

Caratterizzazione dello strato di passivazione formato per fluotitanazione su alluminio

P. Traverso, F. Gnecco, R. Spiniello

In questo lavoro è stato studiato lo strato di passivazione superficiale ottenuto su un substrato di alluminio dopo un pretrattamento superficiale di fluotitanazione così da rivelarne il meccanismo di inibizione. A tal fine, abbiamo caratterizzato alcuni campioni sottoposti a fluotitanazione, prima e dopo l'attacco corrosivo (per esposizione in libera corrosione in soluzione acquosa di NaCl 3.5%), per mezzo di alcune tecniche di analisi di superficie quali la microscopia a forza atomica (A.F.M.), la spettrometria elettronica Auger (A.E.S.) e la spettrometria fotoelettronica a raggi X (X.P.S.).

L'analisi morfologica ha evidenziato la formazione di una struttura reticolare a nido d'ape, costituita principalmente da fluoruri di alluminio e di titanio. La presenza di alcuni difetti fra le celle, alterando l'omogeneità dello strato, può innescare fenomeni di attacco localizzato. Dopo l'esposizione in libera corrosione, i fluoruri di titanio rimangono pressoché inalterati mentre i fluoruri di alluminio sono parzialmente disciolti e diventa preponderante la presenza di idrossidi e ossifluoruri di alluminio.

Tale fenomeno genera uno strato poroso e non omogeneo con una significativa perdita di potere protettivo da parte dello strato di passivazione superficiale.

Parole chiave: alluminio, corrosione, trattamenti superficiali

INTRODUZIONE

Il potere protettivo di un rivestimento è strettamente correlato ai pretrattamenti superficiali effettuati sul substrato. Essi dovrebbero sia migliorare la resistenza alla corrosione sia promuovere l'adesione di un eventuale coating applicato. La cromatazione è stata, in passato, ampiamente utilizzata a causa del notevole potere inibitore nei riguardi della corrosione generalizzata e localizzata [1-5]. Questo processo trova però un forte limite nell'elevato rischio chimico ad esso correlato. L'utilizzo dei cromati, infatti, è fonte di pericolo sia per i lavoratori professionalmente esposti che per l'ambiente. Tali prodotti risultano infatti:

- CANCEROGENI e TOSSICI per inalazione;
- TOSSICI e IRRITANTI per contatto;
- ALTAMENTE INQUINANTI per l'ecosistema.

Esiste, attualmente, un forte impegno da parte di diverse organizzazioni nazionali e internazionali (EPA - Environmental Protection Agency, OSHA - Occupational Safety and Health Administration, ecc.) per sensibilizzare maggiormente le aziende verso questo problema.

Il loro uso implica, infatti, un accurato controllo dei parametri di processo, dell'ambiente di lavoro e degli scarti. Tali modalità operative, che presentano costi e fattori di rischio elevati, hanno stimolato la tendenza a sostituire questo processo con uno a pericolosità inferiore. Ciò ha portato ad un elevato interesse sia da parte degli enti di ricerca che del settore industriale nei riguardi dello studio di un processo, applicabile a linee produttive, contemporaneamente in grado di inibire il fenomeno corrosivo sia generalizzato che localizzato, favorire l'adesione di un coating organico, essere facilmente applicabile, possedere basso grado di tossicità e impatto ambientale e avere un costo accettabile.

Lavori compiuti in questa direzione hanno indicato che il pretrattamento superficiale di fluotitanazione, che evidenziava, in linea generale, un buon potere inibitore nei confronti della corrosione generalizzata unitamente a un basso impatto ambientale, poteva essere considerato come metodo alternativo a quelli convenzionalmente utilizzati [6, 7].

Negli ambienti contenenti cloruri, dove i fenomeni di corrosione localizzata possono più facilmente instaurarsi, il potere inibitore del trattamento di fluotitanazione non è stato ancora esattamente definito. Precedenti studi effettuati presso l'I.C.M.M., condotti utilizzando come ambiente corrosivo una soluzione acquosa di NaCl 3.5%, hanno evidenziato che l'azione protettiva dei fluotitanati è significativa anche se non così efficace come quella dei cromati [8].

