

Corrosione e protezione del composito Al 6061 T6/Al₂O₃p in ambiente marino

P. Traverso, V. Romairone, M. Fassin

I compositi a base di alluminio sono materiali tecnologicamente avanzati con elevate proprietà fisico meccaniche e sono considerati un'alternativa alle sue leghe tradizionali per l'utilizzo in campo marino.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare l'influenza di alcuni parametri caratteristici del composito Al 6061 T6/Al₂O₃p sul comportamento alla corrosione marina e testare il potere protettivo e antifouling di alcuni rivestimenti organici di nuova generazione, per un impiego in campo navale.

I dati ottenuti per il materiale non protetto dai diversi tests, in accordo fra loro, hanno evidenziato un attacco corrosivo inferiore quando il contenuto di particelle di allumina aumenta e quando il composito è ottenuto mediante processo di estrusione. In prossimità della fase rinforzante, inoltre, non sono stati evidenziati inneschi di corrosione localizzata, altrimenti presenti nella matrice.

Le prove effettuate con coatings a bassa energia di superficie hanno mostrato un marcato effetto anticorrosivo e antivegetativo, in particolare per i rivestimenti siliconici, in grado di incrementare e mantenere le performances del substrato.

Parole chiave: corrosione, materiali compositi, rivestimenti, ecologia, caratterizzazione materiali

INTRODUZIONE

Nella vasta categoria dei materiali compositi a matrice metallica (MMCs) quelli a base di alluminio e rinforzati con particelle non metalliche rivestono un ruolo di particolare rilievo a causa:

- della significativa quantità prodotta;
- del grande numero di possibili applicazioni;
- della "facilità" di attuazione del processo produttivo;
- del favorevole rapporto fra le caratteristiche tecnologiche e il prezzo;
- della possibilità di effettuare lavorazioni meccaniche secondarie in maniera non dissimile alle leghe di alluminio.

Questi materiali sono costituiti da un sistema eterogeneo, nel quale la fase non metallica è dispersa in una lega a base di alluminio. Essi, in linea teorica, possono essere modulati a seconda dell'applicazione, variando qualitativamente e quantitativamente i parametri relativi alle diverse componenti (1,2). Tale caratteristica li rende particolarmente adatti per usi specialistici, ad esempio in contesti aeronautici o automobilistici. Di recente sono stati anche proposti come materiali strutturali per l'utilizzo in ambiente marino, in alternativa alle leghe di alluminio convenzionali.

La microstruttura, più eterogenea delle leghe massive, può però portare a rapido degrado nel caso di ambienti fortemente aggressivi (3,4).

Affinché i materiali compositi vengano utilizzati in modo affidabile è quindi necessario valutare attentamente l'aspetto corrosionistico, analizzando dettagliatamente sia il materiale, sia l'interazione con l'ambiente in cui verrà utilizzato (5-11). In particolare, l'attacco localizzato a cui sono suscettibili in soluzioni contenenti cloruri può essere ridotto mediante l'applicazione di rivestimenti protettivi o opportuni agenti inibitori (12-14).

Per un utilizzo di tipo navale un rivestimento ha solitamente il duplice compito di ridurre l'intensità dell'attacco corrosivo

e contemporaneamente evitare l'adesione di micro e macro organismi marini (fouling).

I coatings di nuova generazione da noi testati sono detti "a bassa energia di superficie", o anche "non-stick" e "fouling release" e sono in grado di esplicitare il loro effetto antifouling grazie a fenomeni fisici risultando perciò totalmente eco-compatibili (15-17). Essi sono in genere caratterizzati da una bassa energia di superficie, un limitato modulo elastico, una buona adesione, un elevato potere protettivo e sono esenti da biocidi (ad esempio da composti organostannici). In questo contesto le nuove direttive internazionali in ambito "IMO" (International Maritime Organization), che bandiscono l'utilizzo di prodotti contenenti organostannici, hanno incrementato l'interesse per questo tipo di rivestimenti che, sicuramente dal punto di vista ecologico, potrebbero essere i successori ideali dei prodotti tradizionali ad effetto chimico (18). Lo scopo di questo lavoro è stato:

1. lo studio dell'influenza di alcuni parametri (contenuto di fase rinforzante e tipologia del processo produttivo) caratteristici del materiale composito Al 6061 T6/Al₂O₃p sul comportamento alla corrosione marina, in modo da poterne valutare l'applicabilità e l'affidabilità in forma non protetta;
2. la valutazione del potere protettivo e antifouling di due rivestimenti organici a bassa energia di superficie, uno siliconico e l'altro perfluorurato, ipotizzandone un utilizzo in campo nautico.

MATERIALI STUDIATI E METODI SPERIMENTALI

Nella prima parte di questo lavoro è stato testato il comportamento alla corrosione in acqua di mare di quattro differenti tipi di materiale composito, avente come matrice una lega di alluminio 6061 T6 e come rinforzante particelle di allumina, denominati come:

- A – composito con un contenuto del 10% (v/v) di particelle di Al₂O₃, ottenuto da un processo con fase finale di colatura;
- B – composito con un contenuto del 10% (v/v) di particelle di Al₂O₃, ottenuto da un processo con fase finale di estrusione;

P. Traverso, V. Romairone, M. Fassin
C.N.R.-I.S.MAR. – Sezione Tecnologie Marine (Genova)

Memoria pervenuta il 10 febbraio 2006

- C – composito con un contenuto del 20% (v/v) di particelle di Al₂O₃, ottenuto da un processo con fase finale di colatura;
- D – composito con un contenuto del 20% (v/v) di particelle di Al₂O₃, ottenuto da un processo con fase finale di estrusione.

