori è rispettivamente pari a 22.5 nm e 60.0 nm. L'esposizione d'entrambi gli ossidi in un ambiente al 95% di umidità relativa mostra una completa saturazione dello strato poroso nel caso dell'ossido ottenuto per anodizzazione in acido solforico e un adsorbimento d'acqua virtualmente nullo nel caso dell'ossido ottenuto per anodizzazione in acido ossalico a causa della maggiore dimensione dei pori. [3]

Alcuni autori [8] ritengono che un invecchiamento naturale (circa 72 ore a temperatura ambiente) in atmosfera umida d'ossidi fissati a freddo permetta di superare tutti i test d'accettazione industriale. Tuttavia le proprietà dell'ossido fissato a freddo rimarranno intrinsecamente inferiori a quelle dello strato anodizzato fissato a caldo a causa della diversa struttura, ovvero della mancanza dello strato superficiale di pseudoboemite e boemite, nonché dello strato intermedio compatto.

Formazione delle retinature

A causa dalla notevole differenza (circa 4 volte) tra il coefficiente di dilatazione termica del metallo, $22.2 \times 10^{-6} \text{ m}/(\text{m K})$, [11] e dell'ossido di alluminio, $5.4 \times 10^{-6} \text{ m}/(\text{m K})$, [11] si constata talvolta la formazione di retinature sulla superficie di campioni di alluminio (o sue leghe) anodizzati a spessore (anodizzazione dura) esposti a variazioni di temperatura. [12] La deformazione del substrato metallico, indotta da un aumento di temperatura sufficientemente elevato, non permette infatti allo strato di ossido di assorbire lo stress indotto dalla dilatazione termica provocando una frattura del film anodizzato. La capacità d'assorbimento di tale stress da parte dello strato anodizzato, e quindi la sua resistenza alla formazione delle retinature, è fortemente influenzata dal grado di idratazione dell'ossido. Infatti, in un ambiente molto secco (il cui caso estremo è rappresentato da condizioni raggiungibili mantenendo i campioni nel vuoto per un tempo sufficiente) è promosso il desorbimento dell'acqua riducendo al contempo la resistenza dello strato di ossido alla formazione delle retinature.

Misure di deflessione su un lamierino di lega d'alluminio anodizzata hanno permesso di stimare lo stress causato dall'anodizzazione, dal fissaggio dello strato anodizzato e dall'esposizione del lamierino anodizzato a differenti condizioni di temperatura ed umidità. [13] In questo tipo d'esperimento il lamierino viene fissato ad un'estremità e si misura mediante un laser la deflessione dell'estremità lasciata libera: una deflessione concava o convessa indica rispettivamente la presenza di uno stress in compressione o in trazione. In particolare, è stato osservato che l'ossido è sottoposto ad uno stress in trazione dopo l'ossidazione anodica a causa dell'espansione di volume dell'ossido rispetto al substrato metallico, mentre, dopo l'operazione

di fissaggio, lo stress diventa in compressione. Tale inversione di segno della sollecitazione è imputabile alla minore rigidità dell'ossido fissato rispetto alla struttura iniziale, in cui le colonne sono vuote, per via del riempimento dei pori con gruppi idrossilici e acqua. Inoltre, lo stress dell'ossido fissato dipende a sua volta dall'umidità presente nell'atmosfera: la riduzione d'umidità provoca un fenomeno di desorbimento d'acqua che determina la transizione da stress in compressione a stress in trazione, il cui valore massimo si raggiunge per un campione in condizioni di vuoto. Il desorbimento dell'acqua che provoca la transizione da stress in compressione a stress in trazione è reversibile, per cui la successiva esposizione in ambiente umido provoca un nuovo passaggio da stress in trazione a stress in compressione. [13]

Sebbene proprietà come la durezza superficiale e la rugosità non siano modificate dalla formazione delle retinature nello strato anodizzato, la continuità della superficie anodizzata è di fondamentale importanza per il mantenimento della capacità di protezione chimico-fisica nonché dell'aspetto estetico dello strato superficiale.

In questo lavoro riportiamo una caratterizzazione strutturale e microscopica dello strato di ossido anodizzato (fissato a freddo) su una lega di alluminio AA6061, insieme ad un'analisi della stabilità termica ed in vuoto dello strato di ossido.

PROCEDURE SPERIMENTALI E METODI DI INDAGINE

Materiali utilizzati

Sono state analizzate porzioni di mandrini in lega di alluminio (AA6061) con i seguenti spessori dello strato anodizzato: 18 μm e 36 μm .