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di studiare il film di passivazione formato a seguito del trattamento superficiale di fluotitanazione su un substrato di alluminio, per evidenziarne il meccanismo di protezione nei riguardi dell'attacco corrosivo.

MATERIALI STUDIATI E METODI SPERIMENTALI

Come substrato per la fluotitanazione sono state utilizzate lastre di alluminio puro (99.9 %) lucidate prima con carte abrasive e successivamente con pasta diamantata (fino a una granulometria di 1 µm). Il processo di fluotitanazione (Figura 1) è stato effettuato immergendo i provini di alluminio in una soluzione acquosa di acido fluoridrico (50 g/l) per 1 minuto ad una temperatura di 25°C. Successivamente, dopo un risciacquo in acqua deionizzata, i campioni sono stati immersi in una soluzione acquosa di acido fluotitanico (10 g/l) per 1 minuto, ad una temperatura di 35°C e a un valore di pH variabile fra 3 e 4. Infine, i campioni sono stati risciacquati con acqua deionizzata, asciugati in flusso di azoto e conservati in essiccatore in attesa di sottoporli alle prove sperimentali.

Gli esperimenti in libera corrosione sono stati condotti per

P. Traverso, F. Gnecco, R. Spiniello
C.N.R. - I.C.M.M. - Istituto per la Corrosione Marina dei Metalli - Genova

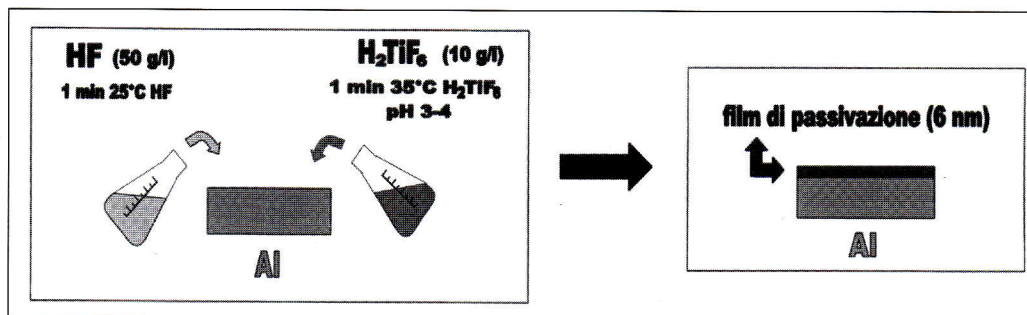


Fig. 1: Schema del processo di fluotitanazione.

Figure 1: fluotitanation process.

Fig. 2: Immagine ottenuta mediante l'A.F.M. in modalità altezza (a) e fase (b).

Figure 2: A.F.M. height (a) and phase (b) image of a non corroded specimen.

120 ore, in soluzione acquosa di NaCl 3.5% (temperatura = 25°C, pressione = 1 atm., pH = 5.8).

Il film di passivazione superficiale, prima e dopo i tests in libera corrosione, è stato caratterizzato mediante:

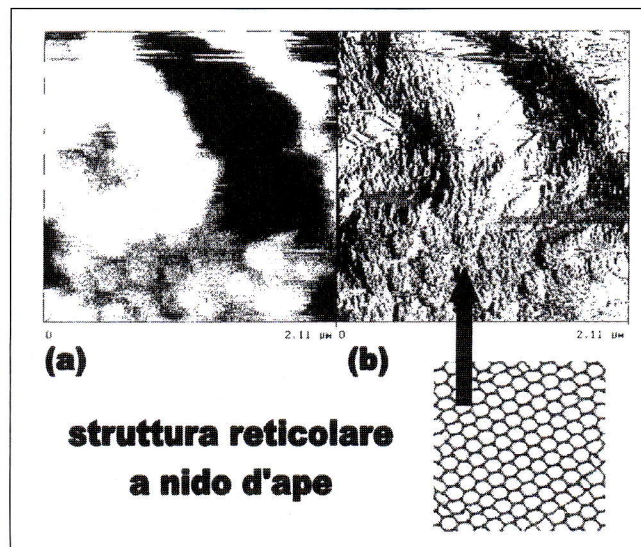
- Microscopia a forza atomica – A.F.M.
Sono state acquisite immagini relative alla morfologia dei campioni in modalità "contact", selezionando diverse aree di misura (25 x 25 µm e 2 x 2 µm).
- Spettrometria elettronica Auger – A.E.S.
Queste misure sono state ottenute selezionando inizialmente un'immagine fisica dell'area di interesse mediante la microscopia elettronica a scansione (S.E.M.) e successivamente, nella stessa zona e con il medesimo ingrandimento, effettuando una scansione Auger di tipo puntuale. A tale scopo è stato utilizzato un cannone elettronico con un voltaggio di accelerazione di 10 kV in grado di generare una corrente sul campione di 20 nA così da acquisire una mappatura (128x128 pixel) dell'elemento di interesse. In sede di analisi dei dati è stata effettuata una correzione matematica, per limitare gli effetti dovuti all'effetto topografico, tramite l'algoritmo picco-background.
- Spettrometria fotoelettronica a raggi X – X.P.S.
Con questa tecnica abbiamo ottenuto dati quali e quantitativi relativi ad uno strato di estrema superficie (profondità di analisi dell'ordine di alcuni nm) presente sul substrato di alluminio.