La composizione nominale (in peso) della lega di alluminio era la seguente:

Mg %	Fe %	Si %	Cu %	Zn %	Mn %	Cr %	Ti %	Al %
0.95	0.78	0.50	0.35	0.25	0.15	0.15	0.15	Rim.

I campioni utilizzati erano costituiti da dischi del diametro di 15 mm e dello spessore di circa 1.5 mm. I provini venivano lucidati con carte abrasive fino al grado 800; in particolare quelli utilizzati per l'analisi della microstruttura sono stati inglobati in resina acrilica, sottoposti a un ciclo standard di lucidatura della superficie con sospensioni diamantate fino a granulometria di 1 µm. Successivamente tutti i campioni sono stati sgrassati con metanolo, risciacquati con acqua deionizzata e infine asciugati con aria.

Gli esperimenti sono stati condotti in laboratorio a 25°C in acqua di mare naturale (salinità 3.5%, pH = 8.2, D.O. = 6.5 ppm), a pressione atmosferica e condizioni fluidodinamiche statiche.

Le prove sperimentali si sono articolate in prove elettrochimiche e di libera corrosione, dopo diversi tempi di immersione dei provini nella soluzione corrosiva.

I tests elettrochimici sono consistiti in polarizzazioni potenziodinamiche (anodiche e catodiche con una velocità di scansione di 250 mV/h) in corrente continua, mediante le quali sono state determinate la velocità di corrosione media (dopo 2 ore di esposizione) e la suscettibilità alla corrosione localizzata (dopo 2 ore, 5 e 15 giorni di esposizione).

Quest'ultimo parametro è stato misurato polarizzando anodicamente il campione, fino ad ottenere un brusco aumento della corrente anodica, corrispondente al potenziale a cui avviene la rottura del film di protezione superficiale e indicato come E_p. Al di sopra di esso ci troviamo in una zona di pitting, dove avviene la nucleazione dei siti di corrosione puntiforme. La differenza tra E_p ed E_{fc} (potenziale di libera corrosione) è generalmente definita come intervallo di passività R_{pit}; in questo range non avviene la nucleazione dei siti di innesco e quindi il campione risulta totalmente esente da fenomeni di attacco corrosivo localizzato. Subito dopo aver raggiunto il valore di E_p, il potenziale del campione viene abbassato gradualmente fino a che la curva (E, i) di ritorno non incrocia la corrispondente curva di andata. Il valore del potenziale all'intercetta tra le due curve è stato definito come potenziale di protezione dal pitting E_{pp} e la differenza tra questo valore ed il potenziale di equilibrio è stata definita come intervallo di passività perfetta PP_d, nel quale il materiale è immune da corrosione localizzata ed i siti di attacco eventualmente preesistenti vengono disattivati dalla deposizione dei prodotti di corrosione che si formano sulla superficie metallica, proteggendola da ulteriore dissoluzione.

Le prove di libera corrosione sono state condotte per un periodo di tempo variabile tra 5 e 60 giorni. Attraverso questo tipo di test è stata misurata la perdita di peso dei campioni, sommando la quantità di alluminio presente in soluzione sotto forma di prodotti di corrosione solubili con quella presente nei prodotti di corrosione aderenti alla matrice metallica, opportunamente disciolti con una metodologia che consente di mantenere inalterato il substrato (19). La determinazione quantitativa dell'alluminio è stata effettuata mediante spettrofotometria per assorbimento atomico.

I prodotti di corrosione sono stati caratterizzati mediante spettrofotometria fotoelettronica a raggi X (XPS). Le analisi

XPS sono state compiute utilizzando come sorgente di eccitazione la radiazione Kα del Mg (E=1253.6 eV) e gli spettri sono stati ottenuti ad un vuoto migliore di 10⁻⁷ mbar, con un angolo di rilevamento normale alla superficie. Il picco del C1s (Binding energy, B.E. = 284.8 eV) ha costituito lo standard interno, sempre presente perché dovuto a contaminazione superficiale e utilizzato per valutare e compensare gli effetti di caricamento dei campioni.

Informazioni relative alla morfologia, il tipo e l'entità dell'attacco corrosivo sono state ottenute con l'ausilio di un microscopio metallografico (OM), accessorato con un sistema di analisi di immagine e un microscopio a forza atomica (AFM), lavorando in modalità "contact" con una sonda in Si₃N₄ su un'area di 70x70 µm.

Nella seconda parte del lavoro è stata focalizzata l'attenzione sui rivestimenti a bassa energia di superficie (siliconici e perfluorurati) applicati su campioni di materiale composito A, aventi le seguenti caratteristiche chimico-fisiche:

	Spessore rivestimento (µm)	Rugosità rivestimento Ra (µm)	Durezza rivestimento (Brinell)
Rivestimento perfluorurato	145	0,9	62
Rivestimento siliconico	200	0,3	<10
Lega Al 6061 T6/Al ₂ O ₃ P	-	4,0	54

Tabella 1 – Caratteristiche chimico-fisiche dei rivestimenti testati.

Table 1 – Chemical-physical characteristics of tested coatings.

Si sono effettuate misure elettrochimiche di impedenza di elettrodo in laboratorio e prove mediante spettrofotometria IR e microscopia ottica, prima e dopo esposizione diretta in campo, presso il pontile galleggiante situato in prossimità della Stazione Marina dell'I.S.MAR.-Sezione di Genova.

Sono state compiute inoltre misure di angolo di contatto sui due rivestimenti e sulla lega tal quale, mediante un apposito sistema misuratore di angolo di contatto.

Dall'analisi globale dei dati ottenuti, sono stati valutati il potere protettivo, il degrado e le proprietà antifouling di questi coatings di recente formulazione.

