

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Meccanica, Aerospaziale, dell'Autoveicolo e della
Produzione

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica
Progettazione Meccanica

Tesi di Laurea

Rivestimenti alternativi al cromo esavalente



Relatore

Prof. Graziano Ubertalli

.....

Relatore aziendale

Gaetano Buonocore

.....

Candidato

Clemente Lorenzo

.....

Marzo 2021

Indice

Obiettivi	3
1 Introduzione	4
<i>1.1 Materiali utilizzati</i>	4
<i>1.2 Corrosione galvanica</i>	7
<i>1.3 Cromo esavalente e normativa REACH</i>	8
2 Processi attuali	10
2.1 Conversione cromica	10
2.1.1 Processo	11
2.1.2 Analisi chimica del processo	13
2.1.3 Controlli su prodotto e processo	15
2.1.4 Prova sperimentale	18
2.1.5 Nebbia salina	22
2.2 Ossidazione anodica cromica	25
2.2.1 Processo	25
2.2.2 Analisi chimica del processo	27
2.2.3 Controlli su prodotto e processo	30
2.2.4 Prova sperimentale	32
2.3 Primer XPD	34
2.3.1 Processo	34
2.3.2 Controlli su prodotto e processo	36
3 Processi REACH-compliant	39
3.1 TCS/PACS	40
3.1.1 Processo	40
3.1.2 Analisi chimica del processo	43
3.1.3 Controlli su prodotto e processo	46
3.1.4 Confronto conversione chimica con Cr(VI) e con Cr(III)	48
3.2 Ossidazione anodica dura	51
3.2.1 Processo	52
3.2.2 Analisi chimica del processo	53
3.2.3 Controlli su prodotto e processo	54

3.3 Ossidazione anodica solforica, solfo-tartarica e solfo-borica	55
3.3.1 Processo	56
3.3.2 Controlli su prodotto e processo	56
3.3.3 Ossidazione anodica solfo-tartarica	57
3.3.4 Ossidazione anodica solfo-borica	60
3.4 Primer XPF	62
3.4.1 Processo	63
3.4.2 Controlli su prodotto e processo	64
4 Aggiornamento impianti	66
4.1 Impianto galvanico attuale	66
4.2 Modifiche e progetto di impianto	67
5 Conclusioni	70
6 Bibliografia	73
6.1 Riferimenti	73
6.2 Normative	74
6.3 Schede dei materiali	75

Obiettivi

Il presente lavoro di tesi affronta la problematica relativa all'utilizzo di cromo esavalente in campo aeronautico, presso "Mecaer Aviation Group", il quale risulta altamente tossico e mutageno.

Il primo obiettivo del lavoro ha riguardato lo studio dei processi che vengono attualmente utilizzati per la protezione dalla corrosione delle leghe di alluminio; sia per quanto riguarda lo studio teorico che per quanto riguarda la pratica dei processi. Questo è stato svolto per mettere in evidenza i processi speciali in cui si fa utilizzo di cromo esavalente.

Il secondo obiettivo ha riguardato lo studio delle possibili varianti sostitutive agli attuali processi. La ricerca è stata incentrata sui processi che si stanno già sviluppando in aziende con cui MAG collabora e che dai dati sperimentali stanno mostrando i migliori risultati.

Con i dati forniti dalla ricerca si vuole dimostrare l'efficacia dei processi alternativi paragonandoli ai processi attuali.

Infine, si vuole verificare quali cambiamenti devono essere apportati all'impianto aziendale per rispettare i criteri dei cicli di processo sostitutivi.

1 Introduzione

I risultati acquisiti nel seguente elaborato sono stati raggiunti in collaborazione con Mecaer Aviation Group S.p.A. nella sede di Borgomanero (NO). L'azienda si occupa di produzione e assemblaggio di componenti per aerei ed elicotteri.

1.1 Materiali utilizzati

I materiali più utilizzati in ambito aeronautico, e specialmente da Mecaer, sono: alluminio, acciaio, titanio e fibra di carbonio; Mecaer lavora all'interno dell'azienda i primi tre di questi. La tesi verterà maggiormente su uno di questi: alluminio.

L'alluminio è un materiale molto utilizzato in campo aerospaziale grazie alle sue caratteristiche. L'alluminio, ed in generale le sue leghe, presentano:

- Basso peso specifico
- Elevata conducibilità elettrica
- Buona resistenza a corrosione
- Facilità di lavorazione
- Basse temperature di trattamento termico
- Elevato grado di deformabilità

Le leghe di alluminio utilizzate sono quelle che possono subire trattamenti termici, in modo da poter modificare le caratteristiche tecniche del materiale per renderle il migliore possibile in funzione dell'utilizzo. Le leghe utilizzate sono (Tabella 1):

- Al 2024 (conosciuto come "Duralluminio"): Lega di alluminio contenente Rame (3,8÷4,9%), che ne aumenta di molto la resistenza meccanica, ma peggiora la resistenza a corrosione. È impiegata per componenti che necessitano alta resistenza a fatica, facendo particolare attenzione a problemi relativi alla corrosione.
- Al 7075 (conosciuto come "Ergal"): Lega di alluminio contenente Zinco (5,1÷6,1%Zn), il quale garantisce un'elevata resistenza meccanica, ma anche in

questo caso la resistenza a corrosione risulta di molto minore. È impiegata per componenti che necessitano alta resistenza meccanica.

- Al 6061 (conosciuto come “Anticorodal”): Lega di alluminio contenente Magnesio e Silicio ($0,8 \div 1,2\% \text{Mg}$; $0,4 \div 0,8\% \text{Si}$), che aumentano rispettivamente la resistenza a corrosione e la colabilità. Quest’ultima fondamentale per la produzione per fusione. Si tratta di leghe da trattamento termico; dopo trattamento termico sviluppano caratteristiche meccaniche intermedie, in generale inferiori a quelle delle leghe della serie 2000 e 7000.

Aluminum alloy	Compositions
Al7075	5.5% Zn; 2.5% Mg; 1.5% Cu; 0.3% Cr
Al2024	3.8% to 4.9% Cu; 1.2% to 1.8% Mg; 0.3% to 0.9% Mn; 0% to 0.5% Fe; 0% to 0.5% Si; 0% to 0.25% Zn; 0% to 0.2% Zr; 0% to 0.15% Ti; 0% to 0.1% Cr
Al6061	0.8% to 1.2% Mg; 0.6% Si; 0.15% Mn; 0.28% Cu; 0.7% Fe

Tabella 1, Dettaglio alliganti

In generale, la presenza di diversi alliganti modifica i seguenti parametri principali (Tabella 2):

	Cu	Si	Mg	Zn
Proprietà meccaniche	↑↑	↑	↑	↑↑
Deformabilità a freddo	↓	↓	↓	↓
Resistenza a corrosione	↓	=	↑	=
Saldabilità	↓	=	↑	↓

Tabella 2, Variazione delle proprietà

Solitamente la lega 2024, siccome deve essere lavorata plasticamente, si porta in condizione termica W, ovvero una solubilizzazione in grado di garantire una deformabilità elevata al componente; per questo trattamento si porta il materiale ad una temperatura di 493°C per un tempo che può variare da 20 minuti fino ad arrivare oltre le 5 ore per componenti più spessi di 100 mm; successivamente viene eseguita una tempra in acqua con temperatura variabile

nel caso in cui il componente derivi o non derivi da forgiatura; nel primo caso si utilizza una temperatura dell'acqua di $60\div 71^{\circ}\text{C}$, nel secondo caso si utilizza acqua a circa 15°C . Il componente così trattato presenta una struttura instabile e, per permettere le deformazioni plastiche, viene mantenuto in un refrigeratore ad una temperatura di circa -30°C al fine di mantenere il più a lungo possibile la struttura cristallina instabile ma facilmente deformabile. Finite le modifiche plastiche, si porta il materiale in condizione definitiva T42, che indica un processo di solubilizzazione e invecchiamento naturale (Figura 1a); la solubilizzazione è la stessa che viene eseguita per portare il componente in condizione W, mentre l'invecchiamento naturale prevede un tempo minimo di 96 ore a temperatura ambiente.

La lega 7075 utilizza il trattamento T62, ovvero solubilizzazione e invecchiamento artificiale, o il trattamento T73, che prevede l'esecuzione del trattamento T62 ed un successivo sovrainvecchiamento artificiale (Figura 1b). Per eseguire la solubilizzazione della lega 7075, si porta il materiale ad una temperatura di 465°C per un tempo variabile come nel caso della lega 2024 e si tempra in acqua a temperatura di circa 15°C per componenti non forgiati e ad una temperatura di $60\div 70^{\circ}\text{C}$ per componenti forgiati. L'invecchiamento artificiale per raggiungere la condizione T62 prevede un riscaldamento del componente ad una temperatura di 121°C per un tempo di $23\div 25$ ore. Se si vuole portare il materiale in condizioni T73, non è necessario far raffreddare il componente, ma si aumenta la temperatura nel forno a 177°C e si mantiene per un tempo di $8\div 10$ ore.

Infine, la lega 6061 viene portata a condizione termica T62, che corrisponde a solubilizzazione e invecchiamento artificiale (Figura 1b). La solubilizzazione prevede una temperatura di 530°C per un tempo variabile a partire da 20 minuti a crescere per spessori via via maggiori, ed una tempra in acqua a temperatura variabile come nei casi precedenti ($60\div 71^{\circ}\text{C}$ per forgiati e circa 15°C per non forgiati). L'invecchiamento artificiale prevede un passaggio intermedio in condizione T42, ovvero un tempo di minimo 96 ore a temperatura ambiente, per poi essere portato in condizione T62 tramite un riscaldamento a 177°C per un tempo di $8\div 10$ ore.

Tutti questi trattamenti termici servono a migliorare le caratteristiche meccaniche del materiale e per definire una struttura cristallografica stabile. In generale l'invecchiamento del materiale serve a dare la possibilità ai precipitati di collocarsi al meglio all'interno della matrice di alluminio, in modo da garantire le richieste proprietà meccaniche.

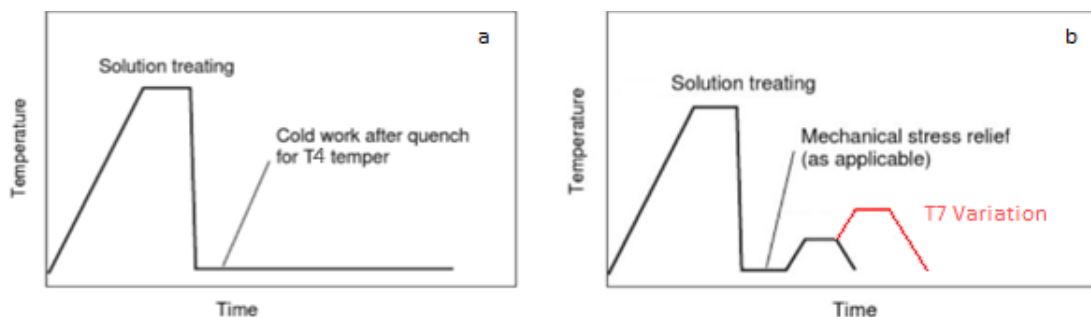


Figura 1, a) Trattamento termico T4; b) Trattamento termico T6/T7

1.2 Corrosione galvanica

L'alluminio è un materiale che presenta una buona resistenza a corrosione grazie ad uno strato di ossido (allumina, Al_2O_3) che si forma naturalmente in superficie; questo ossido si forma a causa dell'elevata affinità tra alluminio e ossigeno. La creazione dello strato avviene in due momenti; in un primo momento si crea sulla superficie dell'alluminio uno spessore di ossido, quasi istantaneamente, quando viene esposto ad ossigeno; successivamente si ha un periodo di crescita dello spessore, lenta e gradualmente decrescente; lo strato di passivazione arriva ad avere uno spessore finale di $2\div 3$ nm.

Se però, il componente in lega di alluminio, viene esposto in ambiente corrosivo, la durata risulta comunque limitata; per questo si utilizzano i processi di protezione anticorrosivi: per evitare la corrosione quando esposto in ambiente erosivo. Gli ambienti che possono intaccare maggiormente i componenti di un velivolo sono, per esempio, le zone offshore, a causa della presenza di sali nell'aria, oppure zone desertiche, a causa della presenza di polvere.

La corrosione è un processo chimico-fisico irreversibile; agisce deteriorando la superficie del materiale e modificandone le caratteristiche intrinseche. Il materiale risulta danneggiato esteriormente, il danno che si crea può essere uniforme o locale, in entrambi i casi è distruttivo per il componente, ma la peggiore tra i due è la corrosione locale: il più noto metodo di corrosione locale è il pitting (vaiolatura, Figura 2), in quanto non sempre è visibile ad occhio nudo, ma può penetrare molto in profondità nel materiale e questo causa un effetto pari a quello di una cricca nel materiale, e di conseguenza un innesco di rottura. All'interno del vaiolo (pit) potrebbe non esserci ossigeno, quindi la reazione di ossidazione dell'alluminio non è possibile e questo favorisce ancora di più la penetrazione in profondità.

Le caratteristiche tipiche di un pit di corrosione sono: un aspetto arrotondato, allungato o irregolare della cavità quando osservata perpendicolarmente alla superficie; la presenza di una “coda a cometa”, una linea o un alone (ovvero, una decolorazione superficiale) che si diffonde dalla cavità di corrosione; una certa quantità di prodotto di corrosione all’interno o immediatamente attorno alla cavità.



Figura 2, Punto di corrosione per vaiolatura

Il tipo di corrosione che può presentarsi in componenti aeronautici è la corrosione chimica, ovvero una corrosione per attacco diretto di sostanze chimiche, tra le quali si considera anche l’acqua.

La corrosione è un processo che sfrutta il movimento di cariche elettriche per creare sulla superficie del materiale zone catodiche e zone anodiche, questo fa sì che gli ioni che si liberano in superficie possano reagire con l’ambiente corrosivo esterno.

1.3 Cromo esavalente e normativa REACH

Il cromo (Cr) è un metallo di transizione del VI gruppo, del 4° periodo e del gruppo d. La sua configurazione elettronica è $[Ar]3d^54s^1$, questo lo caratterizza ad essere un materiale molto reattivo (acido forte). Gli stati di ossidazione più comuni del cromo sono +2, +3 e +6,

di cui +3 è il più stabile. I composti del cromo +6 (cromo esavalente) sono potenti ossidanti, e gli effetti tossici e cancerogeni del cromo esavalente sono principalmente imputati a questa caratteristica, rendendolo fortemente aggressivo nei confronti dei sistemi biologici. Per questa sua affinità a reagire, viene scelto questo materiale per modificare la superficie dei materiali e renderli maggiormente resistenti a corrosione.

Il cromo metallico e i composti del cromo trivalente non sono normalmente considerati pericolosi per la salute, ma i composti del cromo esavalente (cromati e bicromati) sono molto tossici se ingeriti o se i fumi vengono respirati. Dimostra irritabilità primaria ed è corrosivo sulla pelle e sulle mucose, può essere mortale se assorbito anche attraverso la pelle e se ingerito; l'inalazione può provocare spasmo dei bronchi, infiammazione ed edema della laringe e dei bronchi, polmonite chimica ed edema polmonare. Presenta frequentemente fenomeni di sensibilizzazione se inalato, e a contatto con la pelle.

Il REACH, ufficialmente regolamento (CE) n. 1907/2006, è un regolamento dell'Unione europea, del 18 dicembre 2006, concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (in inglese: Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals, da cui l'acronimo REACH).

La normativa REACH indica come cancerogene tutte le sostanze che contengono cromo esavalente:

- Composti del cromo VI
- Cromo (VI) triossido; anidride cromica
- Sali di cromo dell'acido cromico (VI); Tris(cromato) di dicromo

Secondo normativa, queste sostanze saranno da eliminare dai processi e dai prodotti entro il 2024.