Le analisi sono state compiute in modalità "large area" (area analizzata circa 5 mm²). Lo spettrometro utilizzava come sorgente di eccitazione la radiazione K α del magnesio (E = 1253.6 eV) e un analizzatore semisferico munito di 5 channeltrons per la rilevazione degli elettroni emessi dal campione. Gli spettri sono stati ottenuti ad un vuoto migliore di 10⁻⁷ mbar con un angolo di rilevamento normale alla superficie.

L'analisi qualitativa è stata ottenuta mediante la deconvoluzione degli spettri specifici di ogni elemento così da definirne le singole componenti. Queste ultime sono state quindi correlate ai diversi composti chimici in base all'energia di legame elettronico (Binding Energy = B.E.) che li caratterizza. Il picco del carbonio 1s (B.E. = 284.8 eV) ha costituito lo standard interno, sempre presente in quanto dovuto a contaminazione superficiale, ed è stato utilizzato per valutare e compensare gli effetti di caricamento dei campioni. L'analisi quantitativa dei diversi elementi è stata effettuata considerando i fattori di sensibilità di Scofield [9].

Illustriamo in sintesi, qui di seguito, i principi generali della strumentazione utilizzata.

L'A.F.M. è una particolare versione di una vasta categoria di strumenti detti S.P.M.s (Scanning Probe Microscopes). Questi sono microscopi che utilizzano un dispositivo piezoelettrico per variare e misurare con estrema precisione la posizione (X,Y) e la distanza (Z) di un sensore a punta e la superficie. Il segnale prodotto viene successivamente elaborato da PC così da ottenere un'immagine morfologica tridimensionale (in generale la scala X-Y può variare da circa 100x100µm a 5x5µm mentre la scala Z da 1000 a 0.1 Ang-



stroms). Nel caso specifico dell'A.F.M. viene misurata (in diverse modalità, mediante un raggio laser riflesso su un fotodiode) una qualsiasi forza di interazione fra la punta del cantilever e l'estrema superficie (1 strato atomico) del campione (forze interatomiche, magnetiche, elettrostatiche, di frizione, di adesione...). Risulta molto interessante il fatto che non vi siano restrizioni sul tipo di campione e lo strumento possa lavorare senza problemi in aria. Le tecniche X.P.S. e Auger sono invece particolarmente utili per l'analisi chimica della superficie. Si possono rilevare quali e quantitativamente tutti gli elementi della tavola periodica (eccetto l'H e l'He). I campioni non necessitano di particolari preparazioni preliminari ma debbono essere solidi che non degassino eccessivamente e non si decompongano per effetto dell'ultra alto vuoto (U.H.V.), raggi X o elettroni incidenti. Caratteristiche peculiari della tecnica X.P.S. sono il fatto di essere un tipo di analisi non distruttiva, in grado di fornire informazioni qualitative sul legame chimico (stato di ossidazione, composto con il quale l'elemento è presente) e sulla quantità dell'elemento presente.