La sequenza del processo di anodizzazione è stata la seguente:

- lavaggio in acqua demineralizzata a 60°C;
- lavaggio in acqua corrente a temperatura ambiente;
- brillantatura in acido nitrico a temperatura ambiente;
- lavaggio in acqua corrente a temperatura ambiente;
- ossidazione "semidura" in acido solforico (210 g/l) a 16-17°C per lo strato di ossido spesso ~ 18 μm ; ossidazione "dura" in acido solforico (210 g/l) a 4°C per lo strato di ossido spesso 36-38 μm ;
- lavaggio in acqua corrente a temperatura ambiente;
- risciacquo in acqua demineralizzata;
- fissaggio a freddo in soluzione di fluoruri;
- risciacquo in acqua demineralizzata;
- invecchiamento artificiale a 75-80°C in acqua demineralizzata;
- asciugatura a temperatura ambiente.

I pezzi sono stati successivamente tagliati in parallelepipedi con dimensioni ca. 35 cm x 25 cm x 8 cm per le osservazioni macroscopiche. Campioni per le osservazioni microscopiche sono stati preparati tagliando il pezzo perpendicolarmente alla superficie anodizzata e lucidando la superficie del taglio, in modo da poter mettere in evidenza l'interfaccia metallo/ossido.

Metodi d'indagine

- La struttura cristallografica della lega e dello strato anodizzato è stata investigata mediante la tecnica di diffrazione di raggi X (XRD), con anticatodo di Cu, rispettivamente con la geometria Bragg-Brentano ed la geometria a fascio parallelo (angolo di incidenza $\omega = 2^\circ$).

- La durezza della superficie anodizzata è stata misurata mediante prove di microdurezza Vickers, utilizzando carichi di 100 g per i campioni con spessore anodizzato pari a 36 μm . Per i campioni con spessore anodizzato di 18 μm sono stati utilizzati

carichi di 100 g e 25 g al fine di verificare se la durezza ottenuta con il carico più elevato, corrispondente ad un'impronta più profonda, fosse influenzata dalla durezza del substrato metallico.

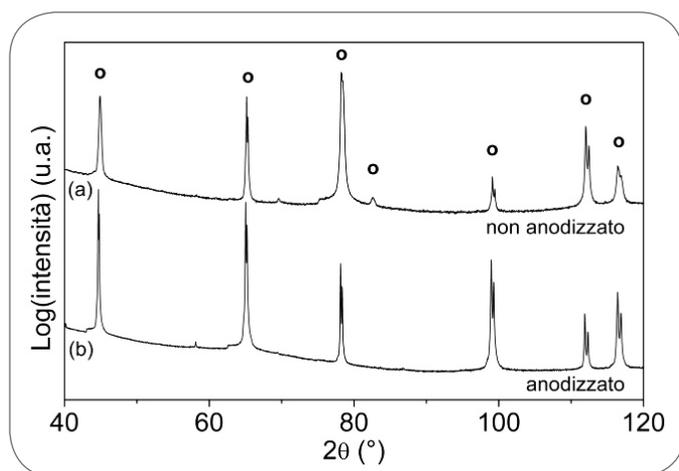
- I campioni sono stati conservati in ambienti a temperature differenti: 1) temperatura ambiente intorno a 20°C, 2) frigorifero a ca. +4°C, 3) frigorifero a ca. -35°C, 4) in azoto liquido a ca. -195°C. La superficie dei campioni, in funzione del tempo di conservazione alle diverse temperature è stata osservata ad occhio nudo ed il suo aspetto è stato documentato con una macchina fotografica digitale. I campioni conservati alle diverse temperature riportate sopra sono stati scaldati su una piastra elettrica la cui temperatura era controllata da un regolatore Eurotherm. Due termocoppie a contatto con la superficie metallica del campione hanno permesso di regolare la rampa di salita in temperatura e di misurare la temperatura del campione stesso (visualizzata su un display digitale). La superficie dei campioni durante le rampe in salita e discesa di temperatura è stata osservata e documentata come sopra.