Nella misura d'impedenza d'elettrodo si sovrappone al valore del potenziale di lavoro un segnale sinusoidale di piccola ampiezza e di frequenza variabile per decenni da 10 kHz a 10 mHz. Per ciascuna frequenza si determinano le componenti in fase e sfasata di 90° rispetto alla tensione sinusoidale. Le due componenti, quella in fase, corrispondente alla parte reale resistiva Z', e quella in quadratura, ovvero la componente immaginaria capacitiva Z'', vengono rappresentate nel diagramma polare di Nyquist, frequentemente utilizzato in quanto rivela a prima vista il tipo di processo che si verifica. Spesso viene considerato anche il formalismo grafico di Bode, in cui il modulo dell'impedenza (come log |Z|) e l'angolo di fase (come Φ, theta) vengono plottati in funzione della frequenza (come log ω); ciò risulta particolarmente utile quando abbiamo a che fare con processi aventi variazioni della scala di impedenza molto elevate.

Il vettore impedenza risulta la componente di due vettori (parte reale Z' e parte immaginaria Z'') il cui modulo è descritto dalla relazione:

$$|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2}$$

Tale modulo può essere, almeno in prima approssimazione, considerato rappresentativo della resistenza alla corrosione

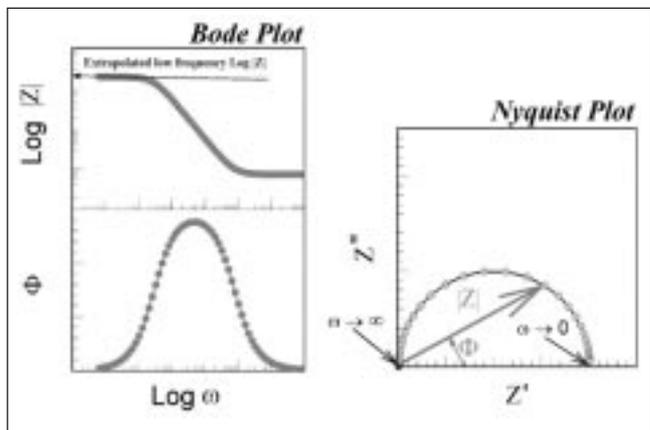


Fig. 1 – Rappresentazione grafica di una misura d'impedenza secondo i diagrammi di Bode e di Nyquist.

Fig. 1 – Graphic representation of an impedance measurements according to Bode's and Nyquist's diagrams.

nel formalismo grafico di Nyquist. Utilizzando la rappresentazione grafica di Bode nel quale $\log |Z|$ è riportato in funzione della frequenza ($\log \omega$), possiamo considerare il valore asintotico massimo di $|Z|$ raggiunto per i bassi valori della frequenza, come indice del potere protettivo di un rivestimento (vedi figura 1).

Per quanto riguarda la determinazione dell'angolo di contatto, essa ci fornisce informazioni sull'energia libera di superficie del coating, una delle principali caratteristiche del film protettivo non tossico.

Secondo Duprè (20):

$$F_{ls} = V_{gs} + V_{gl} - V_{ls}$$

dove:

F_{ls} = forza necessaria per il distacco

V_{gs} = energia libera di superficie

V_{gl} = tensione di superficie del liquido

V_{ls} = tensione interfacciale liquido/solido

La forza richiesta per separare un liquido da un solido è quindi uguale alla somma dell'energia libera di superficie e della tensione di superficie del liquido, meno la tensione interfacciale solido/liquido.

Pertanto minore è il valore dell'energia libera di superficie del rivestimento polimerico e minore è la forza per staccare il liquido dal solido e conseguentemente migliori saranno le proprietà antifouling (minor numero di organismi marini adesi e, quelli adesi, più facilmente staccabili).

L'energia libera di superficie è comunemente evidenziata e calcolata mediante la goccia, di uno o più liquidi a caratteristiche note, dispensata sul film da esaminare. In questo sistema, formato dall'interfaccia di tre fasi: liquido/solido, liquido/gassoso, solido/gassoso, viene misurato l'angolo di contatto " θ " delimitato dalle interfacce liquido/solido, liquido/gassoso (21) (vedi figura 2).

L'equilibrio del sistema è dato dalla formula (22):

$$V_{gs} - V_{sl} = V_{gl} \cos \theta .$$

L'ampiezza dell'angolo di contatto θ è perciò strettamente correlata all'energia libera di superficie, ovvero tanto maggiore sarà l'angolo di contatto, e in linea generale, tanto più bassa risulterà l'energia libera di superficie.

Sperimentalmente, il liquido in esame viene dosato tramite una siringa micrometrica comandata da un motorino che preme o tira il suo stantuffo. Il motorino è tarato in modo

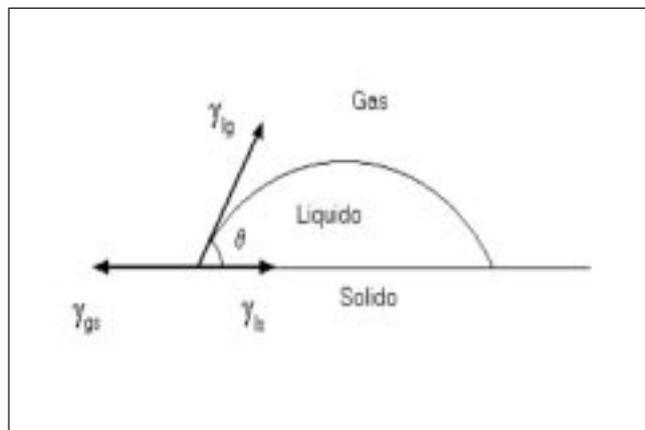


Fig. 2 – Modello fisico relativo a una goccia di liquido su un substrato solido.