2 Processi attuali

I processi attuali, per la protezione dalla corrosione dell'alluminio e delle sue leghe, prevedono l'utilizzo di cromo esavalente, grazie alla sua alta efficacia nella formazione del rivestimento e nella protezione del materiale.

I processi utilizzati in azienda, sono: conversione cromica, nella quale si utilizza acido cromico; ossidazione anodica cromica, in cui si utilizza acido cromico, che reagendo libera triossido di cromo; primer XPD, che utilizza cromato di stronzio come inibitore di corrosione.

Questi processi sono ormai standardizzati da anni, in quanto l'efficacia e l'efficienza sono le migliori trovate finora. Da anni si utilizzano a livello globale questi processi in diversi ambiti industriali; le migliorie applicabili sono state apportate, per cui i processi attuali sono in condizioni di utilizzo ottimali e con i controlli applicati in campo aeronautico i parametri di processo risultano ancora più stringenti e quindi i risultati ancora migliori.

2.1 Conversione cromica

La conversione cromica prevede la pulizia dei componenti e successivamente l'utilizzo di un bagno acido (pH circa 1,5) contenente acido cromico (H_2CrO_4), che reagendo con la superficie della lega di alluminio, crea un deposito sul materiale in grado di proteggerlo dalla corrosione.

2.1.1 Processo

MAG per eseguire la conversione cromica utilizza il prodotto Bonderite M-CR 1200S Aero, il cui contenuto è riportato in tabella (Tabella 3):

Chromic acid, dry (H_2CrO_4)	30-60%
Potassium tetrafluoborate (KBF_4)	10-30%
Potassium ferricyanide ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)	10-30%
Sodium fluoride (NaF)	1-10%
Potassium hexafluozirconate (K_2ZrF_6)	1-10%

Tabella 3, Composizione Bonderite M-CR 1200S Aero

La specifica fornita dal produttore indica una diluizione pari a 7,5 kg di prodotto ogni 1000 litri di acqua. Il bagno è controllato periodicamente sia in concentrazione che in acidità (pH 1,3-1,8), in modo da poterne regolare i parametri quando necessario, ed inoltre viene cambiato completamente dopo un definito numero di volte di utilizzo o dopo un determinato periodo di tempo.

Il processo, secondo normativa interna, rispetta i seguenti passaggi:

- Sgrassaggio manuale* con MEK (metiletilchetone), acetone o nafta alifatica.
- Sgrassaggio alcalino* con Oakite 61B ($60\div 80^\circ\text{C}$, $5\div 10$ minuti). La soluzione deve essere movimentata; la fase può essere ripetuta per componenti particolarmente sporchi; bisogna procedere il più in fretta possibile alla fase successiva per evitare l'asciugatura del materiale.
- Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Verificare che non ci siano fenomeni di idrorepellenza; verificare l'assenza della rottura del velo d'acqua (30 secondi minimo). Se una delle due verifiche viene a mancare, si può ripetere la fase precedente.
- Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, $2\div 5$ minuti). La conduttività (o conduttanza specifica) deve essere inferiore a $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$, per poter eliminare al meglio tutti i residui del processo precedente, che potrebbero influenzare il successivo (rimozione dei silicati).

- e) *Disossidazione acida* con Bonderite C-IC Smutgo NCB (15÷30°C, 2 minuti). Prima di procedere al trattamento bisogna agitare il liquido in vasca.
- f) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Movimentare intensamente il bagno; verificare l'assenza della rottura del velo d'acqua (30 secondi minimo). Nel caso di verifica negativa, ripetere il passaggio precedente.
- g) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività deve essere inferiore a 50 µS/cm.
- h) *Trattamento di conversione cromica* con Bonderite M-CR 1200S Aero (20÷40°C, 45÷300 secondi). Movimentare la soluzione prima di procedere al trattamento; effettuare drenaggio mantenendo i particolari sospesi sopra la vasca; rimuovere eventuali ristagni di soluzione; verificare la colorazione del componente (giallo/oro per essere validato).
- i) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Movimentare intensamente il bagno.
- j) *Lavaggio con acqua deionizzata (sigillatura)* (Temperatura 54÷60°C, 1 minuto). Movimentare intensamente il bagno.
- k) *Asciugatura in forno* (60°C). In alternativa usare aria compressa; rimuovere eventuale acqua presente nelle cavità; verificare asciugatura.

Il risultato del processo è un deposito di circa 50Å (0,5 µm), con lo scopo principale di aumentare resistenza a corrosione del materiale; ma questo deposito si rivela buono anche per: un leggero incremento della durezza, un ottimo fondo per un substrato a base epossidica e, caratteristica fondamentale, preserva la conduttività elettrica del materiale. Il colore dello strato depositato sulla superficie della lega d'alluminio è un giallo/oro, dato dalla presenza del cromo (Figura 3). La colorazione, e quindi il processo, risulta solo superficiale e non in grado di penetrare nel materiale.

Lo strato depositato risulta debole e facilmente rimovibile appena dopo l'immersione, ma una volta asciutto la resistenza e la durezza aumentano di molto. Si può anche far asciugare i componenti in aria, solitamente per almeno 24 ore.

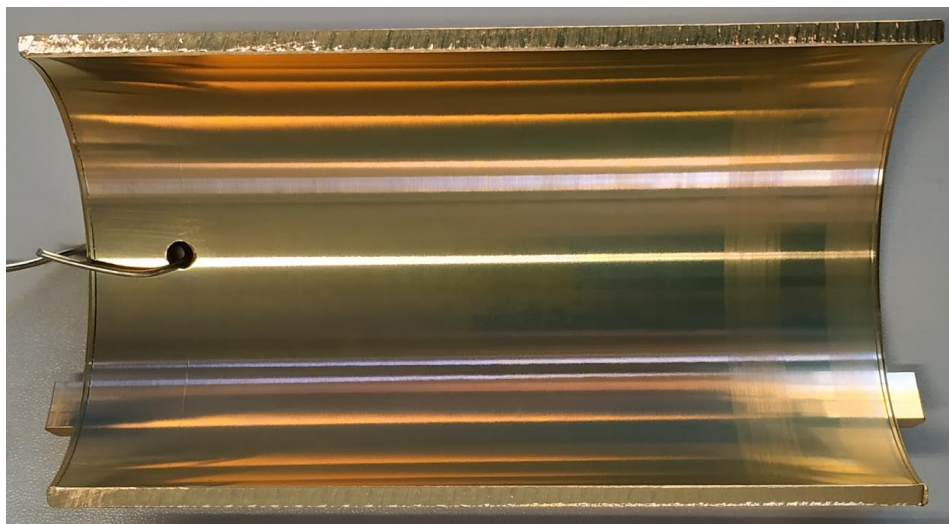
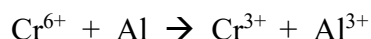


Figura 3, Componente trattato con conversione cromica

2.1.2 Analisi chimica del processo

A livello chimico, il processo inizia con una reazione di riduzione, il cromo esavalente, sotto forma di acido cromico, reagisce con l'alluminio riducendosi in cromo trivalente e ossidando l'alluminio:



Questi ioni formati in questa reazione reagiscono con gli ioni idrossido presenti nell'acqua per formare idrossidi:



Sotto determinate condizioni, presenti in vasca, questi idrossidi si depositano con l'eliminazione dell'acqua per formare una soluzione colloidale di particelle molto piccole. Il “gel” è costituito da uno scheletro solido tridimensionale di ossidi e idrossidi su scala nanometrica, racchiusi in una fase liquida. La struttura del gel dipende dalla concentrazione degli elementi e dal pH.

Durante l'asciugatura del film venuto a crearsi si ha un fenomeno di compressione, è questo che rende la superficie del materiale finale leggermente più dura e maggiormente resistente

ad abrasione. Completata l'asciugatura, lo strato superficiale si presenta sotto forma di colloide solido (detto "xerogel") ricco di pori nel caso in cui non viene effettuata una sigillatura del materiale, altrimenti questi vengono ridotti. La presenza di una leggera porosità aumenta la verniciabilità del substrato.

Il rivestimento finale è costituito principalmente da ossido di cromo trivalente (Cr_2O_3), o un misto di ossidi di cromo trivalente ed esavalente (CrO_3); l'alluminio che prende parte a questa reazione è relativamente poco, ma forma comunque ossidi (Al_2O_3), anch'essi aumentano la resistenza a corrosione.

Il ritiro del rivestimento durante la solidificazione fa sì che la superficie si rompa in molte scaglie microscopiche, riconosciute come "dried mud" (Figura 4). Tuttavia, la soluzione intrappolata tra le scaglie continua a reagire con il metallo di base e questo porta ad avere un rivestimento finale continuo e coprente l'intera superficie.

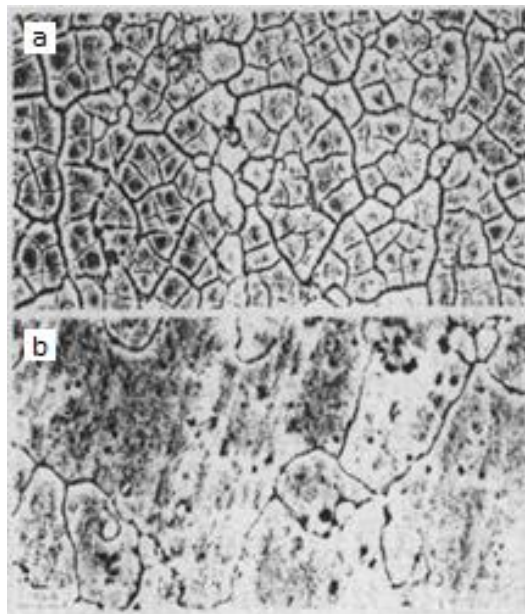


Figura 4, Superficie che presenta "Dried Mud"; a) 3 minuti di trattamento; b) 1 minuto di trattamento [1]

La maggior parte del cromo esavalente reagisce con l'alluminio e dà origine al cromo trivalente, ma una certa quantità (fino al 25%) di Cr(VI) rimane intrappolata nel rivestimento essiccato, nella zona più vicina al metallo base.

La presenza di questi atomi di cromo esavalente possono attivarsi nel momento in cui il componente viene bagnato o quando lo strato superiore di protezione viene a mancare. La

presenza di questi residui di Cr(VI) è positiva per la resistenza a corrosione del materiale, in quanto oltre a prevenire la corrosione, può essere in grado di ripristinare il rivestimento nel momento in cui questo viene a mancare a causa di un inizio di corrosione.

2.1.3 Controlli su prodotto e processo

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo sul 100% del lotto, per verificare: uniformità, continuità, colore giallo/dorato, assenza di graffiature o altre difettosità, assenza di zone prive di rivestimento.
- Controllo di adesione e polverulenza su 3 pezzi per lotto, per verificare l'assenza di polvere superficiale: dopo almeno 30 minuti di tempo di asciugatura in forno ($50\div 60^{\circ}\text{C}$) si strofina la superficie 10 volte con un panno bianco asciutto e si deve verificare l'assenza di colorazione giallo/oro sul panno e non si devono manifestare segni di rimozione del rivestimento sul materiale.

Il controllo del processo viene eseguito in maniera periodica tramite l'esecuzione di test su provini standard, il controllo della strumentazione e l'analisi dei bagni del processo:

- Adesione ad umido della vernice (controllo mensile): per eseguire il test, bisogna processare due provini ed applicargli uno strato di primer polimerico (XPD) entro 72 ore dal processo, successivamente viene immerso per 24 ore in acqua distillata. Infine, si applica una striscia di nastro 3M, tipo 250, si effettuano delle incisioni in corrispondenza del bordo del nastro e si effettua la prova a strappo, strappando il nastro in maniera rapida e mantenendo la perpendicolarità rispetto alla superficie del provino.
- Prova di resistenza a corrosione (controllo mensile): è la prova più importante sul provino, perché indica a livello pratico per quanto tempo il rivestimento sia in grado di resistere ad ambiente corrosivo. La prova prevede la preparazione di 6 provini, come da processo; 5 di questi vanno inseriti in *nebbia salina* (vedere paragrafo 2.1.4) per 168 ore ed il restante viene mantenuto inalterato come confronto (Figura 5). I provini estratti dalla nebbia salina devono essere lavati con acqua corrente e asciugati con aria calda ($\text{max } 38^{\circ}\text{C}$). Per poter essere considerata valida la prova la superficie

non deve presentare più di 5 puntinature isolate (vaiolature) non più larghe di 0,8 mm di diametro, escludendo i bordi (6 mm) e le zone di afferraggio; e la superficie complessiva dei 5 provini non dovrà mostrare più di 15 puntinature, con le stesse esclusioni già descritte.

- Prova del peso del rivestimento (controllo mensile): si calcola la superficie trattata del provino (S), si misura il peso del provino con il rivestimento (P1), si rimuove il rivestimento con una miscela di acido nitrico e acqua, si sciacquano i provini in acqua deionizzata e si asciugano, si ripesa il provino (P2); si ripete il processo a partire dalla rimozione del rivestimento fino ad arrivare ad avere un peso P2 costante (variazione massima 0,1mg); infine, viene valutato il peso del rivestimento come differenza del peso iniziale e finale rapportato alla superficie del provino $(P1-P2)/S$.
- Controllo della qualità dell'aria compressa (controllo quotidiano): l'aria compressa deve essere filtrata e liberata da olio o altri contaminanti. Per il controllo ci sono due metodi; il primo metodo prevede di spruzzare l'aria per 10÷20 secondi da una distanza di 75 mm su un filtro di carta bianco dove non dovrà apparire alcuna traccia di contaminazione; il secondo metodo prevede di spruzzare l'aria su uno specchio pulito da una distanza di 20÷25 cm per un tempo di 15÷30 secondi, la superficie dello specchio non dovrà mostrare alcun segno di contaminazione.
- Controllo di timer e termoregolatori: controllo annuale effettuato sulla strumentazione di misura dalla sala metrologica.
- Controllo chimico dei bagni (controllo settimanale, Tabella 4): viene prelevato un campione da tutte le vasche di processo. Viene analizzato il pH delle vasche principali di processo, in questo caso solo quella della vasca contenente Alodine, il pH deve essere compreso tra 1,3 e 1,8. Viene analizzata la concentrazione di tutte le vasche utilizzando un titolatore, ed i risultati devono essere registrati per avere uno storico della funzionalità delle vasche e come documento necessario per quantificare le aggiunte alle vasche per riportare i valori a livello. Viene analizzata la conducibilità dell'acqua nelle vasche di risciacquo (anche se deve essere eseguito un controllo prima e dopo ogni lotto).

CONTROLLO BAGNI GALVANICI								
RICHIESTA DI PROVA N° BMO48/CAM/2020								
PROCESSO	VASCA N°	VOL. VASCA	DENOMINAZIONE	VALORI RICHIESTI	TEMPERATURA °C (se richiesto)	RISULTATI ANALITICI	AGGIUNTE	RIS. POST AGGIUNTA
ALODINE 1200S	11	1350L	ALODINE 1200 S	pH 1,3÷1,8		✓ 1,6		
				Punti di Cromo 6,5÷9,5		✓ 8,2		
OX ANODICA CROMICA	14	1438L	OX ANODICA TIPO 1	pH 0,8 max		✓ 0,5		
				CrO3 Lib. 30÷50 g/L min.		✓ 40		
				CrO3 Tot. 35÷100 g/L		✓ 71,2		
				AlO3 1,5÷10 g/L		✓ 5,3		
				Cloruri/ Solfati (invio campioni)	Inviati il 20/11/20			
	34	576L	RISCIACQUO FINALE	Conducibilità 100µS/cm max		✓ 5,8		
	16	1440L	SIGILLATURA	Conducibilità 100µS/cm max		✓ 3,2		
OX ANODICA DURA	26	1200L	OX ANODICA DURA	H2SO4 300÷330 g/L		✓ 325,9		
				Alluminio 10 g/L max		✓ 1,2		
VASCHE COMUNI	1	1350L	PULIT. ALC. OAKITE 61-B	Oakite 61-B 40÷50 g/L		✓ 50		
	9	1350L	DISSODIAZIONE	SMUT GO 22÷28% V		✓ 23		
	17	1350L	PULIT. ALC. OAKITE 90	Oakite 90 65÷85 g/L		✓ 69,8		

Tabella 4, Esempio di tabella di controllo

In generale, i difetti accettabili sono macchie dovute a zone screziate causate dal condizionamento superficiale del metallo, per esempio le zone deformate plasticamente.