- L'interfaccia metallo/ossido dei campioni conservati nelle diverse condizioni descritte in precedenza e successivamente scaldati in stufa a 70°C e 120°C è stata osservata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

RISULTATI SPERIMENTALI

Analisi della struttura cristallografica

La Fig. 1 mostra lo spettro di diffrazione con geometria Bragg-Brentano di un campione non anodizzato (a) e di un campione anodizzato (b). I principali riflessi cristallografici degli spettri a) e b) corrispondono a quelli dell'alluminio fcc (simbolo o). Riflessi di bassa intensità corrispondono a fasi cristalline presenti nella lega di Al. La presenza dei soli picchi dell'alluminio anche nello spettro del campione anodizzato, Fig. 1(b), è dovuta all'utilizzo della geometria Bragg-Brentano, in quanto la profondità di penetrazione dei raggi X è tale da rendere



▲
Fig. 1

Spettri di diffrazione di raggi X con geometria Bragg-Brentano per un campione non anodizzato (a) e per un campione anodizzato (b). I riflessi cristallografici contrassegnati con il simbolo o si riferiscono a quelli dell'alluminio.

XRD pattern (Bragg-Brentano geometry) for a non anodized sample (a) and an anodized sample (b). The symbol o indicates the crystallographic peaks of Al.

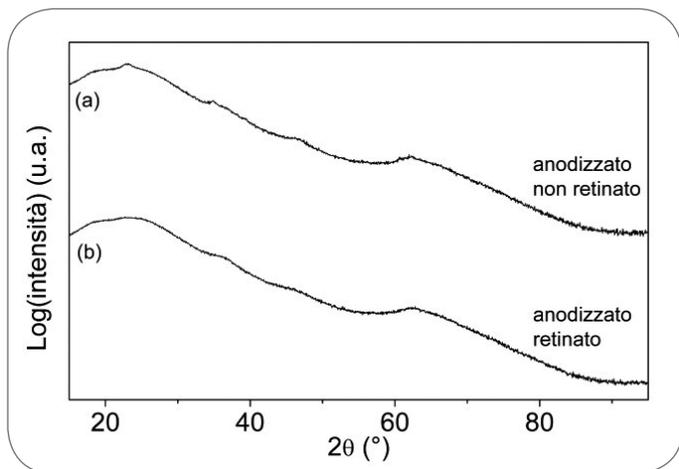


Fig. 2 Spettri di diffrazione di raggi X con geometria a fascio parallelo ($\omega = 2^\circ$) per un campione anodizzato non retinato (a) e un campione anodizzato retinato. XRD pattern (parallel beam geometry, $\omega=2^\circ$) of an anodised surface without cracks (a) and with cracks (b).

trascurabile il contributo dello strato superficiale. Al fine di caratterizzare la struttura dello strato superficiale anodizzato è stata utilizzata la geometria a fascio parallelo con un angolo d'incidenza, ω , pari a 2° . Gli spettri di diffrazione della superficie anodizzata, ottenuti utilizzando la geometria a fascio parallelo, sono riportati in Fig. 2. Sia in assenza che in presenza di retinature sulla superficie anodizzata, non è possibile individuare dei riflessi cristallografici ben definiti, ma solo due ampi aloni che possono essere attribuiti ad una

Spessore ossido (μm)	Carico (g)	Durezza (HV)
36	100	460±42
18	100	430±65
18	25	418±43

Tab. 1 Valori di durezza Vickers di ossidi superficiali con diversi spessori. Vickers hardness for anodised coatings with different thickness.