Fig. 2 – Physical model relating to a liquid drop on a solid surface.

che si possono dosare quantità di liquido con precisione inferiore al centesimo di μl (nel nostro caso $2 \mu\text{l}$ di acqua deionizzata), a seconda della siringa che vi si monta. Si aziona tramite un controllo manuale o tramite interfaccia remota. Un'interfaccia direttamente dal computer pilota le quantità di liquido da dosare.

Il motorino è tenuto tramite un'asta e la siringa viene posizionata sopra un traslatore micrometrico su cui si posa il campione da analizzare. Questo permette traslazioni nelle tre direzioni spaziali. A un lato del traslatore è fissato il diffusore di luce che illumina il piano d'appoggio del traslatore. La luce viene prodotta da un diffusore a LED che garantisce una migliore stabilità nell'intensità e potenza diffusa. Di fronte al diffusore è montata una telecamera; tramite questa si riprende l'evolversi nella forma della goccia quando si inietta o si aspira liquido e permette di acquisire immagini. Le immagini acquisite, riportate sul computer, vengono analizzate da un programma che, fittando la forma della goccia, fornirà automaticamente il valore dell'angolo di contatto.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La tabella 2 mostra i principali parametri ottenuti dai tests elettrochimici sui campioni dopo 2 ore di esposizione in acqua di mare.

Materiale composito	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E_{corr} (mV)	R_p ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)
A	0.053	-763	120
B	0.041	-780	164
C	0.033	-880	217
D	0.032	-834	228

Elettrodo di riferimento: SCE.

Tabella 2 – Parametri elettrochimici ottenuti dalle curve di polarizzazione potenziodinamiche sui campioni di materiale composito dopo 2 ore di esposizione in acqua di mare.

Table 2 – Electrochemical parameters obtained by potentiodynamic polarization curves on composite samples after 2 hours of exposition in seawater.

In particolare, possiamo osservare che i valori della densità di corrente di corrosione (i_{corr}) e della resistenza di polarizzazione (R_p) rivelano un più basso attacco corrosivo (e simile in intensità) sui campioni contenenti un più alto contenuto di fase rinforzante (C e D).

La tabella 3 illustra gli intervalli di passività e di passività perfetta per i diversi tipi di materiale composito ottenuti per tempi di immersione di 2 ore, 5 e 15 giorni.

Materiale composito	Tempo di esposizione	R_{pit} (mV) ($E_p - E_{fc}$)	E_{pp} (mV) ($E_{pp} - E_{fc}$)
A	2h	75	35
	5gg	100	-25
	15gg	115	0
B	2h	105	43
	5gg	132	70
	15gg	172	39
C	2h	128	90
	5gg	186	111
	15gg	207	100
D	2h	131	88
	5gg	200	117
	15gg	223	104

Elettrodo di riferimento: SCE.

Tabella 3 – Intervallo di passività (R_{pit}) e di passività perfetta (E_{pp}) per i campioni di materiale composito in funzione del tempo di esposizione in acqua di mare.

Table 3 – Passivity range (R_{pit}) and perfect passivity (E_{pp}) for composite samples versus exposition time in seawater.

Dalla tabella 3 è possibile osservare che in acqua di mare, dove sono ovviamente presenti ioni cloruro, tutti i compositi esaminati sono suscettibili di corrosione localizzata; in particolare:

- il composito A ha un significativo dominio di passività, ma l'intervallo di passività perfetta è molto ristretto;
- i compositi B, C e D rivelano un notevole e crescente range di passività (che raggiunge il valore di 223 mV per il composito D), unitamente a un ampio dominio di passività perfetta.

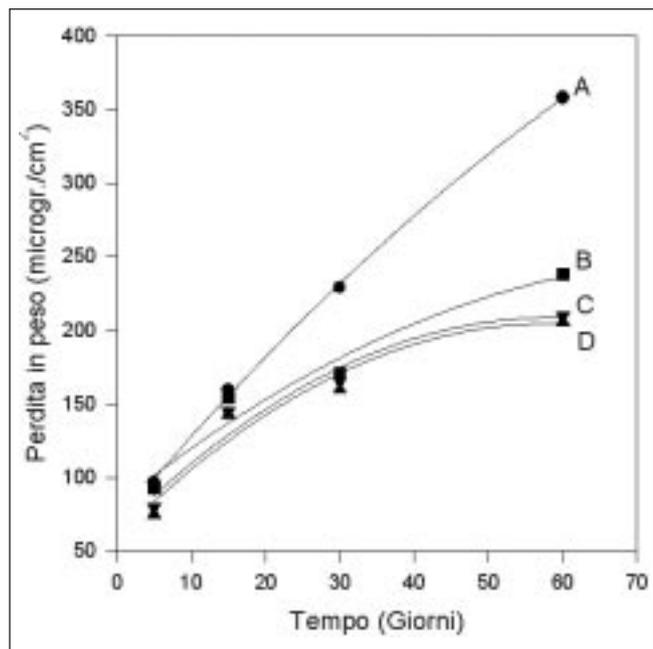


Fig. 3 – Grafico della perdita in peso in libera corrosione, espresso come Al ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$), ottenuto per i diversi campioni di materiale composito dopo 5, 15, 30 e 60 giorni di esposizione in acqua di mare.

Fig. 3 – Graph of free corrosion weight loss, expressed as Al ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$), obtained for several specimens of composite material after 5, 15, 30, and 60 days of exposition in sea water.