I particolari che non superano i controlli previsti, devono procedere con l'asportazione del trattamento galvanico e devono essere ritrattati eseguendo il processo indicato ed effettuando tutti i controlli possibili, nel minor tempo possibile.

La verniciatura del componente non può avvenire prima di 6 ore dopo la fine del processo e non oltre le 72 ore.



Figura 5, a) Provino di riscontro; b) Provino trattato in nebbia salina

2.1.4 Prova sperimentale

È stata eseguita una prova per vedere la differenza tra un componente trattato con conversione cromica ed uno non trattato. Il componente in questione è una camicia di un “dumper”, ovvero lo smorzatore inserito all’attacco delle pale dell’elicottero.

Il componente è stato tagliato in due parti uguali, una delle due è stata trattata e l’altra è solo stata pulita con MEK (Figura 6).



Figura 6, Sezioni del "dumper", a sinistra il componente pulito con MEK, a destra il componente trattato con conversione cromica

Successivamente sono state inserite in nebbia salina per una settimana.

Il risultato è stato registrato a diversi intervalli di tempo: 24, 48, 72, 96 e 168 ore (Figura 7). Dopo 24 ore non si sono notati cambiamenti di aspetto del componente non trattato ed un leggero scolorimento del componente trattato (a); dopo 48 ore il componente è risultato molto simile al giorno precedente (b); dopo 72 ore si sono presentati i primi evidenti segni di vaiolatura sul componente non trattato con una ben visibile scia a partire dal punto di corrosione, mentre si è notato un effettivo sbiadimento nel componente trattato, ma non la presenza di corrosione (c); dopo 96 ore il numero di punti di corrosione nel componente non trattato è aumentato, mentre il componente trattato non ha subito modifiche dal giorno precedente (d); infine, dopo 168 ore il componente non trattato è risultato gravemente danneggiato da molti punti di corrosione, mentre il componente trattato ha presentato alcuni punti di corrosione (e), dovuti probabilmente al fatto che la superficie del componente non aveva subito ancora tutte le lavorazioni necessarie prima del trattamento galvanico, in quanto pezzo di scarto di produzione.

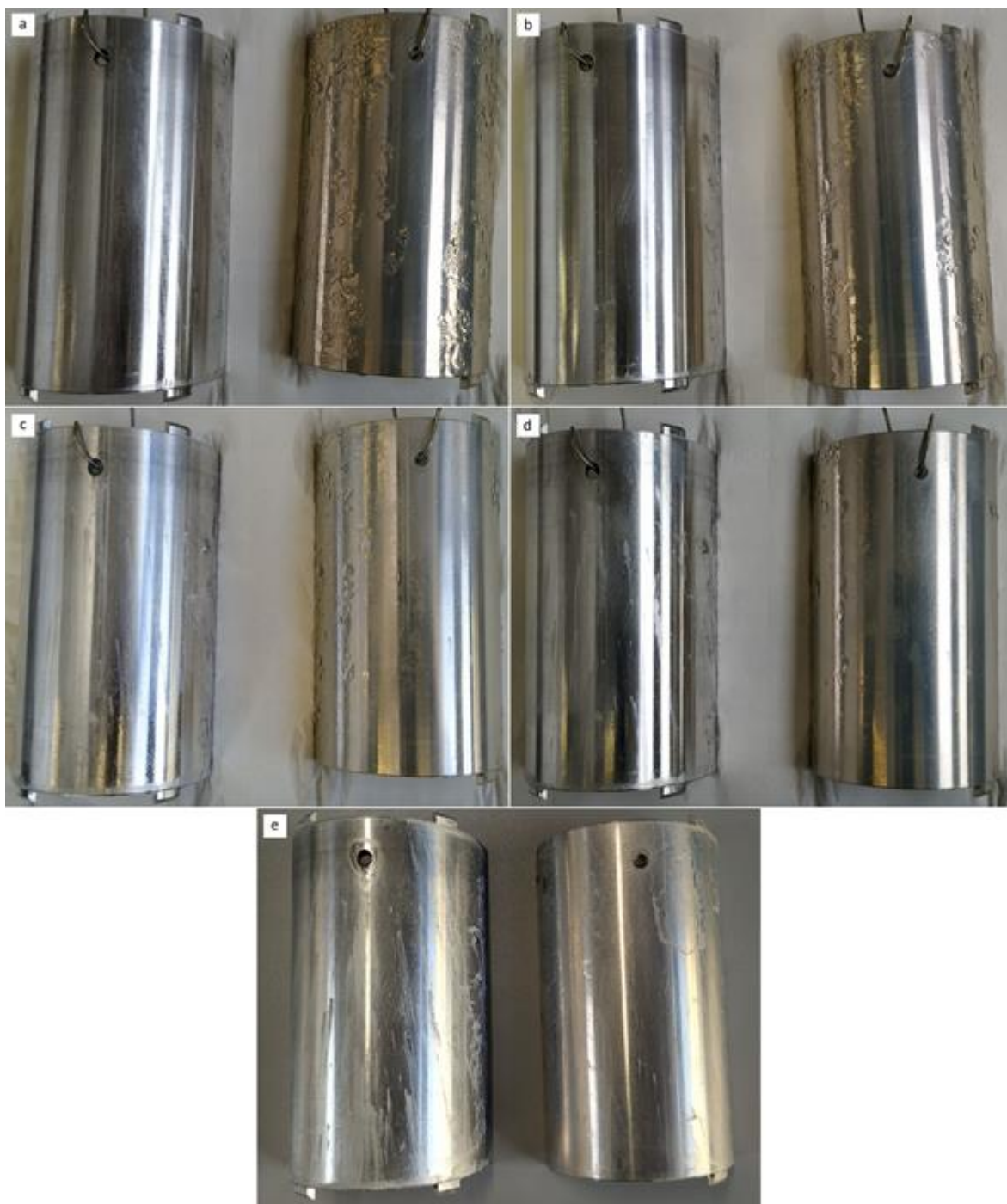


Figura 7, Tempo in nebbia salina; a) 24 ore; b) 48 ore; c) 72 ore; d) 96 ore; e) 168 ore

Il risultato complessivo ottenuto è che nel caso della parte trattata si sono presentati solo alcuni punti di corrosione (accettabili), mentre nel componente non trattato si sono presentati molti più punti di corrosione, che avrebbero sicuramente deteriorato più velocemente il

componente, causandone una riduzione di durata operativa e di prestazioni di resistenza a fatica.

Inoltre, in alcune zone i componenti hanno mostrato peggiori caratteristiche di resistenza, dovuti all'inclinazione all'interno della vasca di nebbia salina, che ha causato ristagno di acqua con elevata concentrazione di sale (Figura 8), ma comunque si può notare una maggior resistenza notevole del componente trattato chimicamente.

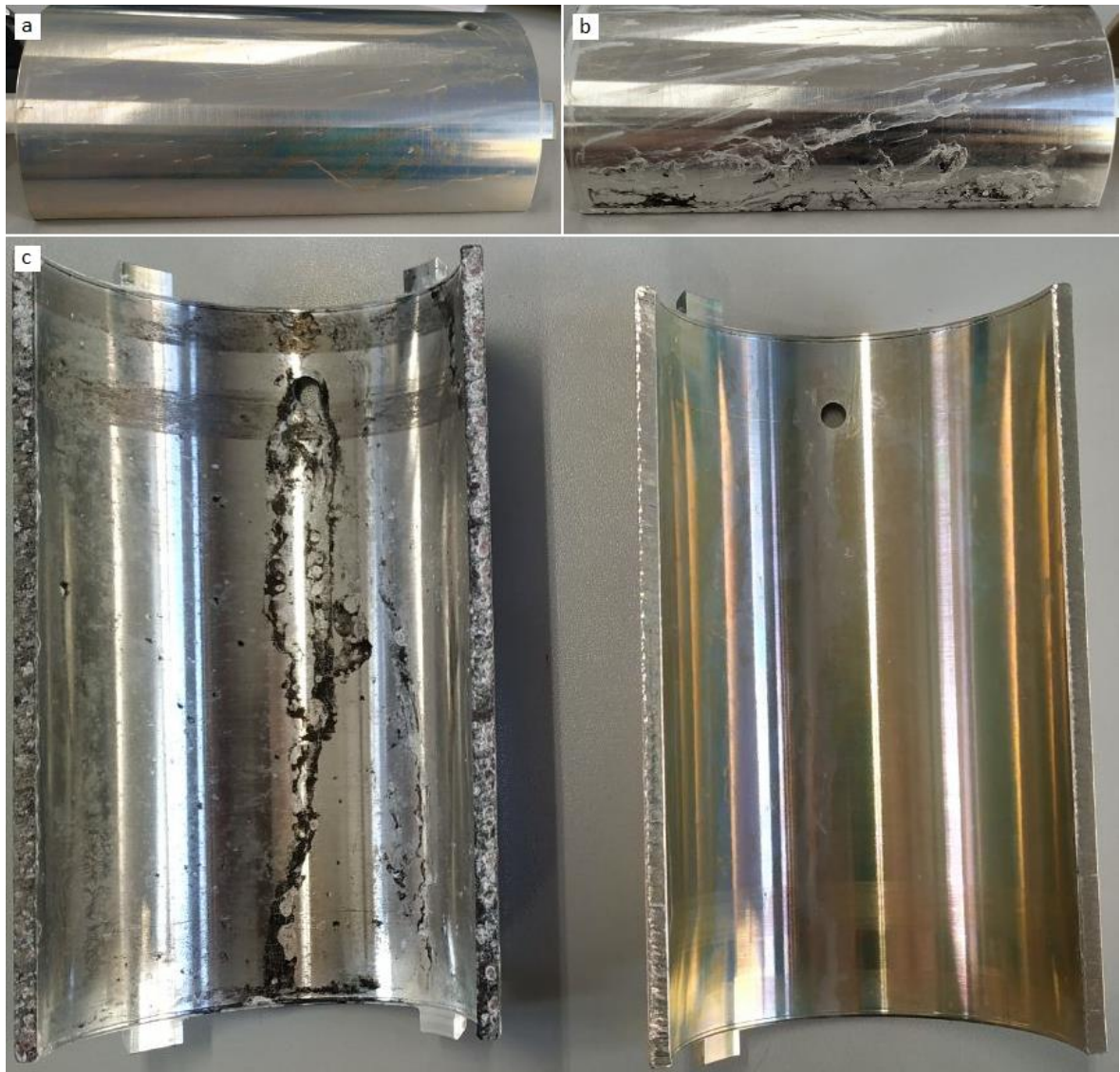


Figura 8, zone con maggiore corrosione, a) lato con maggior ristagno del componente senza trattamento; b) lato con maggior ristagno del componente con trattamento; c) zona interna del componente, a sinistra il componente senza trattamento, a destra quello con conversione cromica

Di seguito sono riportati in dettaglio i punti di vaiolatura presenti nel componente non trattato e nel componente trattato con conversione cromica (Figura 9). Si può notare come nel caso del punto di corrosione nel componente senza trattamento (a) la scia di sale che si viene a formare si deposita sul materiale e di conseguenza crea un ambiente maggiormente corrosivo, mentre nel caso del componente trattato (b), la scia di sale non si viene a formare, perché viene asportato insieme allo strato superficiale formato durante la conversione cromica.

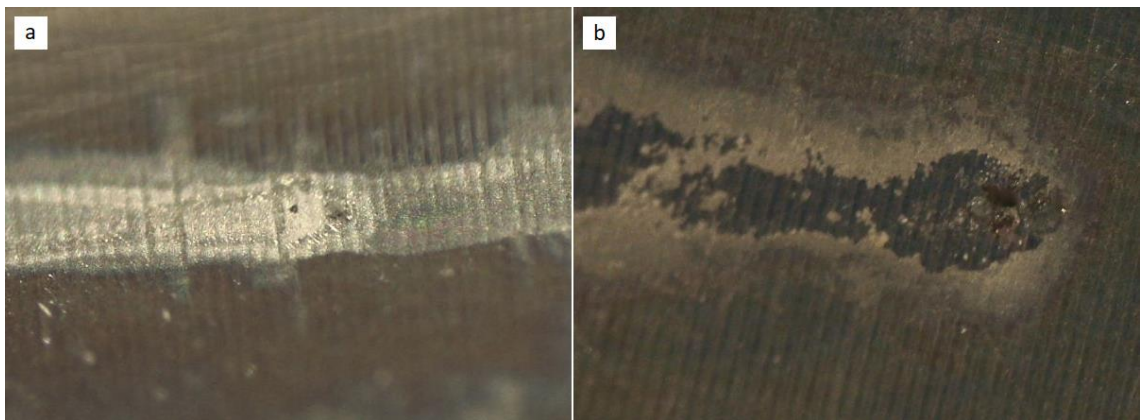


Figura 9, Punto di corrosione (ingrandimento 30X), a) componente non trattato; b) componente trattato

2.1.5 Nebbia salina

La prova in nebbia salina è un test standardizzato che consente di verificare la resistenza di un materiale o l'efficacia di rivestimenti superficiali organici e inorganici nel proteggere il substrato contro la corrosione.

Il test, utile per confrontare e valutare qualitativamente materiali e rivestimenti prodotti con tecnologie, spessori e porosità differenti, spesso è utilizzato per verificare che un prodotto sia conforme a determinate specifiche qualitative o semplicemente per raccogliere informazioni sulla sua resistenza a corrosione in questo tipo di ambiente.

In azienda, i test vengono eseguiti solamente su provini (250x75x1 mm), questo perché la quasi totalità dei componenti potrebbero avere punti di ristagno della soluzione corrosiva e quindi un peggioramento della resistenza a corrosione ed anche perché produrrebbe uno scarto di un componente.

La nebbia salina neutra utilizza il vapore di una soluzione di acqua e sale (NaCl puro) al 5% per accelerare il processo di corrosione, i provini devono essere inseriti inclinandoli, sul lato più lungo, di $6\pm 2^\circ$ rispetto alla verticale, in modo che una faccia sia maggiormente esposta, ma allo stesso tempo non ristagni la soluzione sul provino.

In funzione del tipo di trattamento eseguito sul componente e dai dati indicati da specifica si inseriscono i provini per un determinato tempo, che può variare dalle 2 ore (acciai passivati) alle 2 settimane (ossidazione anodica cromica e ossidazione anodica dura).

I controlli da effettuare per mantenere costante il punto di funzionamento della macchina sono (Tabella 5):

- Controllo della concentrazione: si preleva la condensa che viene a crearsi nella vasca della nebbia salina e si utilizza un misuratore che restituisce la concentrazione di sale. Questa deve essere mantenuta al $5\pm 1\%$, nel caso in cui fosse troppo alta o troppo bassa si può intervenire riempiendo la vasca di pescaggio della macchina con una soluzione a concentrazione rispettivamente minore o maggiore rispetto alla soluzione standard, in modo da riportare la concentrazione vicina al 5%.
- Controllo del pH: si misura con un pHmetro il pH della soluzione condensata. Il pH deve essere compreso tra 6,5 e 7,2, se risulta troppo alto o troppo basso si regola utilizzando soda.
- Controllo della costante pluviometrica: si misura la quantità di acqua che condensa su una superficie nota. Ottenuto un valore si decide se aprire di più o di meno la valvola che regola l'ugello della vasca della nebbia salina. Il valore deve essere compreso tra 1 e 2 ml/h.

Tutti i dati registrati dalle analisi devono essere mantenuti come storico.