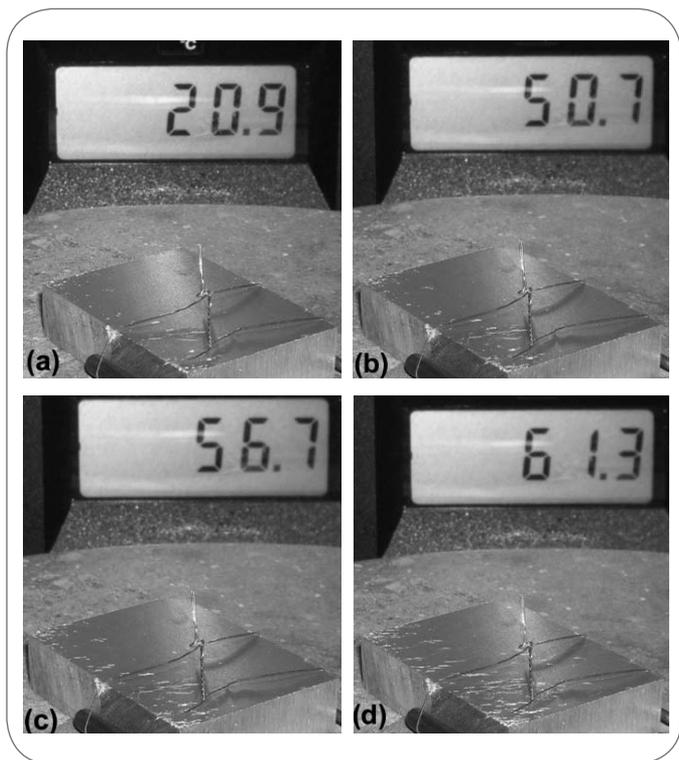


Fig. 3 Evoluzione della superficie anodizzata ($18 \mu\text{m}$) in funzione della temperatura. (a) stato iniziale per un campione conservato a temperatura ambiente; (b) e (c) inizio della formazione delle retinature tra 50.7°C e 56.0°C ; (d) propagazione delle retinature a 61.3°C . Evolution of the anodised surface ($18 \mu\text{m}$ thick) as a function of the temperature. (a) initial state for the as received sample; (b) and (c) appearance of the hairline cracks between 50.7°C and 56.0°C ; (d) propagation of the hairline cracks at 61.3°C .

struttura non cristallina. Ne consegue che la formazione delle retinature non è legata ad un cambiamento della struttura cristallografica dello strato d'ossido superficiale.

Determinazione della durezza superficiale

I risultati delle prove di durezza dello strato superficiale d'ossido, riassunti in Tab. 1, non mostrano una significativa

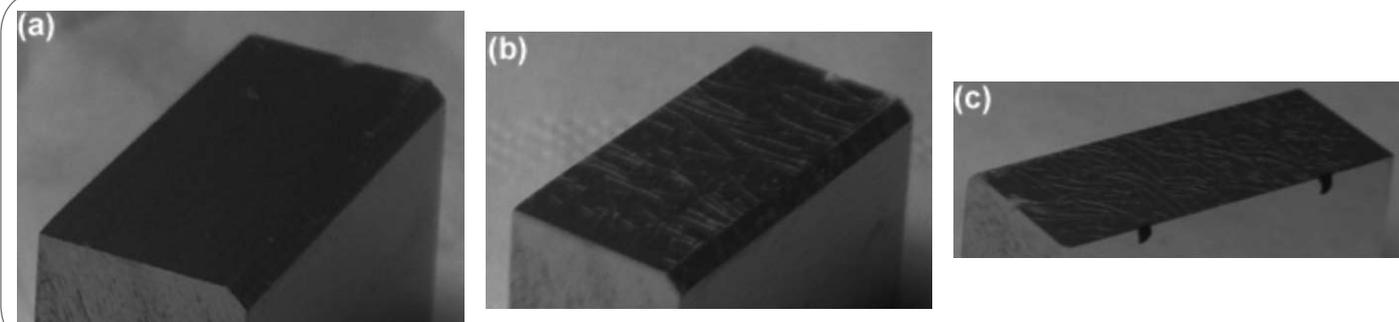


Fig. 4 Superficie campione con spessore anodizzato di $36 \mu\text{m}$: (a) "as-received", (b) e (c) dopo conservazione in vuoto. Surface of a specimen with a $36 \mu\text{m}$ anodised layer: (a) as received; (b) and (c) after storage in vacuum.

dipendenza dallo spessore dello strato anodizzato e sono paragonabili a quelli riportati in letteratura. [9] Inoltre, nel caso dello strato più sottile (18 μm) i valori di durezza non dipendono dal carico utilizzato, il che garantisce che la durezza misurata con 100 g di carico non sia influenzata dal substrato metallico.

Analisi macrografiche e dell'interfaccia ossido/metallo

La Fig. 3 mostra l'evoluzione della superficie di un campione con uno spessore anodizzato di 18 μm durante una salita lineare in temperatura: (a) condizioni "iniziali" (i graffi sono dovuti alla "manipolazione" dei provini) a temperatura ambiente dopo lo "stoccaggio" a temperatura ambiente; (b) superficie del campione prima che si formino le retinature; (c) superficie del campione quando si formano le prime retinature; (d) evoluzione delle retinature. La medesima procedura è stata ripetuta per campioni con diversi spessori anodizzati, conservati in varie condizioni (ambiente, +4°C, -35°C e -195°C) e per ogni campione è stata individuata la temperatura di innesco delle retinature (vedi Tab. 2 e 3, rispettivamente, per gli strati anodizzati di 18 μm e 36 μm).