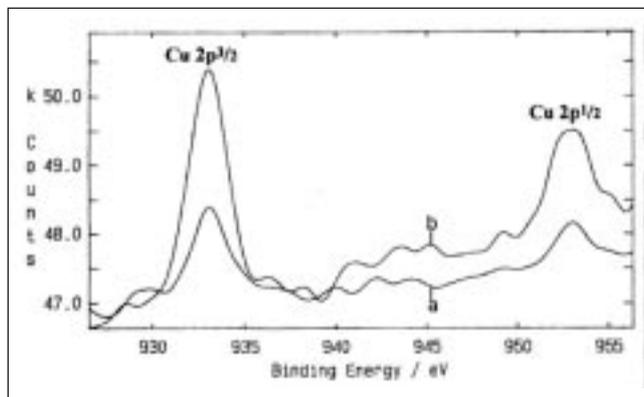


Fig. 4 – Spettro XPS nella regione del rame, ottenuto su un composito A prima (a) e dopo (b) 15 giorni di esposizione in acqua di mare.

Fig. 4 – XPS spectrum in Cu area, obtained on A composite before (a) and after (b) 15 days of exposition in sea water.

In accordo con i dati elettrochimici, il grafico della perdita di peso (figura 3) indica che i compositi C e D sono soggetti a un limitato, e comparabile, attacco corrosivo, mentre fra i campioni A e B è presente una marcata differenza.

L'esame al microscopio ottico rivela che i campioni contenenti il 20% di fase rinforzante presentano un numero minore di aree di corrosione localizzata. Su di esse inoltre l'attacco risulta essere di entità minore. Probabilmente un maggior numero di particelle di allumina disperse nella matrice crea una barriera fisica che ostacola la propagazione della corrosione localizzata. Questa forma di attacco non ha inizio all'interfaccia fra la matrice e le particelle bensì nella matrice stessa. Ciò può essere correlato con una microstruttura non omogenea della lega di alluminio, ad esempio per la presenza di fasi Al-Cu in quanto il rame è un elemento di aggiunta nella lega Al 6061 T6 (23).

Le analisi XPS mostrano che la composizione dello strato superficiale è costituita principalmente da ossidi, ossicloruri e cloruri di alluminio. Nel dettaglio, un maggiore contenuto in Cu è stato rilevato sui campioni sottoposti a corrosione rispetto a quelli non esposti in acqua di mare. La differenza più alta è stata riscontrata per il campione A, come visibile in figura 4. Questo fatto potrebbe confermare la presenza di composti intermetallici Al-Cu che possono agire come catodo, inasprendo il fenomeno corrosivo nella matrice per effetti di tipo galvanico.

I compositi ottenuti per colatura (in particolare il tipo A), os-

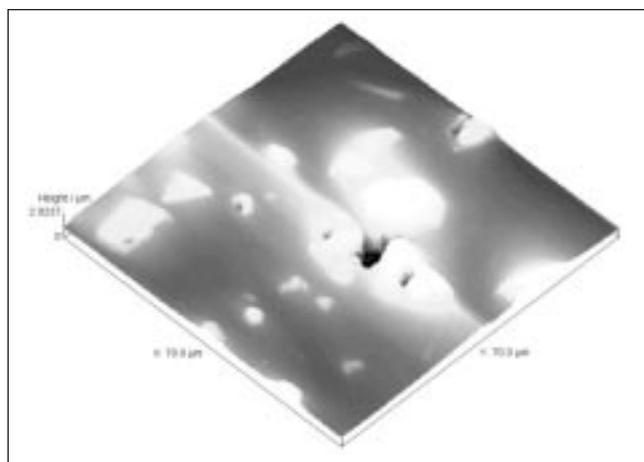


Fig. 5 – Immagine AFM 3D di un composito di tipo A non sottoposto a corrosione.

Fig. 5 – AFM 3D image of A type composite not submitted to corrosion.

Tabella 4 – Risultati delle misure d'impedenza d'elettrodo; valore del modulo di impedenza ($|Z|$) per diversi tempi di esposizione, per il composito A e per due diversi tipi di rivestimenti.

Tempo di esposizione	$ Z $ (Ω cm ²) Composito A	$ Z $ (Ω cm ²) Rivestimento Perfluorurato	$ Z $ (Ω cm ²) Rivestimento Siliconico
4h	1,1 E4	5,6 E9	6,3 E10
1gg	1,9 E4	4,7 E9	6,3 E10
3gg	2,0 E4	3,2 E9	1,2 E11
6gg	3,0 E4	3,2 E9	1,2 E11

Table 4 – Electrode impedance spectrometry measurements results; value of the impedance module ($|Z|$) for various exposition times, for A composite and for two different kind of coatings.

MATERIALE	Angolo di contatto (°)
Rivestimento siliconico	112,0
Rivestimento perfluorurato	115,5
Lega Al 6061 T6/Al ₂ O ₃ p	92,5

Tabella 5 – Valori di angolo di contatto ottenuti sui due rivestimenti e sul substrato con acqua deionizzata.

Table 5 – Contact angle values obtained on coatings and on substrate with deionized water.

Fig. 6 – Spettri infrarossi effettuati su materiale composito protetto da un rivestimento siliconico prima e dopo 1 mese di esposizione in mare.