DATA Gg/mm/aa Ora prelievo	TEMPERATURA		ACQUA CONDENSATA			FIRMA / TIMBRO
	CAMERA 35±2 °C	UMIDIFIC. 47 °C	COSTANTE PLUVIOMETRICA 1÷2 ml/h	Ph 6.5÷7.2	CONTENUTO SALE 5 ± 1 %	
19/10/20 h 10	35	47	1.9	7.1	4.5	
20/10/20 h 10	35	47	1.9	7.1	4.5	
21/10/20 h 10	35	47	1.9	7.1	5.4	
22/10/20 h 10	35	47	1.8	7.1	5.5	
23/10/20 h 10	35	47	1.9	6.9	5.8	
24/10/20 h 10	35	47				
25/10/20 h 10	35	47				
26/10/20 h 10	35	47	1.9	6.5	5.9	
27/10/20 h 10	35	47	1.9	6.7	6	
28/10/20 h 10	35	47	1.8	6.7	5.8	
29/10/20 h 10	35	47	2.0	6.7	5.3	
30/10/20 h 10	35	47	1.9	6.6	5.3	
31/10/20 h 10	35	47				
01/11/20 h 10	35	47				
02/11/20 h 10	35	47	1.8	6.7	5.4	

Tabella 5, Esempio di tabella di registrazione dei valori

La durata della prova in nebbia salina non ha una corrispondenza in durata in anni del componente, questo perché le condizioni della nebbia salina non sono riscontrabili durante l'utilizzo del componente. La prova di resistenza in nebbia salina non serve quindi a capire a quanti anni di utilizzo può resistere il componente, ma può servire solo come confronto tra diversi trattamenti e come parametro calcolabile in tempi ridotti ed in modo standardizzato.

2.2 Ossidazione anodica cromica

L'ossidazione anodica cromica (detta anche anodizzazione) è un processo elettrochimico non spontaneo mediante il quale uno strato protettivo di ossido si forma sulla superficie del metallo trattato grazie all'utilizzo del cromo e lo protegge dalla corrosione.

2.2.1 Processo

MAG per eseguire l'ossidazione anodica cromica utilizza cromo quasi puro, il contenuto è riportato in tabella:

Cromo	Cr 99,70 % min
Sodio	Na 0,20 % max
Cloro	Cl 100 mg/kg max
Ferro	Fe 50 mg/kg max
Solfato	SO ₄ 250 mg/kg max

Tabella 6, Composizione cromo commerciale

Per il calcolo della concentrazione, si valuta il cromo libero, ovvero il cromo che è in grado di prendere parte alla modifica superficiale del materiale. È pari ad una diluizione di 40 kg in 1000 litri di acqua, il pH deve essere mantenuto inferiore a 0,8. Il bagno deve essere controllato in concentrazione e pH periodicamente, in modo da sapere se è necessario effettuare modifiche per far rientrare i parametri in quelli di utilizzo ottimali.

Il processo, secondo normativa interna, rispetta i seguenti passaggi, che sono del tutto simili a quelli visti per la conversione cromica, in quanto il materiale considerato è sempre una lega di alluminio:

- a) *Sgrassaggio manuale* con MEK, acetone o nafta alifatica.
- b) *Sgrassaggio alcalino* con Oakite 61B (60÷80°C, 5÷10 minuti). La soluzione deve essere movimentata; la fase può essere ripetuta per componenti particolarmente

sporchi; bisogna procedere il più in fretta possibile alla fase successiva per evitare l'asciugatura del materiale.

- c) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Verificare che non ci siano fenomeni di idrorepellenza; verificare l'assenza della rottura del velo d'acqua (30 secondi minimo). Se una delle due verifiche viene a mancare, si può ripetere la fase precedente.
- d) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività (o conduttanza specifica) deve essere inferiore a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, per poter eliminare al meglio tutti i residui del processo precedente, che potrebbero influenzare il successivo (rimozione dei silicati).
- e) *Disossidazione acida* con Bonderite C-IC Smutgo NCB (15÷30°C, 2 minuti). Prima di procedere al trattamento bisogna agitare il liquido in vasca.
- f) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Movimentare intensamente il bagno; verificare l'assenza della rottura del velo d'acqua (30 secondi minimo). Nel caso di verifica negativa, ripetere il passaggio precedente.
- g) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività deve essere inferiore a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- h) *Trattamento di anodizzazione cromica* con acido cromico (35±2°C, acido cromico libero 30÷50g/l, acido cromico totale 35÷100g/l, 55÷65 minuti). Movimentare leggermente la soluzione prima di procedere al trattamento; incrementare la tensione di 5 Volt al minuto fino a raggiungere il voltaggio richiesto (40±2V per serie 2000, 5000 e 6000, 20±2V per serie 7000); finito il tempo di trattamento bisogna interrompere la corrente e estrarre i componenti dal bagno; effettuare drenaggio mantenendo i particolari sospesi sopra la vasca; rimuovere eventuali ristagni di soluzione.
- i) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Movimentare intensamente il bagno.
- j) *Risciacquo finale con acqua deionizzata* (Temperatura 60°C massimo, 1 minuto, conducibilità 100 μS). Movimentare il bagno con efficace turbolenza.
- k) *Sigillatura* (Temperatura 96°C minimo, 10÷20 minuti, conducibilità 100 μS).
- l) *Asciugatura in forno* (60°C). In alternativa usare aria compressa; rimuovere eventuale acqua presente nelle cavità; verificare asciugatura.

Il risultato del processo (Figura 10) è la formazione di uno strato di circa 5 μm , con lo scopo di aumentare resistenza a corrosione del materiale; ma questo deposito si rivela ottimo anche per incrementare la durezza del materiale e preservare la conduttività elettrica, anche se leggermente meno della conversione cromica, in quanto lo strato di ossido diamagnetico è superiore. Il colore dello strato depositato sulla superficie della lega di alluminio può essere colorato grazie alla porosità dello strato, ma solitamente viene mantenuto il colore del metallo di base.



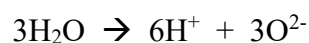
Figura 10, Componente trattato con ossidazione anodica cromica

2.2.2 Analisi chimica del processo

Quando una corrente elettrica (CC) fornita da un circuito elettrico esterno (catodo) viene fatta circolare attraverso una cella elettrolitica nella quale l'alluminio immerso in una soluzione acquosa funge da anodo (polo positivo), gli ioni negativi (anioni) formati dalla dissociazione soprattutto dell'ossigeno, migrano, per attrazione tra le cariche opposte, verso l'anodo positivo, l'alluminio, al quale cedono le cariche elettriche che trasportano. Lo strato depositato sulla superficie risulta essere uno strato di ossido di alluminio formatosi tramite processo elettrolitico.

Nel materiale avviene una vera e propria trasformazione superficiale: l'alluminio nudo reagisce con l'ossigeno che si sviluppa durante il processo di elettrodeposizione e forma ossido di alluminio (o allumina).

La qualità e le proprietà dell'ossido anodico dipendono molto dalle condizioni del processo come la concentrazione dell'acido cromico, la densità di corrente, la temperatura del bagno, la durata del trattamento e il contenuto di alluminio disciolto. Il processo elettrochimico scatena l'attivazione di due reazioni:



sommando i due processi parziali si dà origine a:



la formazione dell'ossido è dovuta alla migrazione degli ioni Al^{3+} verso l'ambiente e la contemporanea migrazione di ioni O^{2-} dall'ambiente verso il substrato metallico (Figura 11).

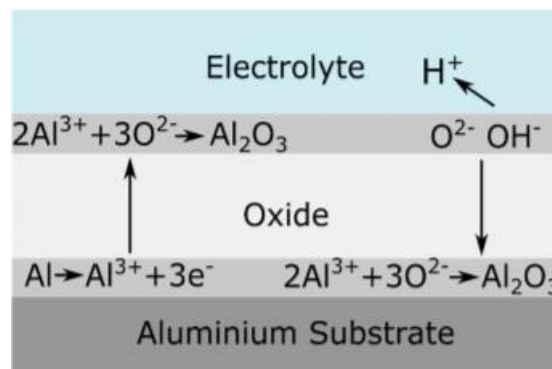


Figura 11, Rappresentazione chimica dell'anodizzazione [2] [3]

Il processo è ostacolato dalle impurità presenti in superficie, in quanto, anche dopo sgrassaggio alcalino e disossidazione acida, la superficie può presentare impurità o semplicemente degli elementi di lega che la caratterizzano. Inoltre, è ostacolato anche dalla presenza di acqua, in quanto può legarsi all'ossigeno e dare forma ad idrossidi.

Per il corretto funzionamento del processo bisogna valutare per ogni componente la densità di corrente da applicare, la temperatura massima raggiungibile e la concentrazione elettrolitica.

L'ossido che si viene a formare da questa reazione elettrochimica con acido cromatico è diviso in due sezioni:

La zona inferiore (a contatto con il metallo) è una zona che corrisponde a meno dell'1% (circa 30 nm) del totale dell'altezza dell'ossido che si viene a creare e viene chiamato “strato barriera”, che risulta molto compatto e duro. Lo strato barriera è lo stesso strato che si forma normalmente quando l'alluminio viene esposto all'aria e reagisce con l'ossigeno presente per dare forma ad uno strato uniforme di ossido di alluminio, ma nel caso dell'anodizzazione, lo strato risulta maggiormente adeso al substrato metallico. Questo strato cresce molto velocemente e il suo spessore dipende dalla tensione indotta nella vasca. Pur essendo un ossido dielettrico è in grado di far passare la corrente, dato il suo ridotto spessore, e questo potrebbe portare, per effetto Joule, ad un aumento superficiale della temperatura e quindi ad un degradamento superficiale dello strato appena formato, per questo motivo è necessaria l'agitazione della vasca e il controllo della temperatura.

La zona superiore viene chiamata “strato poroso”, questo nome deriva dalla struttura dell'ossido che si crea, ovvero una struttura a crescita colonnare a base esagonale con un piccolo foro al centro, per l'intera altezza dello strato. A differenza dello strato barriera, che cresce dal materiale verso l'esterno, questo strato ha una crescita complessa, in quanto si forma in superficie e tende ad accrescersi asportando ioni Al^{3+} dal substrato per depositarli come ossido (Figura 12).

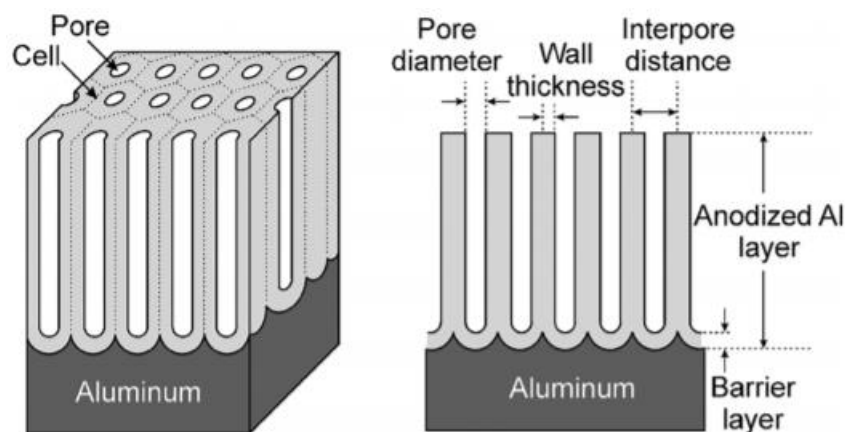


Figura 12, Struttura porosa dell'ossido di alluminio [2] [4]

La geometria di questo strato poroso non lo rende adatto ad essere uno strato protettivo dalla corrosione, in quanto, se viene esposto in ambiente corrosivo, le molecole riescono ad

entrare all'interno dei pori e percorrere l'intera altezza dello strato poroso indisturbati, fino a raggiungere il sottile strato barriera. Per evitare questo, è fondamentale la sigillatura del materiale; la sigillatura avviene normalmente in acqua deionizzata a temperature prossime all'ebollizione, o in alcuni casi si può effettuare in soluzione di acetato di nichel; questo passaggio fondamentale è in grado di sigillare i pori e quindi rendere più compatto l'intero strato superficiale e di conseguenza renderlo maggiormente resistente alla corrosione.

La particolarità di questo processo è che lo strato protettivo che si forma in superficie non è un deposito, ma la modifica della superficie stessa del materiale. Questo implica che, a differenza della conversione cromica, non si ha un deposito di cromo (tossico), ma si utilizza acido cromico solo per favorire questa reazione di creazione dell'ossido. Viene utilizzato acido cromico grazie alla sua alta reattività e quindi grazie alla sua alta capacità di creare uno strato di spessore elevato di ossido.

2.2.3 Controlli su prodotto e processo

Essendo anche l'ossidazione anodica cromica un processo finalizzato all'incremento della resistenza a corrosione del materiale, come la conversione cromica, i controlli da effettuare sul prodotto e sul processo sono del tutto simili; di seguito sono riportati i controlli con specificata la differenza rispetto al caso della conversione cromica nel caso in cui ci fosse.

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo sul 100% del lotto.
- Controllo della continuità del rivestimento: si utilizza un multimetro per verificare che non ci siano indicazioni di discontinuità in termini di trasmissione di corrente.
- Controllo di adesione e polverulenza su 3 pezzi per lotto.

Il controllo del processo viene eseguito in maniera periodica tramite l'esecuzione di test su provini standard, il controllo della strumentazione e l'analisi dei bagni del processo:

- Prova di resistenza a corrosione (controllo mensile): le caratteristiche di questa prova sono le stesse del caso della conversione cromica, ma il tempo che devono superare i provini in nebbia salina è di 336 ore, ovvero il doppio (Figura 13).
- Prova del peso del rivestimento (controllo mensile).

- Controllo della qualità dell'aria compressa (controllo quotidiano).
- Controllo di timer e termoregolatori (controllo annuale).
- Controllo di voltmetri e amperometri (controllo semestrale): controllo effettuato sulla strumentazione dalla sala metrologica.
- Controllo chimico dei bagni (controllo settimanale).

I particolari che non superano i controlli previsti, devono procedere con l'asportazione del trattamento galvanico e devono essere ritrattati eseguendo il processo indicato ed effettuando tutti i controlli possibili, nel minor tempo possibile.

La verniciatura del componente non può avvenire prima di 6 ore dopo la fine del processo e non oltre le 16 ore nel caso in cui la superficie non venisse sigillata e 72 ore nel caso in cui il ciclo venisse concluso con sigillatura.