Principale attrattiva della tecnica Auger è invece il fatto di avere una elevata risoluzione laterale così da poter ottenere una mappatura e quindi una distribuzione spaziale dell'elemento considerato.

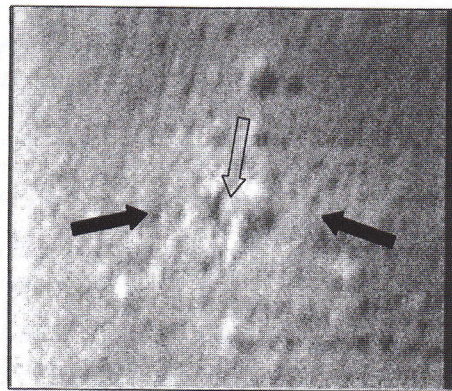
Entrambe queste tecniche possono essere associate a un "cannone ionico" in grado di "pulire" superficialmente il campione o di eroderlo, così da effettuare analisi in profondità (depth profiling).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le analisi compiute con l'A.F.M. condotte sui campioni pretrattati con il metodo di fluotitanazione hanno evidenziato la formazione di una struttura reticolare a nido d'ape nella quale le celle, distribuite omogeneamente, sono separate da in-

Fig. 3: Immagine ottenuta mediante S.E.M. di un punto di attacco localizzato presente su un campione dopo esposizione in libera corrosione (2000x).

Figure 3: S.E.M. image of a point of localized attack on a specimen after free corrosion exposure (2000x).

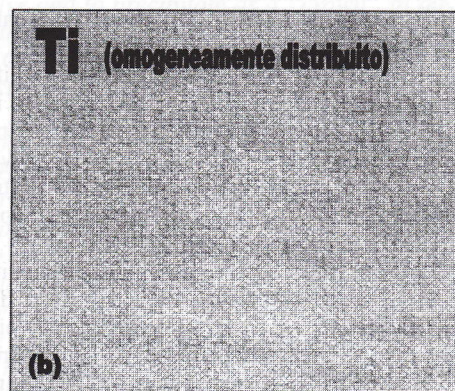
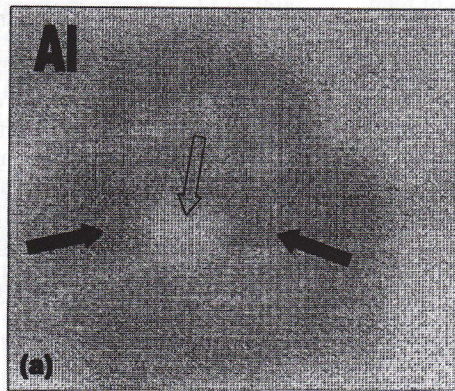


→ parte attiva del pit
(dissoluzione del substrato di Al)

→ parte passiva del pit
(precipitazione di Idrossido di Al)

Fig. 4: Mappatura Auger dell'alluminio (a) e del titanio (b) di un punto di attacco localizzato presente su un campione dopo esposizione in libera corrosione (2000X, stessa zona di Fig. 3).

Figure 4: Auger maps of aluminum (a) and titanium (b) of a point of localized attack on a specimen after free corrosion exposure (2000X, the same point of Figure 3).



→ parte attiva del pit
(dissoluzione del substrato di Al)

→ parte passiva del pit
(precipitazione di Idrossido di Al)

Fig. 5: Spettri X.P.S. dell'alluminio (2p) prima (a) e dopo (b) esposizione in libera corrosione.

Figure 5: X.P.S. aluminum spectra (2p) before (a) and after (b) free corrosion exposure.