La Fig. 4(a) mostra la superficie di un campione anodizzato 36 μm non retinato prima di osservare l'interfaccia metallo/ossido mediante SEM. Le immagini SEM in Fig. 5, relative al campione di Fig. 4, mostrano un'in-

N.° provino	Temperatura di "stoccaggio"	Intervallo di temperatura con formazione della prima retinatura
1	Ambiente, ~ 20°C	Ambiente, ~ 20°C
5	Ambiente, ~ 20°C	Ambiente, ~ 20°C
3	3gg in frigo, +4°C	3gg in frigo, +4°C
9	20h30m in freezer, -35°C	20h30m in freezer, -35°C
4	3gg in freezer, -35°C	3gg in freezer, -35°C
6	30m in LN2, -195°C	30m in LN2, -195°C

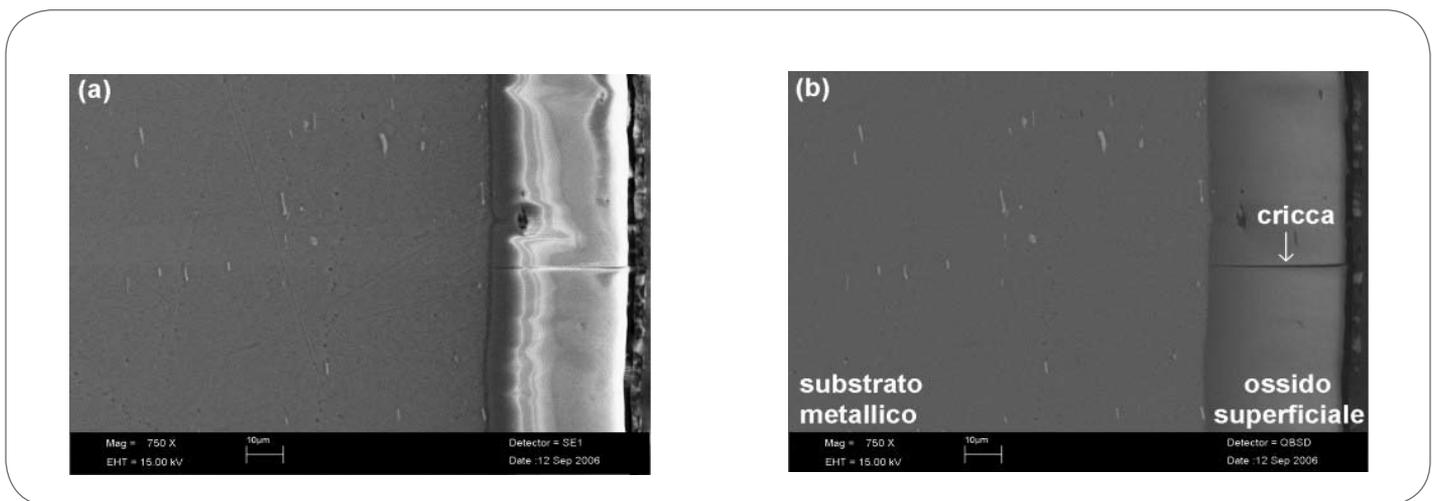
▲
Tab. 2

Temperature di formazione della prima retinatura per campioni, con spessore anodizzato di 18 μm , conservati a diverse temperature.
Oxide layer 18 μm thick; temperature for the formation of the first crack as a function of the thermal history.

N.° provino	Temperatura di "stoccaggio"	Intervallo di temperatura con formazione della prima retinatura
2	Ambiente, ~ 20°C	51.4-54.4°C
8	19h30m in freezer, -35°C	40.1-42.2°C
7	30 m in LN2, -195°C	40.1-43.0°C

▲
Tab. 3

Temperature di formazione della prima retinatura per campioni, con spessore anodizzato di 36 μm , conservati a diverse temperature.
Oxide layer 36 μm thick; temperature for the formation of the first crack as a function of the thermal history.



▲
Fig. 5

Immagini SEM, ottenute con elettroni secondari (a) e retrodiffusi (b), dell'interfaccia metallo/ossido e di una cricca nello strato di ossido in un campione retinato.

SEM images related to an anodised sample with cracks on the surface, showing the "metallic substrate/anodised oxide layer" interface and a crack in the anodised oxide: (a) secondary electron image, (b) backscattered electron image.

Campione	Trattamenti subiti dal campione	N°. retinature (macroscopiche)	N°. cricche (microscopiche)
A: anodiz. 36 μm	"as-received"	0	-
	Camera a vuoto nel SEM	12-14	13
	Immersione in azoto liquido per 15'	0	-
	In stufa a 70°C per 15'	20	23-24
	In stufa a 120°C per 15'	32	36
B: anodiz. 18 μm	"as-received"	0	-
	Immersione in azoto liquido per 15'	0	-
	Camera a vuoto nel SEM	10-11	9
	In stufa a 70°C per 15'	15	15-16
	In stufa a 120°C per 15'	33	33

▲
Tab. 4

Numero delle cricche microscopiche e delle retinature macroscopiche.