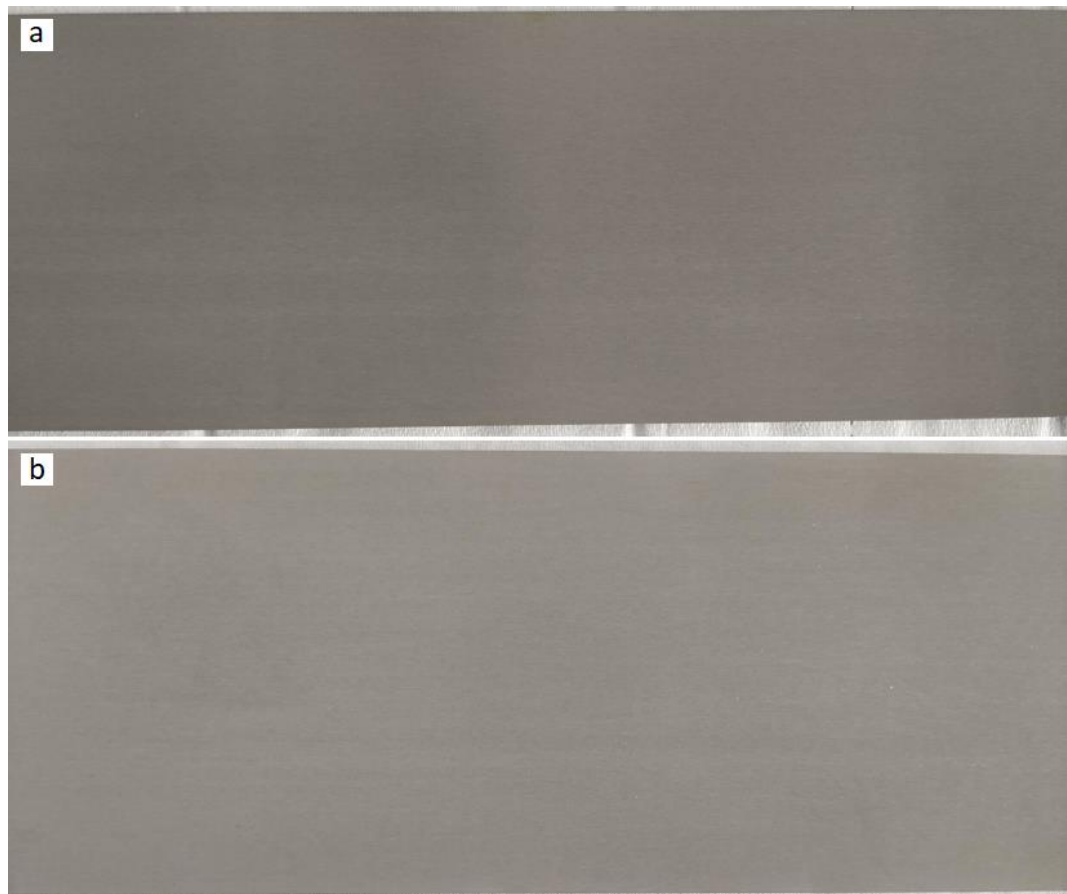


Figura 13, a) Provino di riscontro; b) Provino trattato in nebbia salina

2.2.4 Prova sperimentale

È stata eseguita una prova per vedere la differenza tra un componente trattato con ossidazione anodica cromica ed uno solo sgrassato e disossidato, questo per far notare maggiormente la differenza tra i due componenti, in quanto il componente che viene sgrassato e disossidato risulterà molto meno resistente alla corrosione. Il componente in questione è un supporto (Figura 14).



Figura 14, a sinistra il componente sgrassato e disossidato, a destra il componente trattato

I due componenti uguali sono stati inseriti in nebbia salina per due settimane e sono stati registrati i cambiamenti ad intervalli di 72, 168, 240 e 336 ore (Figura 15). Dopo 72 ore di processo si può notare una elevata corrosione nel componente sgrassato e disossidato, mentre la quasi totale assenza di corrosione nel componente trattato, se non in zone in cui si è presentato ristagno di soluzione salina (a); questo problema è dovuto alla forma del componente, in quanto solitamente in nebbia salina non vengono inseriti i pezzi finiti ma solamente i provini con una determinata inclinazione. Dopo 168 ore, il componente con trattamento ha iniziato a presentare notevoli segni di corrosione in tutte le zone con ristagno di soluzione, mentre il componente non trattato ha presentato corrosione in ogni punto della superficie, eccetto per alcune zone non ben esposte alla nebbia salina (b). Dopo 240 ore, il risultato è stato del tutto simile a quello delle 168 ore (c). Infine, dopo 336 ore si può notare il componente non trattato completamente attaccato dalla corrosione superficiale, mentre il componente trattato ha presentato corrosione in tutte le zone con ristagno ma ha resistito

ottimamente nelle superfici disposte correttamente secondo quanto previsto dal normale utilizzo della nebbia salina (d).

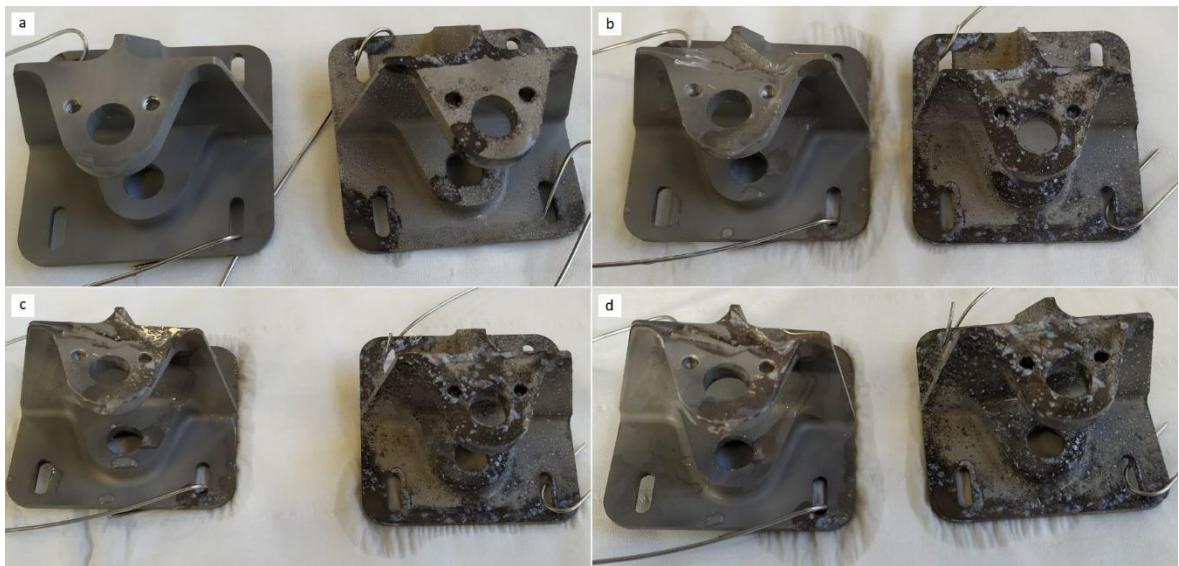


Figura 15, Tempo in nebbia salina; a) 72 ore; b) 168 ore; c) 240 ore; d) 336 ore

Il risultato complessivo ottenuto è che nel caso della parte trattata si sono presentati solo alcuni punti di corrosione dovuti all'orientamento del componente, mentre nel particolare non trattato si sono presentati molti più punti di corrosione, che avrebbero sicuramente portato ad un più rapido deterioramento del componente e quindi una sostituzione più frequente. Considerando però zone ugualmente disposte nello spazio si può notare un'effettiva differenza del comportamento della superficie; anche in questo caso la resistenza a corrosione è risultata incrementata di molto nel caso del componente trattato (Figura 16).

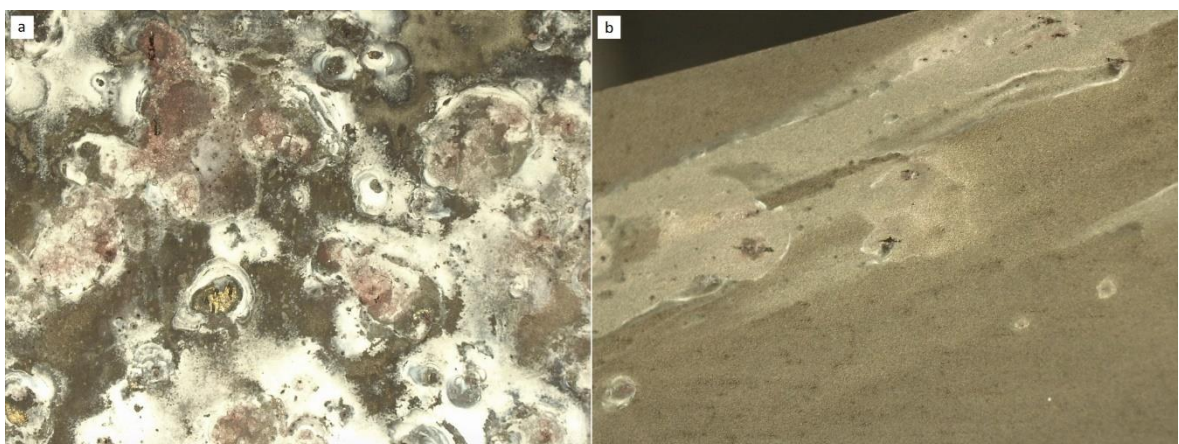


Figura 16, Punto di corrosione (ingrandimento 10X), a) componente non trattato; b) componente trattato

2.3 Primer XPD

XPD è un primer a base epossidica poliammidica contenente cromato di stronzio (SrCrO_4), il quale funziona da inibitore di corrosione. Solitamente viene applicato su un substrato già trattato chimicamente, per esempio viene spesso utilizzato come rivestimento dopo conversione cromica o dopo ossidazione anodica cromica.

Il primer viene utilizzato sia come protettivo della superficie del materiale, in modo da non rischiare di rovinare le lavorazioni galvaniche durante il maneggiamento del componente, sia per fini estetici, in quanto il primer ha anche la funzione di rendere più facile la deposizione di uno strato di vernice.

Non sempre i componenti verniciati con XPD vengono ricoperti da vernice a scopo estetico, perché con questo primer si possono verniciare sia componenti estetici che componenti strutturali; di conseguenza in molti casi si omette una verniciatura ulteriore, in quanto non incrementerebbe la resistenza a corrosione del componente.

2.3.1 Processo

MAG per eseguire il deposito di primer protettivo utilizza il prodotto Epoxy Primer 37002 (S15/76), il cui contenuto è riportato in tabella (Tabella 7):

Acetato di isobutile	$\geq 10 - \leq 25$
Phenol, 4,4'- (1-methylethylidene)bis-polymer with 2,2'-[(1-methylethylidene)bis(4,1-phenyleneoxymethylene)]bis[oxirane]	$\geq 10 - \leq 25$
Cromato di stronzio	$\geq 10 - < 25$
Toluene	< 10
Xilene	≤ 10
Etilbenzene	≤ 3
Nafta solvente (petrolio), aromatica pesante	≤ 0.3

Tabella 7, composizione Epoxy Primer 37002 (s15/76)

Il produttore prevede che avvenga una miscelazione del primer con un catalizzatore (1:1), che favorisce l'adesione e la solidificazione del primer, e una diluizione (2:1) con un diluente, per rendere più fluida la vernice e quindi migliorare la qualità del prodotto.

Il processo prevede:

- a) *Preparazione delle parti.* Verificare la pulitura superficiale e rimuovere eventuale polvere con tessuto fissa-polvere o garze pulite. Per parti interne valutare con un boroscopio la presenza di impurità, nel caso rimuoverle con aria compressa.
- b) *Mascheratura.* Si utilizza nastro adesivo 3M tipo 232 per la copertura di superfici da non verniciare, si utilizzano adesivi di forma adeguata per parti non facilmente raggiungibili con il nastro e si utilizzano tappi per la protezione di filettature.
- c) *Preparazione del primer.* Il liquido deve essere ben mescolato prima dell'aggiunta del catalizzatore, che andrà inserito in rapporto 1:1 in volume; successivamente bisogna filtrare il prodotto e mantenerlo in movimento per almeno 30 minuti in modo da garantire il legame tra primer e catalizzatore; verificare che la viscosità misurata con "coppa Zahn 2" risulti compresa tra 16 e 18 secondi, nel caso non fosse verificato, correggere con diluente; la soluzione pronta all'uso deve essere utilizzata entro 4 ore dalla sua preparazione, altrimenti deve essere scartata.
- d) *Applicazione primer* (Temperatura 18÷35, umidità relativa 35÷80%). Per superfici esterne si utilizza un aerografo con diametro dell'ugello che può variare da 1,3 a 1,5 mm e che lavora ad una pressione compresa tra 1,3 e 1,8 bar; bisogna effettuare un primo strato leggero di vernice e dopo 10 minuti di asciugatura si deve provvedere a spruzzare altri due strati incrociati in modo da raggiungere uno spessore di 15÷23 µm una volta asciutto; per parti interne, bisogna tappare tutte le vie di fuga del liquido a meno di una, in cui verrà versato un quantitativo di vernice pari al 75% del volume interno e successivamente sigillata, in seguito si fa ruotare e oscillare il componente in modo che la vernice raggiunga più volte tutti i punti; si rimuovono i tappi e si fa fuoriuscire la vernice; dopo almeno 2 ore di asciugatura si verifica che la vernice interna sia uniforme e ben distribuita ed infine si esegue un secondo deposito di vernice.
- e) *Smascheratura.* Rimozione di nastri, adesivi, carte e tappi.
- f) *Asciugatura.* Può avvenire in due modi; il primo metodo prevede un'asciugatura in forno (70°C) con circolazione forzata di aria per 3 ore; il secondo metodo prevede

un'essiccazione in aria a temperatura ambiente per almeno 4 ore; prima di procedere alla fase successiva, verificare che la vernice sia asciutta al tatto.

- g) *Controllo dello spessore.* Si utilizza il metodo delle correnti indotte per valutare lo spessore delle superfici esterne ($15 \div 23 \mu\text{m}$), mentre per le superfici interne, data la difficoltà della misurazione, non è necessario verificare la misura.
- h) *Controllo boroscopico.* Si utilizza un boroscopio per verificare la qualità della vernice nelle cavità interne; si deve verificare la completezza del ricoprimento superficiale, l'uniformità della vernice e l'assenza di cavità, granulosità, bolle, sfaldamenti, screpolature e spellature.

Se il componente deve essere verniciato, dopo il processo di verniciatura XPD non devono passare più di otto ore, altrimenti la vernice potrebbe non aderire in maniera ottimale al primer e presentare quindi fenomeni di sfaldamento, screpolatura o spellatura.

2.3.2 Controlli su prodotto e processo

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo, per verificare che la pellicola di primer si presenti priva di granulosità, cavità, vesciche ed effetto “buccia d’arancia”.
- Controllo dello spessore del rivestimento ($15 \div 23 \mu\text{m}$), viene effettuato solo su superfici esterne, si utilizza uno strumento a contatto che misura la profondità dello spessore grazie ad un campo magnetico che genera correnti indotte nel materiale; questo metodo di misura è un controllo non distruttivo, ovvero il componente non subisce danneggiamento.
- Controllo di adesione a secco, viene eseguito dopo 24 ore di essiccazione o dopo polimerizzazione in forno; si applica una striscia di nastro adesivo 3M tipo 250 di larghezza 1 pollice (25,4 mm) e la si fa aderire bene passando un rullo di gomma da 2 kg o premendo molto bene con la mano; si esegue quindi la prova sollevando un'estremità del nastro a 90° rispetto alla superficie del componente e con un movimento rapido si strappa l'intera striscia, si controlla quindi se sono presenti segni di distacco di vernice, analizzando sia il componente che il nastro stappato.

Il numero di controlli da eseguire è riportato in tabella (Tabella 8), se anche un solo componente non rispetta i requisiti di controllo, i controlli sono da effettuare su tutti i componenti del lotto.

N° pezzi per lotto	Aspetto visivo	Spessore rivestimento	Adesione
1 ÷ 13	Tutti	Tutti	5
14 ÷ 1200	10	10	10
1201 ÷ 35000	50	50	50
35000 ÷ 500000	80	80	80

Tabella 8, Numero di controlli per lotto

I controlli del processo vengono eseguiti mensilmente tramite l'esecuzione di test su provini standard, alcuni di questi test sono gli stessi che vengono eseguiti normalmente sui componenti:

- Controllo visivo.
- Controllo dello spessore del rivestimento.
- Controllo di adesione a secco.
- Controllo di adesione ad umido (Figura 17): la prova prevede che il provino venga immerso in acqua distillata per 24 ore a temperatura ambiente, successivamente deve essere accuratamente asciugato (a); con un apposito “cutter” si eseguono due intagli paralleli a distanza di 25,4 mm, questi intagli definiscono dove deve essere posizionato il nastro 3M tipo 250 (b); a seguire si effettuano gli stessi passaggi per la prova di adesione a secco, ovvero pressione sul nastro, sollevamento dell'estremità e strappo rapido; come nel caso della prova di adesione a secco si controlla che non ci siano segni di distacco della vernice (c).
- Controllo di resistenza all'acqua: si immerge un provino in acqua distillata per 4 giorni ad una temperatura di $49 \pm 3^{\circ}\text{C}$, dopo di che si fa asciugare il provino per almeno 2 ore e si verifica che non ci siano segni di rigonfiamento o corrugamento.
- Controllo di resistenza al solvente: si imbeve un panno pulito con MEK e si strofina per 50 volte sul provino applicando pressione con le dita; perché venga superato il

test non si deve presentare ammorbidimento, formazione di bolle o distacco della pellicola.