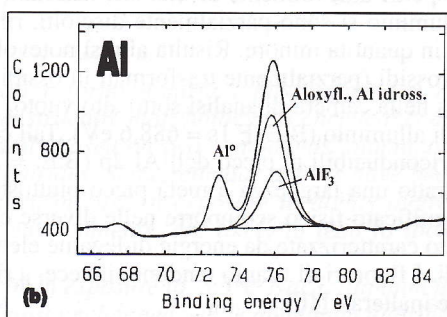
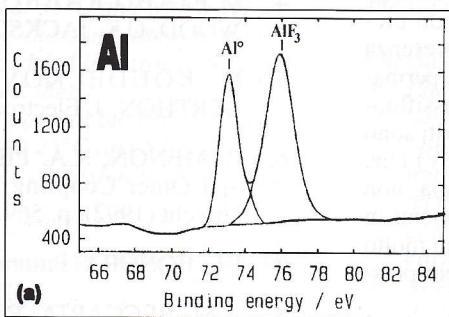
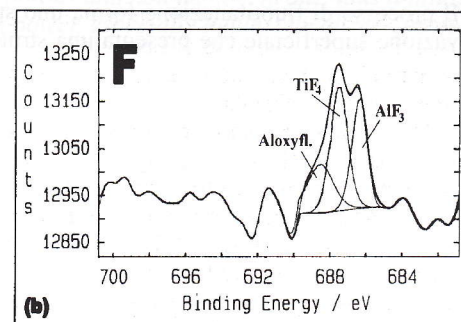
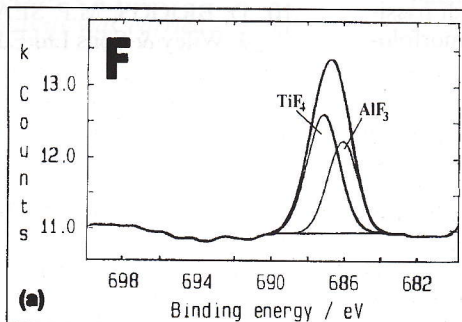


Fig. 6: Spettri X.P.S. del fluoro (1s) prima (a) e dopo (b) esposizione in libera corrosione.

Figure 6: X.P.S. fluorine spectra (1s) before (a) and after (b) free corrosion exposure.



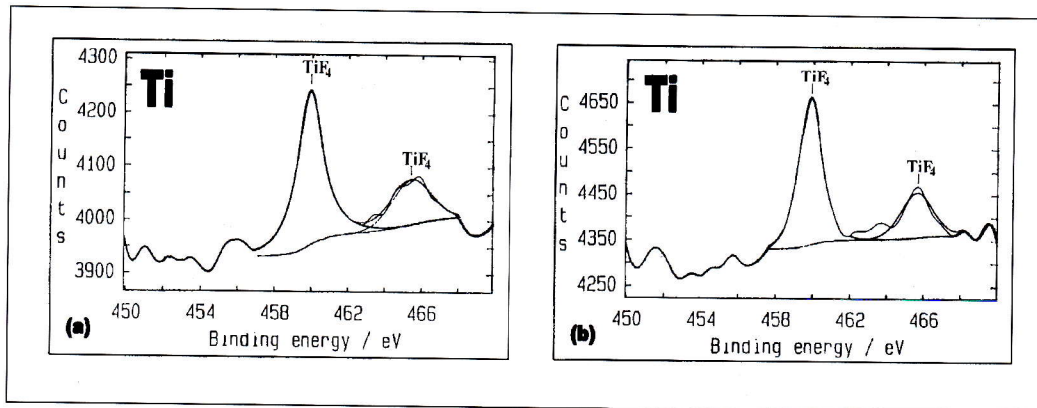


Fig. 7: Spettri X.P.S. del titanio (2p) prima (a) e dopo (b) esposizione in libera corrosione.

Figure 7: X.P.S. titanium spectra (2p) before (a) and after (b) free corrosion exposure.

terstizi di differenti dimensioni (Figura 2). Questi ultimi potrebbero, a contatto con una soluzione corrosiva, essere permeati facilmente da ioni aggressivi innescando così fenomeni di corrosione localizzata.

La microscopia a scansione elettronica effettuata su campioni sottoposti a trattamento di fluotitanazione (in forma tal quale, non corrosi) non rileva zone con significative disomogeneità e le mappature Auger compiute per il fluoro, l'alluminio e il titanio evidenziano che tali elementi sono omogeneamente distribuiti sulla superficie dei provini.

Al contrario, la microscopia a scansione elettronica rivela, sui campioni sottoposti a libera corrosione, la presenza di alcuni punti di attacco localizzato (Figura 3).

Le mappature Auger effettuate in queste zone mostrano che, nella parte attiva di questi pits, i composti dell'alluminio tendono a dissolversi mentre tendono a precipitare, formando una "corona" nella parte passiva del sistema elettrochimico di attacco localizzato (Figura 4a). Il titanio risulta invece omogeneamente distribuito (Figura 4b).