Number of microscopic cracks (counted in the oxide cross section) and macroscopic hairline crazing (observed on the anodised surface).

terfaccia metallo/ossido netta ed uno spessore anodizzato costante. Tuttavia le micrografie in Fig. 5 mostrano la presenza di cricche nello strato di ossido perpendicolari all'interfaccia metallo/ossido. L'immagine in Fig. 5(b), ottenuta con gli elettroni retrodiffusi, suggerisce inoltre che lo strato di ossido è chimicamente omogeneo in quanto non mostra alcun contrasto, come atteso nel caso di una lega Al-Mg-Si caratterizzata da strati di ossido trasparenti ed omogenei.

Le Fig. 4(b) e 4(c) mostrano la superficie del campione di Fig. 4(a) all'uscita dalla camera a vuoto del SEM e la cui interfaccia metallo/ossido è mostrata in Fig. 5. Si può notare che la superficie anodizzata mostra una fitta rete di retinature. Il numero di difetti sulla superficie anodizzata che raggiungono lo spigolo della faccia lappata (sezione trasversale) su una lunghezza di 1 cm (segmento centrale contrassegnato dai due segni di pennarello nero in Fig. 4(c)) corrisponde al numero di cricche osservabili al SEM nello strato d'ossido contate nello stesso segmento mostrato in Fig. 4(c). Lo stesso campione è stato successivamente sottoposto a trattamenti termici di circa 15 minuti in stufa a 70°C e 120°C; in entrambi i casi il numero di retinature formatesi sulla superficie anodizzata corrisponde al numero di cricche nello strato di ossido osservabili mediante SEM (vedi Tab. 4). I dati della Tab. 4 sono visualizzati graficamente nella Fig. 6, in cui si può notare che, a parità di trattamento, il numero di cricche, formatesi nell'ossido spesso 36 μm , è superiore a quello osservato nel caso dello strato di ossido spesso 18 μm .

Nel caso in cui i campioni siano conservati a temperature più basse dell'ambiente (+ 4°C, - 35°C e - 195°C) non si osserva alcun cambiamento della superficie.

DISCUSSIONE

Confrontando le Tab. 2 e 3, si nota che, nel caso di uno spessore anodizzato di 18 μm (Tab. 2), non vi è un'evidente influenza della "storia termica" del campione sulla temperatura di formazione delle retinature: infatti, queste si formano sempre in un intervallo compreso tra ca. 50°C e ca.

56°C. Nel caso dei provini con spessore anodizzato di 36 μm (Tab. 3), si nota invece che la temperatura di formazione delle retinature tende a diminuire a ca. 40-42°C quando i campioni sono conservati a -35°C e -195°C.

I risultati mostrano quindi che un'anodizzazione più spessa è meno stabile di una più sottile quando i campioni sono sottoposti a significativi sbalzi di temperatura. Ovvero, quando i campioni con spessore anodizzato maggiore sono raffreddati, la differenza di contrazione/dilatazione tra l'alluminio e lo strato anodizzato induce sollecitazioni maggiori che nel caso dei campioni anodizzati con spessore inferiore.

Nel caso dei campioni con un minore spessore anodizzato, la tensione accumulata nello strato di ossido non sembra essere sufficiente ad innescare una frattura. Di conseguenza la "storia termica" del campione non sembra influenzare la temperatura a cui le retinature si formano.

La formazione delle retinature nel caso in cui i campioni siano conservati in un ambiente privo di umidità (sotto vuoto) conferma i dati di letteratura [12,13] e spiega perché i mandrini anodizzati mostrino il fenomeno della retinatura, ad esempio, quando un getto d'aria secca viene diretto sulla superficie anodizzata. In questo caso è di particolare importanza il desorbimento dell'acqua d'idratazione contenuta nei pori dello strato d'ossido. Il mantenimento della struttura porosa nello strato anodizzato nel caso di campioni fissati a freddo (ovvero l'assenza dello strato intermedio compatto e non poroso tipico della struttura fissata a caldo) permette un rapido desorbimento dell'acqua d'idratazione quando la superficie è esposta ad un'atmosfera secca. Questo avviene molto più lentamente negli ossidi fissati a caldo, dove lo strato intermedio compatto che sostituisce in parte la struttura porosa limita la possibilità di desorbimento delle molecole d'acqua. La reversibilità dei fenomeni di desorbimento e adsorbimento permette di spiegare l'apparizione e la sparizione delle retinature a seconda dell'ambiente (secco ed umido, rispettivamente) con cui la superficie dell'ossido viene in contatto.