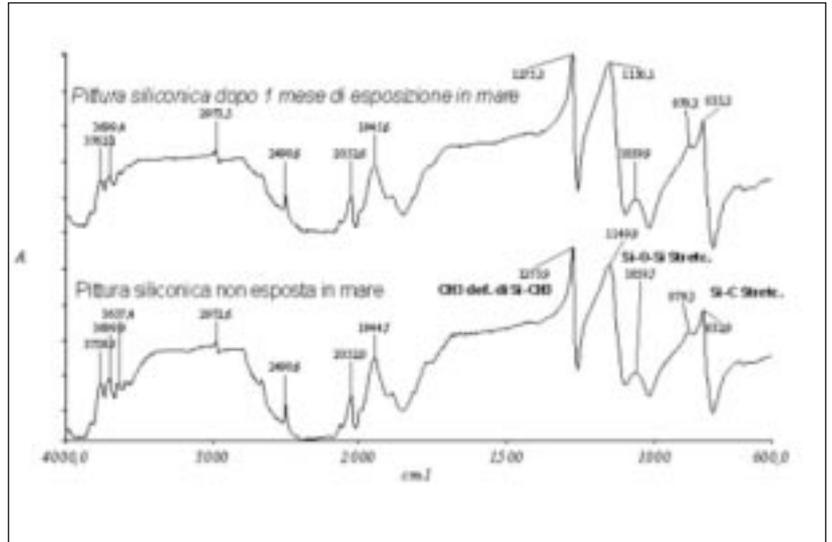


Fig. 6 – Infrared spectra made on composite material protected by a silicone coating, before and after 1 month of sea exposition.

Fig. 7 – Provino in materiale composito tal quale (-a) e dopo applicazione di un rivestimento perfluorurato (-b) e di uno siliconico (-c); prima e dopo immersione di 1 mese in acqua di mare naturale.

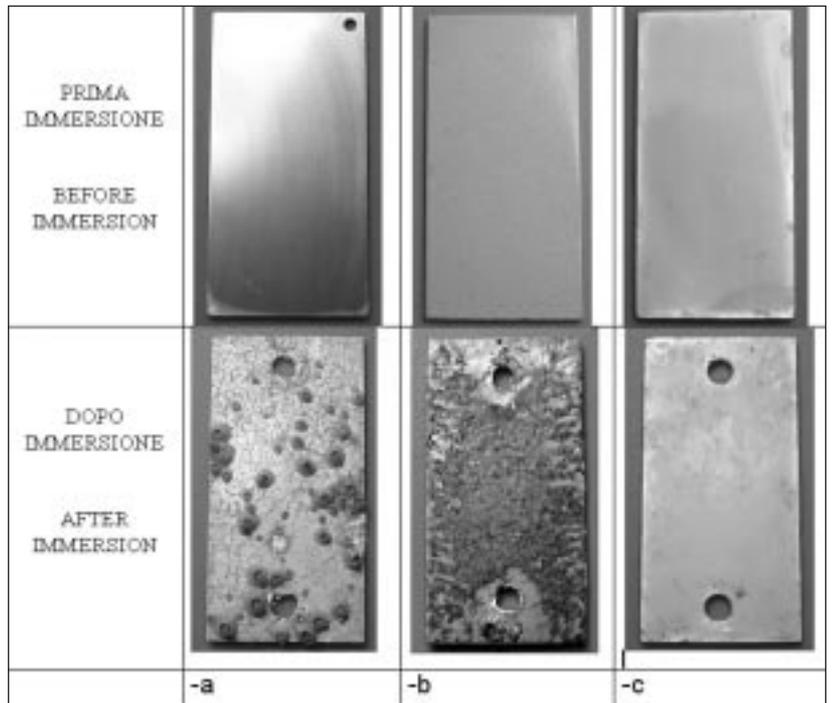


Fig. 7 – Composite material samples without coating (-a) and after application of perfluorurate coating (-b) and of silicone coating (-c); before and after one month of immersion in seawater.

servati mediante microscopia ottica, evidenziano un gran numero di porosità, macro e micro cavità e una distribuzione poco omogenea della fase rinforzante. Spesso sono visibili agglomerati di particelle che hanno la tendenza a raggrupparsi le une alle altre. Al contrario, i campioni ottenuti mediante processo di estrusione mostrano un'omogenea distribuzione del rinforzo (senza una significativa presenza di agglomerati) e assenza di porosità e di macro e micro difetti. In particolare, nella figura 5 è possibile vedere un difetto fisico su un composito di tipo A non sottoposto a corrosione, evidenziato mediante microscopio a forza atomica. Questa micro cavità può agire come sito di innesco per fenomeni di

corrosione localizzata.

In tabella 4 compaiono i risultati delle misure d'impedenza d'elettrodo, effettuate sul composito A tal quale e rivestito dai due tipi di coating a bassa energia di superficie esaminati. Come si può facilmente osservare, benché entrambi i rivestimenti rivelino un alto potere protettivo nei confronti del substrato il valore del modulo di Z è di un ordine di grandezza maggiore per il rivestimento siliconico dopo un giorno di immersione e aumenta a due ordini di grandezza dopo 3 giorni di immersione rispetto al rivestimento perfluorurato. Tale proprietà si mantiene praticamente inalterata anche per lunghi tempi di immersione, come hanno rivelato le osser-

vazioni al microscopio ottico e le analisi mediante spettrofotometria infrarossa. In particolare, esaminando gli spettri non si notano significative variazioni dei picchi correlabili alla composizione chimica superficiale al crescere del tempo di esposizione (figura 6).

Questo comportamento è indice di una elevata inerzia chimica del rivestimento, che non mostra né un degrado temporale significativo, né un insediamento di organismi marini.

Il diverso insediamento del fouling è già macroscopicamente visibile dopo 1 mese di immersione (figura 7); sul campione non protetto è riscontrabile una cospicua presenza di insediamento di balani, serpulidi e di alghe (figura 7-a); tale fouling risulta presente in forma minore sul campione rivestito dal coating perfluorurato (figura 7-b), e praticamente assente, sul rivestimento siliconico (figura 7-c).