Per questo processo nessun tipo di difetto è accettato, nel caso in cui se ne riscontrassero si può sverniciare il componente e riattivare la superficie per ripetere il processo, altrimenti il componente è di scarto. Per riattivare la superficie si sgrassa il materiale, si pulisce con detergente, si ispeziona, si eseguono ritocchi di Alodine 1200S a tampone dove necessario si risciacqua e si asciuga.

L'applicazione del primer deve sempre essere eseguita entro un determinato tempo dopo l'ultimo trattamento galvanico, questo perché la superficie deve essere ancora attiva per avere un ottimo ancoraggio del primer. Ogni trattamento galvanico rispetta tempistiche differenti.



Figura 17, Prova di adesione ad umido su un provino standard

3 Processi REACH-compliant

Vengono definiti REACH-compliant quei processi che rispettano il regolamento REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemical), ovvero la normativa che regola la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche. Lo scopo del regolamento è quello di estendere la conoscenza dei pericoli e dei rischi derivanti dall'utilizzo di sostanze chimiche ed al contempo di mantenere e migliorare le capacità innovative dell'industria e dei centri di ricerca.

Il regolamento REACH ha preso di mira il cromo esavalente, in quanto considerato cancerogeno per l'ambiente e per l'uomo. In particolare, sono state classificate le seguenti sostanze con i relativi rischi:

- Cromo (VI) triossido: C1A, M1A
- Acido cromico: C1A, M1B
- Sali dell'acido cromico: tutti di grado C1B o superiore, capacità mutagena dipendente da elementi leganti
- Composti del cromo VI: tutti di grado C1B o superiore, capacità mutagena dipendente da elementi leganti

I rischi identificati secondo regolamento INAIL, che corrispondono con quelli indicati dalla classificazione ECHA (European Chemical Agency), sono:

- C1A: sostanze di cui sono noti effetti cancerogeni per l'uomo
- C1B: sostanze di cui si presumono effetti cancerogeni per l'uomo
- M1A: Sostanze di cui è accertata la capacità di causare mutazioni ereditarie nelle cellule germinali umane
- M1B: Sostanze da considerare capaci di causare mutazioni ereditarie nelle cellule germinali umane

Questi composti si possono trovare nella vasca di conversione cromica e nella vasca di ossidazione anodica cromica sotto forma di anidride cromica (cromo triossido) e acido cromico, dal momento in cui l'acido cromico reagisce con l'acqua e forma triossido di cromo; si possono trovare sotto forma di sali di stronzio dell'acido cromico nel primer XPD;

ed in generale, si possono trovare come composti di cromo derivanti da impurezze che possono dare vita a legami con cromo esavalente durante i processi di lavorazione.

A causa di queste innovazioni, nella ricerca per la tutela dell'uomo e dell'ambiente, è necessario per le aziende introdurre dei nuovi metodi di trattamento superficiale, per aumentare la resistenza a corrosione del materiale, privi di cromo esavalente e suoi composti considerati ad oggi cancerogeni e mutageni. MAG è in prima linea per lo studio di nuovi trattamenti superficiali, in collaborazione con Leonardo divisione elicotteri.

3.1 TCS/PACS

Gli acronimi TCS e PACS derivano da: Trivalent Conversion and Sealing e Passivation After Conversion and Sealing, ovvero: conversione (a cromo) trivalente e sigillatura e passivazione dopo conversione e sigillatura. Il nome del processo è abbastanza esplicativo sul funzionamento del processo stesso. Il processo di studio è commercialmente noto come Socosurf TCS/PACS.

Questo processo è stato studiato da dieci anni a questa parte e ad oggi si conosce bene il funzionamento; abbastanza per poterlo inserire in nuovi progetti in sostituzione della conversione cromica con cromo esavalente.

3.1.1 Processo

Il processo prevede l'utilizzo di due prodotti:

- Il primo (Socosurf TCS) ha la funzione di agire sul materiale depositando uno strato protettivo, come nel caso della conversione cromica. Il contenuto del bagno è caratterizzato da un insieme di sali di cromo trivalente (Cr III) e zirconio tetravalente (Zr IV) ed il pH deve essere mantenuto tra 3,8 e 4.
- Il secondo (Socosurf PACS) ha la funzione di passivare lo strato superficiale di ossidi formato durante la conversione chimica con Socosurf TCS. Il contenuto del bagno è

caratterizzato dalla presenza di sali di lantanio trivalente (La III) e alte concentrazioni di perossido di idrogeno (H₂O₂) ed il pH deve essere mantenuto tra 4,2 e 5,3.

Essendo un processo in via di consolidamento, le composizioni del prodotto non possono essere pubblicamente esplicitate, ma il produttore indica, per un utilizzo ottimale, una diluizione di 31÷41% in volume di Socosurf TCS in acqua deionizzata per la conversione chimica e di 8÷12% in volume di Socosurf PACS + 5÷7% in volume di perossido di idrogeno al 35% in acqua deionizzata.

Il processo, secondo normativa AWPS (Leonardo divisione elicotteri), rispetta i seguenti passaggi:

- a) *Sgrassaggio manuale* con MEK (metiletilchetone), acetone o nafta alifatica.
- b) *Sgrassaggio alcalino* con Oakite 61B (60÷80°C, 5÷10 minuti). La soluzione deve essere movimentata; la fase può essere ripetuta per componenti particolarmente sporchi; bisogna procedere il più in fretta possibile alla fase successiva per evitare l'asciugatura del materiale. In alternativa, si può effettuare uno sgrassaggio a vapore in camera pressurizzata.
- c) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Verificare che non ci siano fenomeni di idrorepellenza; verificare l'assenza della rottura del velo d'acqua (30 secondi minimo). Se una delle due verifiche viene a mancare, si può ripetere la fase precedente.
- d) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività (o conduttanza specifica) deve essere inferiore a 400 µS/cm, per poter eliminare al meglio tutti i residui del processo precedente, che potrebbero influenzare il successivo (rimozione dei silicati).
- e) *Disossidazione acida* con Bonderite C-IC Smutgo NCB (15÷30°C, 2 minuti). Prima di procedere al trattamento bisogna agitare il liquido in vasca.
- f) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Movimentare intensamente il bagno; verificare l'assenza della rottura del velo d'acqua (30 secondi minimo). Nel caso di verifica negativa, ripetere il passaggio precedente.
- g) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività deve essere inferiore a 400 µS/cm. Mantenere pH compreso tra 1 e 2.
- h) *Trattamento di conversione chimica* con Socosurf TCS (35÷45°C, 5÷15 minuti). Movimentare energicamente la soluzione prima di procedere al trattamento, durante

il quale il bagno dovrà essere statico; effettuare drenaggio mantenendo i particolari sospesi sopra la vasca; rimuovere eventuali ristagni di soluzione.

- i) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Mantenere statico il bagno.
- j) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività deve essere inferiore a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mantenere statico il bagno.
- k) *Passivazione dopo conversione* con Socosurf PACS (15÷30°C, 3÷10 minuti). Movimentare energicamente la soluzione prima di procedere al trattamento, durante il quale il bagno dovrà essere statico; effettuare drenaggio mantenendo i particolari sospesi sopra la vasca; rimuovere eventuali ristagni di soluzione.
- l) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti). Mantenere statico il bagno.
- m) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti). La conduttività deve essere inferiore a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mantenere statico il bagno.
- n) *Asciugatura* (Temperatura ambiente). Lasciare asciugare il componente a temperatura ambiente, o usare aria compressa, soprattutto per rimuovere ristagni in fessure e parti interne.

Il risultato del processo è un deposito che può arrivare fino a 200÷250 nm (Figura 18), con lo scopo di aumentare resistenza a corrosione del materiale. Questo deposito si rivela molto delicato, in quanto ha una bassissima resistenza all'abrasione, ma in compenso il suo basso spessore garantisce un'ottima conducibilità elettrica. Il colore dello strato depositato sulla superficie della lega di alluminio è da chiaro/incolore a blu iridescente.

Lo strato depositato risulta debole e facilmente rimovibile appena dopo l'immersione, ma una volta asciutto la resistenza aumenta leggermente, anche se la manipolazione risulta molto delicata.

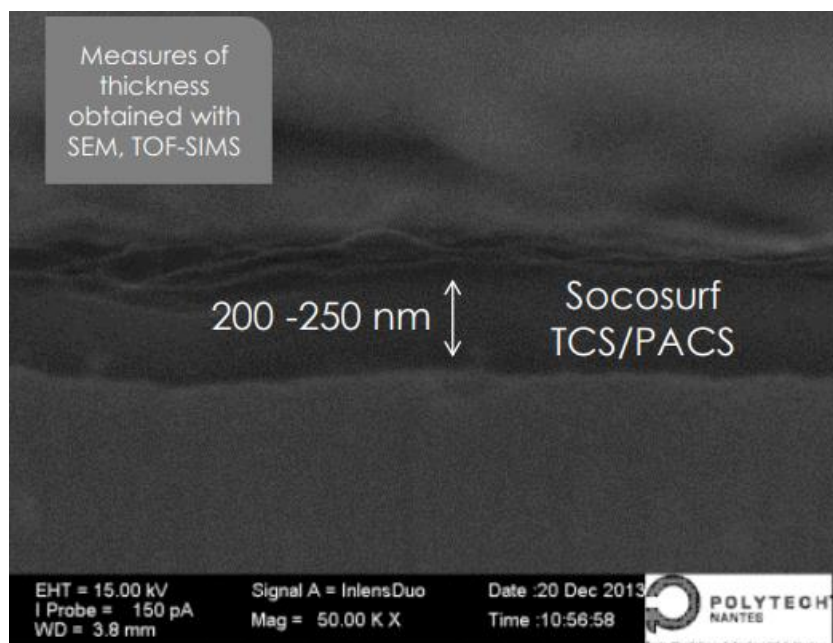


Figura 18, Indicazione dello spessore dello strato protettivo [5]

3.1.2 Analisi chimica del processo

Il processo chimico che si sviluppa in vasca è del tutto simile a quello visto per la conversione chimica con cromo esavalente, infatti, in quel caso, il primo passaggio era una riduzione del cromo (VI) in cromo (III). In questo caso il cromo trivalente è già presente e non necessita reazioni, ma allo stesso tempo, l'assenza del cromo (VI) rallenta la reazione, in quanto la reattività del cromo esavalente è di molto superiore a quella del cromo trivalente. I residui di cromo (VI) facevano sì che lo strato che si venisse a formare sarebbe stato più aderente al substrato e più protettivo. Il cromo (III) ha una affinità di legame inferiore, ma comunque è in grado di dare vita agli stessi ossidi che caratterizzano anche una superficie trattata con conversione cromica, infatti le reazioni che avvengono sulla superficie del metallo sono le stesse. La differenza principale tra i due processi, oltre ai residui di cromo esavalente, è che nella vasca di conversione chimica REACH-compliant è presente anche lo zirconio, Zr (IV), che anch'esso è in grado di dare forma ad ossidi che incrementano la resistenza a corrosione del materiale. Le reazioni che avvengono nella vasca sono:





Il procedimento di formazione dell'ossido è del tutto analogo, infatti si ha condensazione dello strato appena formato, ovvero gli idrossidi perdono una molecola di acqua e diventano ossidi, che si presentano più duri e con maggiore resistenza a corrosione rispetto al metallo nudo.

Durante l'asciugatura, questi ossidi che si vengono a formare, cristallizzano in strutture di dimensione maggiore rispetto alla struttura cristallina dell'alluminio, questo porta a tensioni superficiali che, dato il ridotto spessore dello strato, lo rompono ed alcune sezioni si sollevano; ovvero, come già visto nel caso della conversione cromica si ha una superficie a scaglie (dried mud).

Il rivestimento finale è costituito principalmente da ossido di cromo trivalente (Cr_2O_3) e ossido di zirconio (ZrO_2); l'alluminio che prende parte alla reazione è relativamente poco, ma forma comunque ossidi (Al_2O_3) a contatto con il metallo nudo, anch'essi aumentano la resistenza a corrosione.

Quello visto finora è la modifica effettuata sul materiale dalla prima delle due vasche che caratterizzano il processo, ma dato il limitato spessore del rivestimento che si riesce a raggiungere e la minore capacità degli elementi di proteggere il materiale dalla corrosione, non è sufficiente una semplice sigillatura, ma è necessaria una passivazione e sigillatura; qui interviene la seconda vasca di processo, ovvero la vasca contenente lantanio e perossido di idrogeno.

La presenza dei sali di lantanio (nitrato di lantanio $\text{La(NO}_3)_3$ principalmente) non influenza lo spessore dello strato protettivo, ma influenza la composizione chimica e la morfologia superficiale. In superficie si presenta idrossido di lantanio La(OH)_3 che disidratandosi si trasforma in ossido di lantanio La_2O_3 , che aiuta a proteggere dalla corrosione; ma lo scopo principale della passivazione con lantanio è quello di evitare il fenomeno dello sfogliamento dovuto al ritiro di solidificazione.

Dalle analisi sperimentali [6] (Figura 19) è risultato che il processo eseguito con soli sali di lantanio è in grado di migliorare la morfologia superficiale, ma la presenza di evidenti segni di sfogliamento rimane (c), mentre se la superficie viene trattata con solo perossido di idrogeno la morfologia peggiora (d). La soluzione migliore si è potuta osservare con l'utilizzo di entrambe le soluzioni, in concentrazione come quella sopra indicata (b).

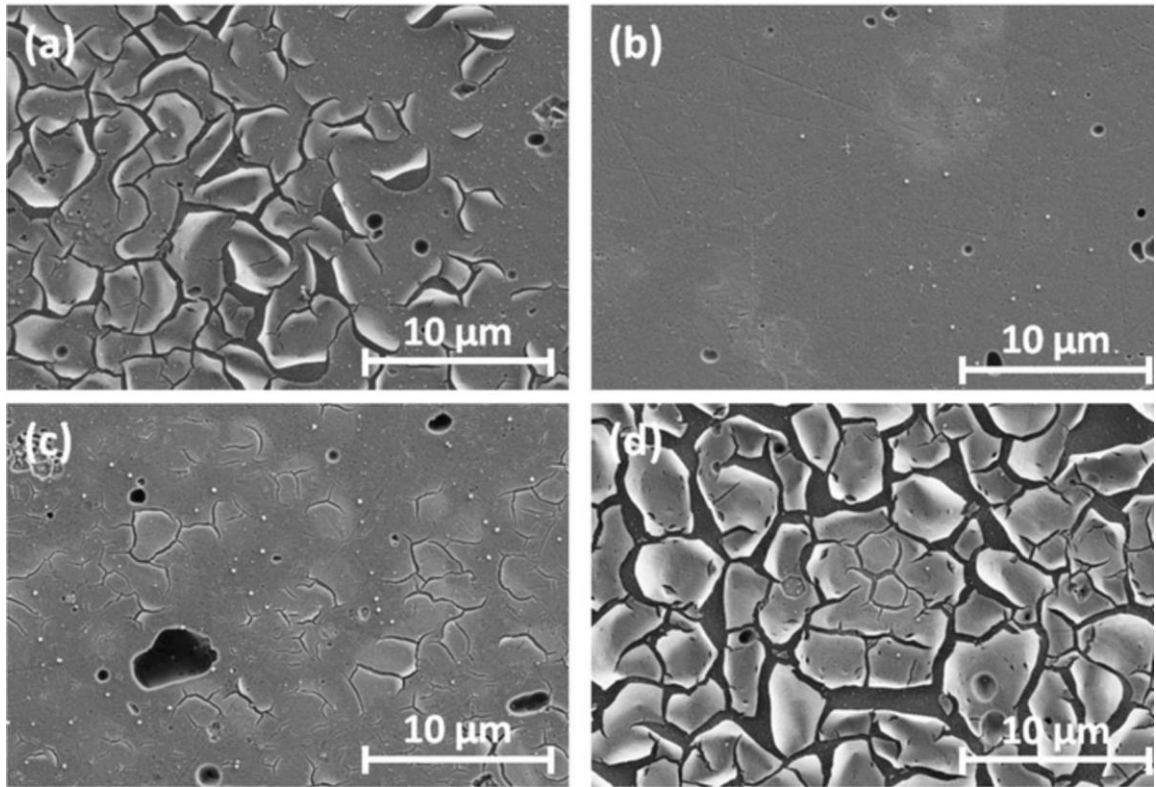


Figura 19, a) superficie trattata con TCS; b) superficie post-trattata con PACS; c) superficie post-trattata con sali di lantanio; d) superficie post-trattata con perossido di idrogeno [6]

La superficie finale che si presenta alla fine del trattamento è caratterizzata da uno strato inferiore, a contatto con il metallo nudo, con un'alta concentrazione di ossido di alluminio ed uno strato più esterno caratterizzato dalla presenza di ossidi di cromo, zirconio e lantanio, quest'ultimo con maggiore concentrazione verso l'esterno della pellicola protettiva (Figura 20).