La corrispondenza tra il numero di retinature osservate

macroscopicamente e il numero di cricche osservata microscopicamente nel caso del campione conservato sotto vuoto (ambiente secco) indica che il desorbimento dell'acqua provoca un aumento delle sollecitazioni meccaniche nello strato anodizzato, rendendolo maggiormente soggetto alla formazione di cricche, che macroscopicamente si manifestano come retinature.

Inoltre, la Fig. 6 mostra che, a parità di condizioni sperimentali, il numero di cricche nello strato anodizzato e di retinature sulla superficie anodizzata, entrambi visibili su scala macroscopica, è inferiore nello strato anodizzato di 18 μm rispetto al caso dello strato anodizzato con spessore di 36 μm . Questo conferma che uno strato di ossido più sottile è meno sottoposto a tensioni rispetto ad uno strato più spesso.

I risultati riportati in questo lavoro concordano con quelli riportati in letteratura [12], in cui, però, le salite di temperatura sono state realizzate in ambiente umido, secco e in condizioni intermedie: in questo caso si è osservata una progressiva riduzione della temperatura d'innescò delle retinature con la riduzione dell'umidità nell'ambiente in cui i campioni sono stati scaldati. Questo comportamento è stato imputato allo spostamento dell'equilibrio della reazione di scambio dell'acqua tra lo strato anodizzato e l'aria: quando il riscaldamento avviene in ambiente secco, lo strato di ossido tende a perdere una maggiore quantità d'acqua rispetto a quando viene scaldato in ambiente umido, con conseguente destabilizzazione dello strato anodizzato.

CONCLUSIONI

I campioni anodizzati fissati a freddo ed invecchiati artificialmente studiati in questo lavoro mostrano la tendenza a formare retinature nei seguenti casi: 1) quando sono conservati in un ambiente a secco (in particolare sotto vuoto),

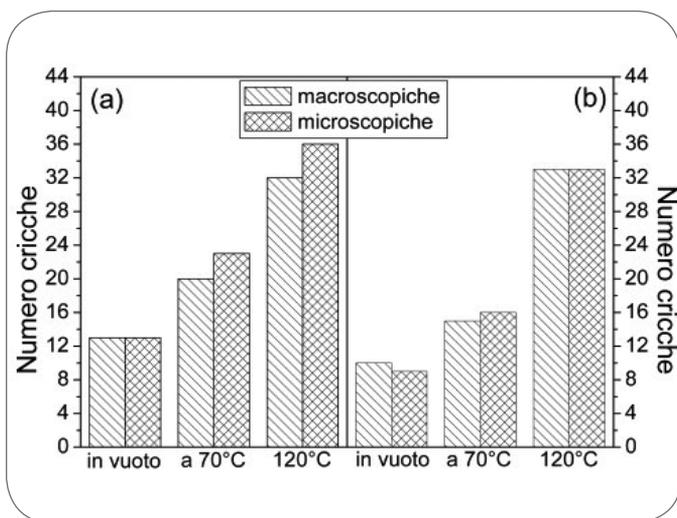


Fig. 6

Numero di cricche, osservate macroscopicamente e microscopicamente, in funzione delle condizioni di conservazione per strati di ossido spessi 36 μm (a) e 18 μm (b).

Cracks number, observed at the macroscopic and microscopic scales, as a function of storing conditions for oxide layers 36 μm thick (a) and 18 μm thick (b).

a causa del desorbimento dell'acqua di idratazione delle varie forme di ossido e idrossido di alluminio; 2) quando vengono scaldati in aria ambiente, a causa sia della grande differenza di coefficiente di dilatazione termica tra substrato metallico e ossido superficiale che della promozione del desorbimento dell'acqua di idratazione a temperature superiori all'ambiente. D'altra parte la conservazione dei campioni anodizzati a temperature inferiori all'ambiente non promuove la formazione diretta di cricche e retinature. Nel caso di strati più spessi, l'ossido tende a retinarsi più facilmente rispetto a strati anodizzati più sottili dopo che i campioni sono stati sottoposti a cicli termici. Tale comportamento è imputabile ad una maggiore difficoltà da parte di uno strato d'ossido più spesso ad assorbire le sollecitazioni dovute alla dilatazione termica e al desorbimento dell'acqua di idratazione.