In tabella 5 sono riportati i valori degli angoli di contatto misurati per gocce d'acqua sui diversi provini. Tenendo presente la correlazione esistente tra l'angolo di contatto e l'energia di superficie di un materiale (ad angolo di contatto maggiore corrisponde una minore energia superficiale), ci si attendeva un buon comportamento antifouling da parte di entrambi i rivestimenti, ma leggermente migliore da parte di quello perfluorurato.

La comparazione di tali dati con l'esame visivo dei provini, immersi per un mese in acqua di mare e mostrati in figura 7, risulta discordante con le suddette considerazioni. Le foto evidenziano infatti un più alto livello di inibizione all'insediamento del fouling per il rivestimento siliconico rispetto a quello perfluorurato. Questo può essere spiegato dal fatto che il potere antifouling di un rivestimento dipende non solo dal valore dell'energia libera di superficie, ma anche da altri parametri, quali per esempio lo spessore del film, la rugosità e il modulo elastico, come evidenziato anche da Brady (24). In questo contesto, infatti, il coating siliconico mostra globalmente caratteristiche chimico-fisiche migliori, che portano ad un miglior comportamento antifouling, di quello perfluorurato.

CONCLUSIONI

- 1) I dati elettrochimici relativi a tutti i materiali compositi testati evidenziano come l'intervallo di passività sia più alto per i compositi del tipo A, rispetto alla matrice costituita dalla lega di alluminio 6061 T6, del valore dell'ordine dei 50 mV (25). In accordo con questo andamento, la perdita di peso della lega è circa maggiore del 10% del composito di tipo A. Noi possiamo affermare quindi che da un punto di vista corrosionistico, i compositi rinforzati con particelle di Al₂O₃ possono essere considerati un'alternativa alla lega di alluminio convenzionale.
- 2) Tutti i compositi esaminati evidenziano una marcata suscettibilità alla corrosione localizzata in presenza di ioni cloruro. L'incremento di tenore di fase rinforzante e il processo di estrusione sembrano ridurre gli effetti dovuti all'aggressività dell'ambiente. Si possono ipotizzare alcune motivazioni che diano origine a tale fenomeno:
 - la superficie esposta della matrice è inferiore. Di conseguenza la nucleazione dei pits e la possibilità di accoppiamenti galvanici è ridotta;
 - le particelle possono agire come barriera fisica, così da contrastare la propagazione della corrosione localizzata.
 Il processo di estrusione influenza in modo più evidente i compositi con minor contenuto di fase rinforzante; la sua azione risulta essenziale nel ridurre i difetti quali porosità e micro e macro cavità, permettendo di ottenere una più omogenea dispersione delle particelle nella matrice.

- 3) La composizione chimica dello strato di corrosione superficiale, ottenuta mediante analisi XPS, è risultata qualitativamente e quantitativamente simile per tutti i campioni. La sola differenza significativa era relativa al più alto contenuto in rame rilevato sul composito A, rispetto ai campioni B, C e D. Questo aumento potrebbe essere correlato alle fasi Cu-Al, che potrebbero diminuire la resistenza alla corrosione del materiale a causa di un incremento dell'effetto galvanico.
- 4) Le prove elettrochimiche di impedenza di elettrodo condotte sui materiali compositi rivestiti con due coatings a bassa energia di superficie (uno siliconico e uno perfluorato) evidenziano una eccellente protezione nei confronti del fenomeno corrosivo, in particolare da parte del rivestimento siliconico.
- 5) Le potenziali proprietà antifouling dei due rivestimenti sono state esaminate attraverso prove di angolo di contatto. Queste, effettuate con acqua, mostrano buoni risultati (alti angoli di contatto e quindi bassa energia libera di superficie) per entrambi i coatings, ma un miglior risultato è riscontrabile per il coating perfluorurato rispetto a quello siliconico. Le immagini scattate ai provini rivestiti, dopo un mese di immersione in acqua di mare, evidenziano però migliori proprietà antifouling da parte del coating siliconico. Questa apparente discordanza è spiegata dal fatto che una bassa energia libera di superficie è una condizione necessaria, ma non sufficiente per determinare le proprietà antifouling che risultano influenzate anche da altri parametri caratteristici del rivestimento.

BIBLIOGRAFIA

- 1) P. APPENDINO, M. MONTORSI, *La Metallurgia Italiana* 10 (1986) p.743.
- 2) R.J. RIOJA, R.H. GRAHAM, *Adv. Mater. & Proc.* 6 (1992) p.23.
- 3) J.A. SEDIKS, J.A.S. GREEN, D.L. NOVAK, *Met. Trans.* 2 (1971) p.871.
- 4) P.P. TRZASKOMA, E. Mc CAFFERTY, C. R. CROWE, *J. Electrochem. Soc.* 30 (1983) p.1809.
- 5) H.W. PICKERING, *Corr. Sci.* 29, (1989) p.325.
- 6) J.F. Mc INTYRE, R.K. CONRAD, S.L. GOLLEDGE, *Corrosion* 46 (1990) p.902.
- 7) L.H. HIHARA, R.M. LATANISION, *Corrosion* 48, (1992) p.546.
- 8) A. BROWN, *Mater. World* 1 (1993) p.20.
- 9) H. SUN, E.Y. KOO, H.G. WHEAT, *Corrosion* 47 (1991) p.741.
- 10) P.R.C. NUNES, L.V. RAMANATHAN, *Corrosion* 51, (1995) p.610.
- 11) R.L. DEUIS, L. GREEN, C. SUBRAMANIAN, J.M. YELLUP, *Corrosion* 53 (1997) p.880.
- 12) P. TRAVERSO, A.M. BECCARIA, *ATB Metallurgie XXXXI* (2001) p.521.
- 13) P. TRAVERSO, F. GNECCO, R. SPINIELLO, *La Metallurgia Italiana* 4 (2001) p.49.
- 14) A.S. HAMDY, A.M. BECCARIA, P. TRAVERSO, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) p.171.
- 15) J.D. ADKINS, A.E. MERA, M.A. ROE-SHORT, G.T. PAWLIKOWSKI, R.F. BRADY Jr., *Prog. Org. Coat.* 29 (1996) p.1.
- 16) R.F. BRADY Jr., *Prog. Org. Coat.* 35 (1999) p.31.
- 17) A.S. HAMDY, A.M. BECCARIA, T. TEMTCHENKO, *Surf. Coat. Technol.* 155 (2002) p.155.