Gli spettri X.P.S. (Figure 5-7) evidenziano che lo strato di passivazione, prima dell'esposizione in libera corrosione, è costituito principalmente da fluoruri di alluminio (B.E. Al 2p = 76.0 eV, B.E. F 1s = 686.1 eV) e fluoruri di titanio (B.E. Ti 2p = 459.9 eV, B.E. F 1s = 687.2 eV). Dopo esposizione in libera corrosione abbiamo ottenuto con questa tecnica spettri notevolmente diversi che indicano che i fluoruri di alluminio si sono parzialmente disciolti, rimanendo presenti in quantità minore. Risulta altresì notevole la presenza di idrossidi (parzialmente trasformati in ossidi dalla permanenza nella camera di analisi sotto alto vuoto) e di ossifluoruri di alluminio (B.E. F 1s = 688.6 eV). Tali composti sono tutti riconducibili al picco dell'Al 2p (B.E. = 75.8 eV) che, malgrado una larghezza a metà picco piuttosto ampia, non ha significato fisico scomporre nelle diverse componenti in quanto caratterizzate da energie di legame elettronico molto simili. I fluoruri di titanio tendono, invece, a rimanere pressoché inalterati [10].

CONCLUSIONI

➤ Il processo di fluotitanazione forma uno strato di passivazione superficiale che presenta una struttura morfologica

a nido d'ape la cui composizione chimica è principalmente basata su due composti, i fluoruri di alluminio e di titanio. Sono stati riscontrati alcuni difetti reticolari che, per esposizione in ambienti corrosivi particolarmente aggressivi, possono indurre fenomeni di corrosione localizzata.

➤ Dopo l'esposizione dei campioni in soluzione acquosa di NaCl 3.5% i fluoruri di titanio rimangono pressoché inalterati mentre i fluoruri di alluminio sono parzialmente disciolti e assume particolare rilevanza la presenza di idrossidi e di ossifluoruri di alluminio. Ciò altera chimicamente e fisicamente lo strato di passivazione rendendolo poroso e non omogeneo, limitandone così, in ultima analisi, il potere protettivo, specialmente nei confronti dei fenomeni corrosivi di tipo localizzato.

BIBLIOGRAFIA

1. J. HUERTAX, Galv.-Org. Surf. Treat. 694 (1994) p.733.
2. B.R.W. HINTON, Metal Fin. 89 (1991) p.15.
3. M.A. HEINE, M.J. PRYOR, J. Electrochem. Soc. 114 (1997) p.1001.
4. M.F. ABD RABBO, J.A. RICHARDSON, G.C. WOOD, C.K. JACKSON, Corros. Sci. 16 (1976) p.677.
5. M. KOUDELKOVA, J. AUGUSTYNSKI, H. BERTHON, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) p.1165.
6. B. MENON, R.A. PIKE, J.P. WIGHTMAN, "Silanes and Other Coupling Agents" K.L. Mittal Ed., VSP, Utrecht (1992), p. 569.
7. P.L. BONORA, Pitture e Vernici 70 (1994) p.33.
8. A.M. BECCARIA, Relazione conclusiva Contratto di Ricerca Bundy S.p.A.-I.C.M.M. (1997).
9. J.H. SCOFIELD, J. Electron Spectrosc. 8 (1976) p.129.
10. D. BRIGGS, M.P. SEAH, "Practical Surface Analysis" J. Wiley & Sons Ltd Ed., Chichester (1985), p. 484-509.

CHARACTERIZATION OF PASSIVE LAYER FORMED ON ALUMINIUM BY FLUOTITANATION PROCESS

The protective power of organic coatings strongly depends on substrate surface pre-treatments. They are supposed to improve system corrosion resistance as well as the adhesion of any polymeric layers applied.

Chromatation has been used because of its inhibition power against general and localized corrosion [1-5]. This process is increasingly restricted owing to its high chemical risk.

The use of chromates is indeed hazardous for professionally exposed operators as well as for the environment. In order to use these substances, a careful control of all process parameters is required of the work environment and related wastes.