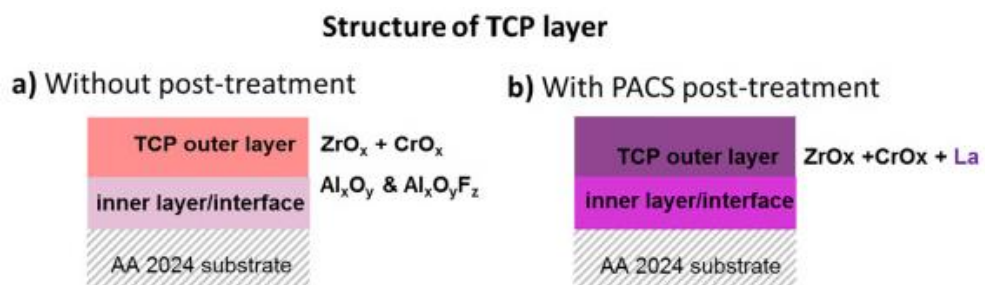


Figura 20, Stratificazione superficiale [7]

In alcune condizioni però, si può formare anche dell'ossido di cromo esavalente (Figura 21), in quanto il perossido di idrogeno può reagire con il cromo libero per ossidarlo e quindi dare origine ad anidride cromica (CrO_3); ma le concentrazioni di cromo (VI) risultano inferiori allo 0,1% in peso del rivestimento ed è considerato un prodotto di reazione indesiderato e non viene preso in esame come sostanza pericolosa, anche se aiuta nella resistenza a corrosione.

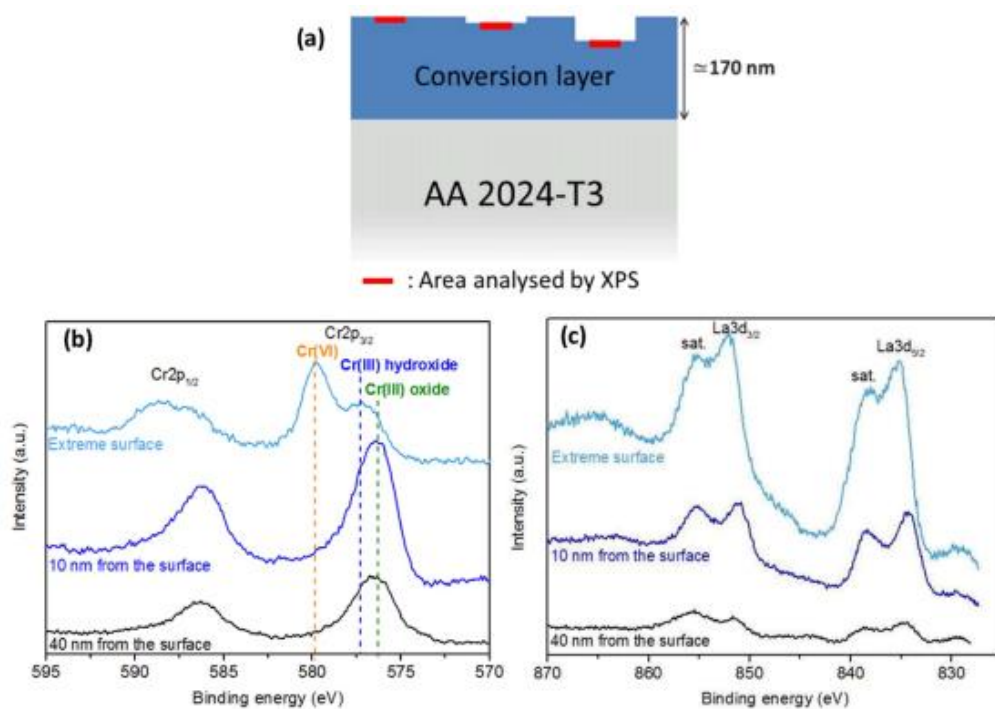


Figura 21, Analisi XPS che mostra intervalli di energia che rilevano la presenza di Cr e La, a) Aree di analisi (superficie, 10 nm, 40 nm); b) spruzzamento catodico con Cr2p; c) spruzzamento catodico con La3d [6]

3.1.3 Controlli su prodotto e processo

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo sul 100% del lotto, per verificare: assenza di graffiature o altre difettosità che rendono la superficie priva di rivestimento; colorazione da chiaro/incolore a blu iridescente; la completa copertura delle zone da trattare ad

eccezione di eventuali zone non ricoperte a causa del punto di contatto con la rastrelliera, in questo caso risulta necessario un ritocco a tampone.

- Controllo di polverulenza sul 100% del lotto, per verificare l'assenza di polvere superficiale visibile ad occhio nudo.

Il controllo del processo viene eseguito in maniera periodica tramite l'esecuzione di test su provini standard e l'analisi dei bagni del processo:

- Prova di resistenza a corrosione (controllo bimensile): La prova prevede la preparazione di 6 provini, come da processo, insieme ad un lotto di produzione; 5 di questi vanno inseriti in nebbia salina per 336 ore ed il restante viene mantenuto inalterato come confronto. I provini estratti dalla nebbia salina devono essere lavati con acqua corrente e asciugati con aria calda (max 38°C). Per poter essere considerata valida la prova, la superficie non deve presentare più di 5 puntinature isolate (vaiolature) non più larghe di 0,8 mm di diametro, escludendo i bordi (6 mm) e le zone di afferraggio; e la superficie complessiva dei 5 provini non dovrà mostrare più di 15 puntinature, con le stesse esclusioni già descritte.
- Adesione della vernice a secco e ad umido (controllo bimensile): per eseguire il test, bisogna processare 6 provini ed applicargli uno strato di primer polimerico (XPD) entro 24 ore dal processo; 3 di questi verranno testati a secco e 3 ad umido. La prova a secco prevede un essiccamento di 24 ore in forno, successivamente si applica il nastro adesivo 3M tipo 250 e si fanno due incisioni ai bordi, infine si esegue lo strappo in maniera rapida mantenendo il nastro a 90° sulla superficie; la prova ad umido prevede l'immersione dei provini in acqua deionizzata per 336 ore e la successiva applicazione del test analogo al caso della prova a secco.
- Test di resistenza elettrica (controllo mensile): viene utilizzato uno strumento con funzionamento elettromagnetico in grado di calcolare la conducibilità del provino prima e dopo essere stato trattato.
- Prova del peso del rivestimento: si controlla il peso del rivestimento per avere un dato generale sullo spessore del rivestimento.
- Controllo della qualità dell'aria compressa (controllo quotidiano): l'aria compressa deve essere filtrata e liberata da olio o altri contaminanti. Per il controllo si utilizzano i metodi già visti nel capitolo 2.

- Controllo chimico dei bagni (controllo settimanale): viene prelevato un campione da tutte le vasche di processo. Viene analizzato il pH delle vasche principali di processo, in questo caso le vasche contenenti Socosurf TCS e Socosurf PACS. Viene analizzata la concentrazione di tutte le vasche utilizzando un titolatore, ed i risultati devono essere registrati per avere uno storico della funzionalità delle vasche e come documento necessario per quantificare le aggiunte alle vasche per riportare i valori a livello; la concentrazione del perossido di idrogeno può essere effettuata anche una volta ogni due settimane. Viene analizzata la conducibilità dell'acqua nelle vasche di risciacquo (anche se deve essere eseguito un controllo prima e dopo ogni lotto).

In generale, i difetti accettabili sono macchie dovute a zone screziate causate dal condizionamento superficiale del metallo, per esempio le zone deformate plasticamente, ma non sono accettate nel caso in cui la superficie presenti del polverino visibile ad occhio nudo. Per quanto riguarda lievi danneggiamenti, come per esempio graffiature causate dal maneggiamento delle parti, possono essere ritoccati a tampone.

I particolari che non superano i controlli previsti, devono procedere con l'asportazione del trattamento galvanico e devono essere ritrattati eseguendo il processo indicato ed effettuando tutti i controlli possibili, nel minor tempo possibile.

La verniciatura del componente non può avvenire prima di 4 ore dopo la fine dell'asciugatura e non oltre le 24 ore.

3.1.4 Confronto conversione chimica con Cr(VI) e con Cr(III)

Il motivo più importante dello studio della sostituzione del cromo esavalente è che il cromo (VI) è altamente tossico; considerato questo, bisogna trovare una soluzione che a parità di costi possa essere considerata ottima anche come sistema protettivo dalla corrosione. La soluzione presentata ha un costo di processo simile a quello già in utilizzo con il cromo esavalente con una resistenza a corrosione molto simile se non addirittura superiore, infatti, la prova in nebbia salina che deve superare dura il doppio di quella che si esegue sui provini trattati con cromo esavalente.

Da una collaborazione tra ESA (European Space Agency) e ISQ (Instituto de Soldadura e Qualidade) è nato un progetto [8] che ha dimostrato l'efficienza del rivestimento protettivo dalla corrosione con cromo trivalente. Il progetto ha preso in considerazione una lega di alluminio 2024 con differenti trattamenti termici; questi materiali sono stati rivestiti sia con Alodine 1200S che con Socosurf TCS/PACS.

Sono stati eseguiti diversi test:

- Resistenza in nebbia salina (Figura 22). I parametri di processo sono quelli utilizzati da normative aerospaziali (5% NaCl, 35°C, pH 7, pannelli inclinati). Il test è stato eseguito per 504 ore con controlli a 168 e 336 ore. Da questo test si è visto per i diversi provini un risultato molto simile, ma nel complesso il risultato ottenuto dal trattamento con cromo trivalente è risultato migliore.

Pre-treatment	Substrate	Pit count hours after NSS			
		168h	336h	504h	
Alodine 1200	AA2024-T3	2-3	3-4	4-6	No corrosion
	AA2024-T81	3-4	4-5	5-8	
	AA6061-T6	0-3	2-3	3-4	Few corrosion
	AA7075-T73	0-0	1-2	2-3	
	AA5083-H111	0-1	0-1	1-3	Medium corrosion
Socosurf TCS/PACS	AA2024-T3	1-3	2-4	5-6	
	AA2024-T81	2-4	3-5	5-7	High corrosion
	AA6061-T6	0-0	1-2	2-3	
	AA7075-T73	0-0	1-2	2-3	
	AA5083-H111	0-1	1-2	3-5	

Figura 22, Resistenza in nebbia salina [8]

- Test di resistenza all'umidità (Figura 23). Il test è stato eseguito per una durata di 3500 ore ad una temperatura di 80°C ed un'umidità relativa pari al 90%. A differenza del test precedente, in questo caso si è notata una maggiore resistenza, in generale, del processo con Alodine 1200S rispetto al trattamento con Socosurf TCS/PACS.

Aluminium Alloy	Chemical Conversion Coating Pre-treatments	
	Alodine 1200	Socosurf TCS/PACS
AA2024-T3	Few-medium density corrosion spots/pits; visible areas of discoloration	Few-medium density corrosion spots/pits
AA2024-T81	Few-medium density corrosion spots/pits; visible areas of discoloration	Few-medium density corrosion spots/pits
AA6061-T6	Few-medium density corrosion spots/pits; visible areas of discoloration	Few-medium density corrosion spots/pits
AA7075-T73	Few-medium density corrosion spots/pits; visible areas of discoloration	Few-medium density corrosion spots/pits
AA5083-H111	Few density corrosion spots/pits; visible areas of discoloration	Few-medium density corrosion spots/pits

Figura 23, Resistenza all'umidità [8]

- Test di resistenza ambientale a lungo termine (Figura 24). Il test prevede l'esposizione dei provini agli agenti atmosferici per una durata di 7 mesi. In questo caso i risultati ottenuti sono stati del tutto simili per i due diversi processi. Gli esiti ottenuti sono risultati gli stessi.

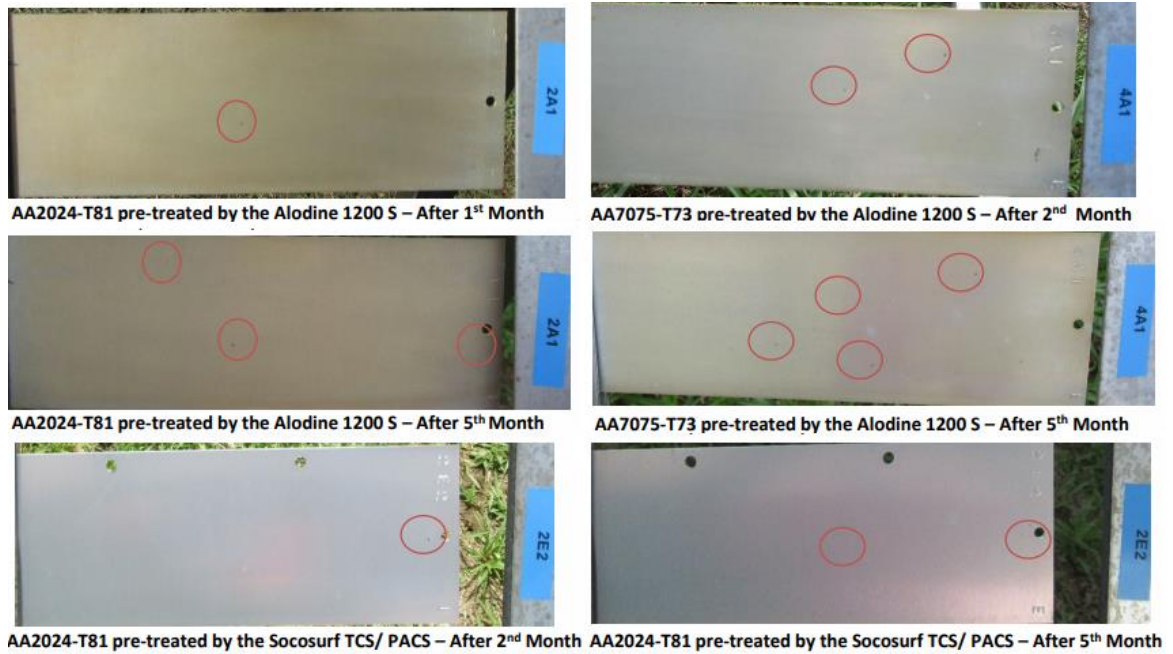


Figura 24, Resistenza ambientale a lungo termine [8]

I risultati dei test eseguiti hanno dimostrato che il nuovo trattamento anticorrosivo è efficiente tanto quanto quello che è da sempre stato utilizzato ed è tutt'ora in utilizzo.

3.2 Ossidazione anodica dura

L'ossidazione anodica dura è un'anodizzazione del materiale simile a quella che avviene nell'anodizzazione cromica, ma in questo caso in vasca non è presente cromo bensì acido solforico con una concentrazione pari a 300÷330 g/l.