È comunemente riconosciuto [5] che il fissaggio a freddo determina strutture d'ossido diverse rispetto al fissaggio a caldo, specialmente nel caso dell'anodizzazione dura a spessore, in quanto viene mantenuta la struttura porosa dello strato anodizzato che permette il desorbimento dell'acqua di idratazione. Una buona sigillatura a caldo, che sia in grado di superare i test d'accettazione industriale, e che richiede un tempo d'immersione in acqua bollente non inferiore a 2 minuti per ogni μm di spessore dell'ossido, determina invece la crescita di uno strato intermedio d'ossido compatto non poroso.

Infine, per tutti i tipi di fissaggio, un invecchiamento naturale in ambiente umido risulta benefico per una migliore stabilizzazione dello strato di ossido. In linea di principio, tempi d'invecchiamento molto lunghi dovrebbero permettere ai campioni fissati a freddo di raggiungere le proprietà dei campioni fissati a caldo. Ricette empiriche prevedono di lasciar "riposare", possibilmente in un ambiente umido, i pezzi anodizzati e fissati (specialmente a freddo) per almeno 24 ore prima di sottoporli a stress meccanici e/o termici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Conserva, F. Bonollo e G. Donzelli in "Alluminio - Manuale degli impieghi", II edizione, Edimet, dicembre 2004.
- [2] F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum", J. Electrochem. Soc. 100 (1953) 411.
- [3] V. López, E. Otero, A. Bautista and J.A. González, "Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths", Surf. Coat. Technol. 124 (2000) 76.
- [4] A. Dito, "Cold sealing of anodized aluminum with nickel salt-solutions", Plat. Surf. Finish. 72 (1985) 72.
- [5] L. Hao and B.R. Cheng, "Sealing processes of anodic coatings—past, present, and future", Metal Finish. 98 (2000) 8.
- [6] K. Wefers, "Mechanism of sealing of anodic oxide coatings on Al. Pt. 1. Reasons for re-investigation, literature, experimental and results", Aluminium 49 (1973) 553; K. Wefers, "The Mechanism of Sealing of Anodic Oxide Coatings on Aluminum (II)", Aluminium 49 (1973) 622.
- [7] V. López, M.J. Bartolomé, E. Escudero, E. Otero and J.A. González, "Comparison by SEM, TEM and EIS of hydrothermally sealed and cold aluminum anodic oxides", J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B75.
- [8] J.A. González, S. Feliu jr., A. Bautista, E. Otero and S. Fe-

liu, "Changes in cold sealed aluminum oxide films during ageing", J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 845.
[9] J.A. González, V. López, E. Otero, A. Bautista, R. Lizarbe, C. Barba and J.L. Baldonado, "Overaging of sealed and unsealed aluminium oxide films", Corros. Sci. 39 (1997) 1109.
[10] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1967, p. 162.

[11] http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html
[12] R.S. Alwitt and R.C. McClung, "Cracking of anodized coatings on aluminum", Plat. Surf. Finish. 80 (1993) 48.
[13] R.S. Alwitt, J. Xu and R.C. McClung, "Stresses in sulfuric acid anodized coatings on aluminum", J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1241.

ABSTRACT

FORMATION OF HAIRLINE CRAZING IN AN ANODISED ALUMINIUM ALLOY 6061

Keywords: Aluminium and alloys, coatings

Anodisation is a widely used process for improving surface properties (such as aesthetic appearance, hardness, resistance to wear and corrosion) of aluminium alloys. Since the anodised oxide layer is initially porous and therefore liable to deterioration, a sealing process is needed in order to fill and close the pores with hydroxyl groups and adsorbed water.

Being the dilatation coefficient of the aluminium oxide four times lower than the one of the aluminium, formation of cracks in the oxide layer can occur when the material is annealed. The tendency of the oxide to form cracks strongly depends

on the hydration degree of the pores: hydrated oxides are characterised by a jelly structure that is able to absorb the stress induced by the difference between the dilatation coefficient of the oxide and the metal. On the other hand, dehydrated oxides are more rigid and tend more easily to craze.

In this work we examine the role of different parameters (such as the sealing type, the oxide thickness, the ageing temperature and atmosphere) on the tendency of the oxide layer to form cracks that are visible on the surface as hairline crazing (Tab. 4 and Fig. 6). The structure of the oxide layer was characterised by X-ray diffraction with parallel beam geometry (Fig. 2) and the hardness was evaluated by means of indentation measurements (Tab. 1). The influence of the storing temperature on the crack formation was studied by means of controlled thermal treatments (Fig. 3, Tab. 2 and Tab. 3). The effect of the ageing in dry conditions was simulated by storing the samples in vacuum (Fig. 4 and Fig. 5).