- 18) G. SWAIN, PCE 4, n° 7 (1999) p. 18.
 19) A.M. BECCARIA, E. MOR, G. POGGI, Werst. und Korr. 34 (1983) p.236.
 20) E. LINDER, Biofouling 6 (1992) p. 457.
 21) V. ROMAIRONE, P. TRAVERSO, Pitture e Vernici European Coatings 18 (2005).
 22) V. ROMAIRONE, Via Mare 4 (2004) p. 18.
 23) S.C. GILL, W. KURZ, Acta Metall. Mater. 43 (1995) p.139.
 24) R. F. BRADY Jr, PCE 5, n° 8 (2000) p. 42.
 25) A.M. BECCARIA, G. POGGI, D. GINGAUD, G. CASTELLO, Br. Corros. J. 29 (1994) p.65.

A B S T R A C T

**CORROSION AND PROTECTION OF Al 6061 T6/Al₂O₃P
 IN MARINE ENVIRONMENT**

Keywords:
**corrosion, composite materials, coatings, ecology,
 materials characterization**

Aluminium composites are technologically advanced materials with elevated physical mechanical properties. They can be considered an alternative to conventional aluminium alloys for offshore applications.

In this work the behaviour of four different types of composites, having aluminium alloy 6061 T6 as matrix and aluminium particles as reinforcing, was studied. The composites were different in aluminium particle contents and in productive processes (i.e. casting or extrusion). Protective and antifouling properties of two new generation organic coatings (see Tab. 1) were also studied.

Experimental tests consisted in electrochemical and free corrosion measurements after different immersion times in natural sea water.

Electrochemical tests consisted in anodic and cathodic polarizations. Corrosion rate (after 2 hours of immersion) (see Tab. 2) and localized corrosion susceptibility (after 2 hours, 5 and 15 days of immersion) (see Tab. 3) were obtained.

In particular corrosion current density (i_{corr}) and polarization resistance (R_p) showed a lower corrosive attack on samples containing more reinforcing phase.

In table 3 it is possible to note that all samples tested were susceptible to localized corrosion in presence of chloride ions. In particular: A composite (10% v/v Al₂O₃, obtained by casting process) had a significant passivity domain, but a very limited perfect passivity range; B (10% v/v Al₂O₃, obtained by extrusion process), C and D composites (20% v/v Al₂O₃, respectively obtained by casting and extrusion process), revealed a wide and increasing passivity domain, together with a vast perfect passivity range.

Free corrosion tests had a variable time range (between 5 and 60 days) which allowed a sample weight measurements. Figure 3 shows aluminium weight loss values versus immersion times for all tested composites. It can be noted that C and D composites were subject to a slight corrosive attack. A and B composites showed a higher weight loss.

Corrosion products were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Morphology information, corrosive attack type and entity were obtained by metallographic microscopy (OM) and by atomic force microscopy (AFM).

Optical microscopy analysis revealed that composites with reinforcing phase at 20% showed a lower number of local-

ized corrosion areas.

XPS analyses showed that superficial layer is mainly composed of oxides, oxy-chlorides, and aluminium chlorides. In particular, a larger quantity of Cu was detected on corrosion samples with respect to unexposed ones. In figure 4 this Cu quantity difference, on A composite, before and after 15 days of exposition in seawater, was visible.

Casting composites (in particular A type), observed by optical microscopy, showed a great porosity, macro and micro pits, and a small homogenous distribution of the reinforcing phase. Extruded samples showed an homogenous distribution of the reinforcing phase, without agglomerates, pits or defects. Figure 5 is an image made by an atomic force microscope and showed a micro-defect on uncorroded A composite, a possible starting site of localized corrosion.

Tests for evaluating protective properties of low surface energy coatings, also called "non stick" or "fouling release" coatings (silicone and perfluorurate based), on composite materials essentially consisted in electrochemical measurements (EIS) (figure 1) and in analyses by IR spectrophotometry and optical microscopy. Tests were carried out before and after sample immersion in natural sea water. Results (shown in tab. 4) pointed out that both coatings guarantee a very high protection from corrosion. Indeed Z module value is one order of magnitude larger after one day of immersion and two order of magnitude larger after 6 days of immersion for the silicone coating than for the perfluorurate.

The protective power of the silicone coating resisted for long immersion time, as documented by microscope observations and infrared spectrophotometry analyses. In detail, no significant variation in IR peaks, nor variation in chemical surface composition appeared (see figure 6). This behaviour indicates a coating characterized by an elevated chemical inertia.

Potential antifouling properties of silicone and perfluorurate coatings were also examined by contact angle measurements (figure 2). Good results were obtained for both coatings, but a larger contact angle, that could be associated to a lower surface energy, resulted for perfluorurate coating (see tab. 5).

Figure 7 macroscopically revealed the antifouling protection of these coatings. In these images (taken after 1 month of immersion of coated samples in sea water) it could be noted that the silicone coating acted better than perfluorurate. This behaviour may be explained by the fact that other parameters (the thickness of the film, the elastic module and roughness) are equally important to determine coating antifouling power.