These operating conditions, involving high costs and risks, have spurred the recent trend to replacing this process with one involving lower risks. Investigations carried out in this direction have shown that surface pre-treatment with fluotitanation in general offers a good inhibition power against general corrosion together with low environmental impact. It could thus be considered as an alternative method to conventional ones [6, 7].

Previous studies carried out at I.C.M.M., using aqueous 3.5% NaCl solutions have shown that fluotitanates have a significant inhibiting action, although not as good as chromates [8].

The aim of this work was to study the passive film formed by a surface fluotitanation treatment on aluminum substrate, in order to understand the protective mechanism against corrosive attack.

Materials and Methods

Test specimens employed were of pure aluminum (99.9%) polished using emery paper followed by diamond paste (1µm). Fluotitanation (Figure 1) was obtained by dipping aluminum specimens for 1 min. at 25°C in aqueous solution containing hydrofluoric acid (50g/l). After rinsing with deionised water, the specimens were immersed for 1 min. in a fluotitanic acid solution (10g/l) at 35°C and with a pH value ranging from 3 to 4. Finally, the samples were rinsed again in deionised water and then dried in nitrogen flux and kept in a dryer while waiting to test them.

Free corrosion experiments were carried out for 120 hours, in 3.5% NaCl aqueous solutions, at 25°C and 5.8 pH.

The passive layer before and after corrosion tests was characterized by:

- Atomic Force Microscopy - A.F.M.
Topographic images were acquired in contact mode, selecting different scanning areas.
- Electron Auger Spectroscopy - A.E.S.
A physical image of the area involved was obtained by scanning electron microscope (S.E.M.) and Auger mapping was then performed.
- X-Ray Photoelectron Spectroscopy - X.P.S.
Chemical corrosion layer analysis was carried out and

qualitative and quantitative data were obtained on the outermost surface layer (about some nm) present on the aluminum substrate [9].

Results and discussion

A.F.M. observation of pre-treated specimens shows a honeycomb structure in which homogeneously distributed cells are separated by interstices of different size (Figure 2). This could suggest the presence of a some passive layer porosity leading to the formation of active corrosion sites.

S.E.M. examination and A.E.S. analysis show a topographical and a chemical homogeneity of the surface of non corroded specimens.

Conversely, S.E.M. examination (2000x) reveals that some pits are formed on the surface of corroded specimens (Figure 3). Auger mapping carried out in the same areas shows that in the active part of these pits aluminum compounds tend to dissolve and to precipitate as a "crown" in the passive part of the electrochemical system of localized attack (Figure 4a). On the contrary Ti compounds are still homogeneously distributed (Figure 4b).

XPS spectra (Figure 5-7) show that the passivation layer, before free corrosion exposure, mainly consists of aluminum fluorides (B.E. Al 2p = 76.0 eV, B.E. F 1s = 686.1 eV) and titanium fluorides (B.E. Ti 2p = 459.9 eV, B.E. F 1s = 687.2 eV). After exposure to free corrosion, significantly different spectra were obtained with this technique, showing that aluminum fluorides have partially dissolved, and a lower amount of them was left.

The presence of hydroxides (which, owing to their permanence in the high vacuum analysis chamber, have partially turned into oxides) and aluminum oxyfluorides (B.E. F 1s = 688.6 eV) is also significant.

All these compounds can be referred to Al 2p (B.E. = 75.8 eV) peak, which, in spite of its rather large width at mid peak, from a physical point of view would be meaningless to break down into its various components, since they all have very similar electronic bonds.

Conversely, titanium fluorides tend to remain more or less the same [10].

Conclusions

- Fluotitanation forms a surface passivation layer with honeycomb structure morphology. Its chemical composition is mainly based on two compounds, aluminum and titanium fluorides. Some reticular defects have been detected which, in case of exposure to highly aggressive corrosive environments, are likely to lead to localized corrosion.
- After specimen exposure to 3.5% NaCl, titanium fluorides are almost unchanged, while aluminum fluorides have partially dissolved with a significant presence of aluminum hydroxides and oxyfluorides. This causes a chemical and physical change of the passivation layer making it porous and non homogeneous, thus limiting its protection power, especially against localized corrosion.