Questo processo è già in utilizzo da anni, ma solitamente viene eseguito in zone dei componenti che necessitano un'elevata resistenza ad abrasione, anche se la sua capacità di resistere alla corrosione è notevolmente elevata.

3.2.1 Processo

Il processo, secondo normativa interna, rispetta i seguenti passaggi, che sono simili a quelli indicati per l'ossidazione anodica cromica, per questo vengono indicate solo le modifiche rispetto al relativo ciclo di processo:

- a) *Sgrassaggio manuale* con MEK (metiletilchetone), acetone o nafta alifatica.
- b) *Sgrassaggio alcalino* con Oakite 61B ($65\div 75^{\circ}\text{C}$, $5\div 10$ minuti).
- c) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti).
- d) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, $2\div 5$ minuti, $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$).
- e) *Disossidazione acida* con Bonderite C-IC Smutgo NCB ($15\div 30^{\circ}\text{C}$, 2 minuti).
- f) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti).
- g) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, $2\div 5$ minuti, $50\ \mu\text{S}/\text{cm}$).
- h) *Trattamento di anodizzazione dura* con acido solforico (-5°C , acido solforico $300\div 330\text{g}/\text{l}$, $55\div 75$ minuti). Movimentare leggermente la soluzione prima di procedere al trattamento; iniziare con una tensione di $6\div 8$ Volt e incrementare la tensione di $1,0\div 1,6$ Volt al minuto fino a raggiungere il voltaggio richiesto ($40\pm 2\text{V}$); il tempo di trattamento è in funzione dello spessore che si vuole ottenere; raggiunto il tempo richiesto bisogna interrompere la corrente e estrarre i componenti dal bagno; effettuare drenaggio mantenendo i particolari sospesi sopra la vasca; rimuovere eventuali ristagni di soluzione.
- i) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti).
- j) *Preparazione all'asciugatura* (Temperatura 60°C , $30\div 35$ secondi). Immergere il componente in acqua calda per facilitare la successiva fase di asciugatura. Movimentare intensamente il bagno.
- k) *Asciugatura in forno* (60°C). In alternativa usare aria compressa.
- l) *Sigillatura* con acqua deionizzata bollente ($90\div 100^{\circ}\text{C}$, 15 minuti). Operazione da eseguire solo se espressamente richiesto dal ciclo di lavoro del componente.
- m) *Asciugatura in forno* (60°C).

Il risultato del processo è un deposito che può arrivare fino a $100\ \mu\text{m}$, ma solitamente viene mantenuto intorno ai $50\ \mu\text{m}$. Questo deposito si presenta di colore grigio scuro o nero in funzione della lega trattata e rende la superficie del materiale molto dura, però a causa del suo elevato spessore riduce di molto la conducibilità elettrica del componente.

3.2.2 Analisi chimica del processo

Il processo che si sviluppa all'interno della vasca è analogo al processo che si sviluppa nel caso dell'ossidazione anodica cromica, ovvero la corrente che circola fa sì che la superficie del materiale si attivi e porti questo a modificarsi, dando origine ad uno strato di ossidi di alluminio.

La qualità e le proprietà dell'ossido anodico dipendono molto dalle condizioni del processo, come la densità di corrente, la temperatura del bagno, la durata del trattamento e il contenuto di alluminio disciolto. Il processo elettrochimico scatena l'attivazione di due reazioni:



sommando i due processi parziali si dà origine a:



la formazione dell'ossido è dovuta alla migrazione degli ioni Al^{3+} verso l'ambiente e la contemporanea migrazione di ioni O^{2-} dall'ambiente verso il substrato metallico.

L'ossido che si viene a formare da questa reazione elettrochimica con acido solforico ha un tipo di crescita colonnare, simile allo strato poroso che si crea nell'anodizzazione cromica, ma risulta essere molto più compatto, con pori più piccoli e con un'altezza maggiore. In questo caso la crescita dell'ossido è uniforme e bilaterale, ovvero cresce contemporaneamente in altezza verso l'esterno e verso l'interno del materiale; la crescita esterna causa un aumento delle dimensioni del componente e la crescita interna aumenta solo le caratteristiche dello strato che si viene a formare e l'adesione al substrato, siccome il materiale viene modificato direttamente dalla superficie esterna del materiale nudo.

Anche se il suo scopo principale è quello di incrementare la resistenza ad abrasione e ad usura, la pellicola che si crea è un ottimo metodo di resistenza alla corrosione, infatti, come per l'anodizzazione cromica, si effettua una sigillatura per chiudere i pori e rendere più resistente a corrosione il materiale.

3.2.3 Controlli su prodotto e processo

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo sul 100% del lotto, per verificare: uniformità continuità, aderenza, assenza di rotture e screpolamenti.
- Controllo dello spessore sul 100% del lotto, si sfrutta il metodo delle correnti indotte o si utilizza un micrometro; di norma, lo spessore ideale inserito a progetto è considerato pari a $46 \div 56 \mu\text{m}$, se non indicato, solitamente si può considerare un range tra 50 e 80 μm .

Il controllo del processo viene eseguito in maniera periodica tramite l'esecuzione di test su provini standard:

- Controllo dello spessore.
- Prova di resistenza a usura e abrasione (controllo mensile): si esegue la prova su tre provini, due dei quali eseguono 10000 cicli con delle mole abrasive caricate con 2 kg, il rimanente esegue 40000 cicli con mole caricate da 0,5 kg.
- Prova di resistenza a corrosione (controllo mensile): La prova prevede la preparazione di 6 provini, come da processo, insieme ad un lotto di produzione; 5 di questi vanno inseriti in nebbia salina per 336 ore ed il restante viene mantenuto inalterato come confronto (Figura 25). I risultati vengono letti come nei casi precedentemente descritti.

In generale, i difetti accettabili sono leggere bruciature, rigature e scalfiture su zone da verniciare. Se si presentano dei difetti, possono essere ritoccati a tampone con conversione chimica prima di procedere alla verniciatura.

I particolari che non superano i controlli previsti devono essere scartati, in quanto lo spessore dello strato che si forma non è recuperabile una volta rimosso.

Solitamente i componenti non vengono verniciati, ma nel caso in cui lo fossero, la verniciatura del componente deve essere effettuata entro 72 ore nel caso in cui si esegue la sigillatura e 24 ore nel caso in cui non si effettua.



Figura 25, a) Provino di riscontro; b) Provino trattato in nebbia salina

3.3 Ossidazione anodica solforica, solfo-tartarica e solfo-borica

L'ossidazione anodica solforica è uguale all'ossidazione anodica dura, anche per quanto riguarda il processo chimico che avviene in vasca, ma variano i parametri di processo e lo scopo del rivestimento. Il processo è già in utilizzo ed è un ottimo sostituto dell'anodizzazione cromica.

La differenza principale è la concentrazione dell'acido solforico, che in questo caso è di circa 170 g/l, ovvero circa la metà di quella utilizzata per l'ossidazione anodica dura. Questo fa sì che non si formi più uno strato molto spesso e duro con la finalità di resistenza all'abrasione, ma si formi uno strato più sottile con lo scopo di resistere alla corrosione ed inoltre che risulti facilmente verniciabile.

3.3.1 Processo

Il processo è lo stesso che è già stato visto anche per l'anodizzazione dura, con la variazione di alcuni parametri di processo nella vasca di anodizzazione:

- a) *Sgrassaggio manuale* con MEK (metiletilchetone), acetone o nafta alifatica.
- b) *Sgrassaggio alcalino* con Oakite 61B (65÷75°C, 5÷10 minuti).
- c) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti).
- d) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti, 50 µS/cm).
- e) *Disossidazione acida* con Bonderite C-IC Smutgo NCB (15÷30°C, 2 minuti).
- f) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti).
- g) *Lavaggio con acqua deionizzata* (Temperatura ambiente, 2÷5 minuti, 50 µS/cm).
- h) *Trattamento di anodizzazione solforica* con acido solforico (25°C, acido solforico 150÷200g/l, 55÷65 minuti). In questo caso la tensione necessaria è di 15 Volt, con una rampa di salita di 1 Volt al minuto.
- i) *Lavaggio con acqua corrente* (Temperatura ambiente, 3 minuti).
- j) *Preparazione all'asciugatura* (Temperatura 60°C, 30÷35 secondi).
- k) *Asciugatura in forno* (60°C).
- l) *Sigillatura* con acqua deionizzata bollente (90÷100°C, 15 minuti).
- m) *Asciugatura in forno* (60°C).

Il risultato del processo è un deposito che può arrivare fino a 20÷25 µm, ma solitamente viene mantenuto intorno ai 7÷9 µm. Questo deposito si presenta incolore per le leghe di alluminio delle serie 2000 e 6000 e di colore grigio scuro per la serie 7000.

3.3.2 Controlli su prodotto e processo

I controlli da eseguire sono simili a quelli già visti e descritti.

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo sul 100% del lotto.
- Controllo dello spessore sul 100% del lotto.

Il controllo del processo viene eseguito in maniera periodica tramite l'esecuzione di test su provini standard:

- Prova di resistenza a corrosione. Test della durata di 336 ore in nebbia salina.
- Controllo chimico dei bagni.
- Prova del peso del rivestimento.
- Controllo dello spessore.
- Adesione della vernice a secco.

3.3.3 Ossidazione anodica solfo-tartarica

Il trattamento in questione è un trattamento ancora in fase di sviluppo, soprattutto per quanto riguarda il campo aeronautico. La maggior parte degli studi attualmente svolti sono a livello chimico-teorico, le prime prove pratiche che si stanno eseguendo servono principalmente per trovare i giusti parametri di processo per ogni materiale. In generale, si è visto che il bagno in questione lavora in buone condizioni con diversi materiali ad una temperatura di 35°C, una concentrazione di acido solforico (H_2SO_4) e acido tartarico ($C_4H_6O_6$) rispettivamente pari a 40 g/l e 80 g/l ed una tensione di lavoro che varia da 7 a 14 Volt per un tempo di 20 minuti.

Lo scopo principale della presenza dell'acido tartarico è quella di abbassare la tensione di lavoro e la densità di corrente necessaria per il trattamento. La concentrazione ideale di 80 g/l di acido tartarico e 40 g/l di acido solforico garantisce, dagli studi finora eseguiti, le migliori prestazioni, ma si può aumentare la concentrazione di acido tartarico diminuendo la concentrazione di acido solforico, in modo da ridurre ancora la densità di corrente necessaria ed il tempo di trattamento, ma questo potrebbe causare una leggera diminuzione della crescita dello strato. Analogamente, si può diminuire la concentrazione di acido tartarico, ma questo porta ad un decremento della sua funzionalità senza un importante incremento di altre caratteristiche.

La presenza di acido tartarico influenza le caratteristiche elettrochimiche dello strato di ossido, in particolare, le migliora; questo miglioramento è da reputare alla metodologia di formazione dei legami dell'ossido, in quanto, l'ossido formato in un bagno solfo-tartarico complessa con gli elementi leganti della lega d'alluminio, ovvero crea dei legami covalenti

forti con una struttura a “stella” che migliora le caratteristiche dello strato, invece, l’ossido che si forma in una soluzione contenente solo acido solforico è caratterizzato dall’aver legami deboli (forze di Van der Waals) con gli ioni ed elementi presenti in superficie nel bagno di trattamento, questo causa un indebolimento dell’efficacia del trattamento e un maggiore isolamento che quindi caratterizza lo strato formato come uno strato più isolante elettro-chimicamente ed aumenta il tempo necessario per eseguire il processo.

La crescita dell’ossido è da imputare principalmente all’acido solforico, per cui la crescita sarà colonnare con la presenza di porosità, come nei casi visti precedentemente; le colonne però risultano interrotte a causa della struttura di legame che si viene a creare durante la crescita dell’ossido (Figura 26).

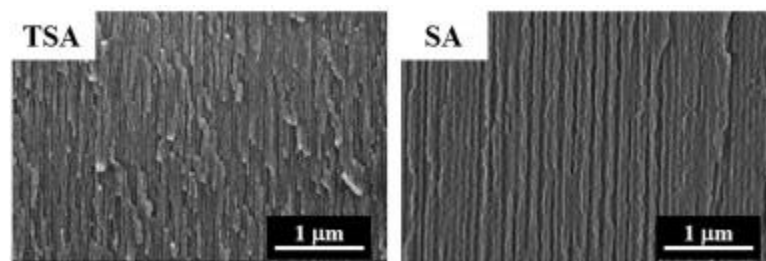


Figura 26, Crescita colonnare, a sinistra TSA (Tartaric-Sulfuric Acid), a destra SA (Sulfuric Acid) [9]

Se si applica questo particolare tipo di trattamento, grazie alla presenza dell’acido tartarico che fa sì che si formino differenti tipi di legame, i pori che si vengono a formare risultano di dimensione molto minore (Figura 27) e questo è un valore aggiunto per quanto riguarda la resistenza a corrosione, anche se è sempre necessaria una fase di post-trattamento di sigillatura, che grazie alla dimensione ridotta dei pori sarà facilitata.

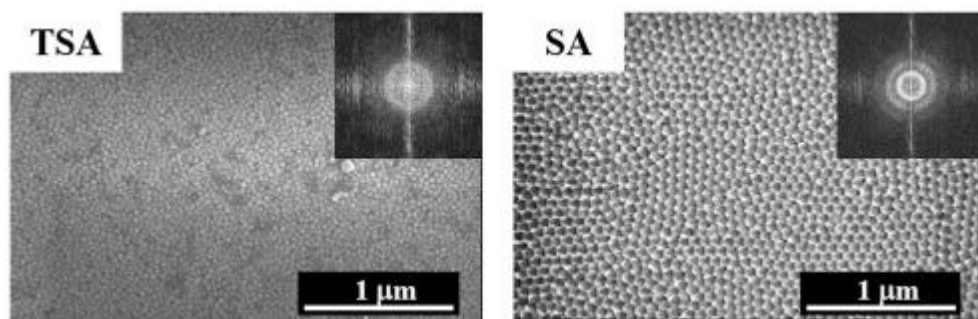


Figura 27, Dimensione dei pori, a sinistra TSA, a destra SA [9]

Lo spessore dello strato non viene influenzato di molto dalla presenza dell'acido tartarico, il principale parametro che regola l'altezza è la differenza di potenziale, ma anche il tempo di processo e la temperatura influenzano il processo (Figura 28).

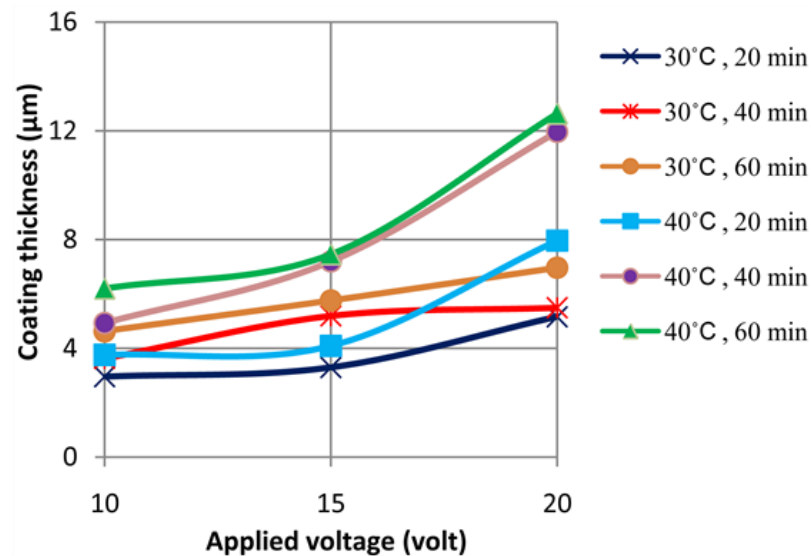


Figura 28, Spessore dello strato in funzione di: Tensione, Temperatura, Tempo [10]

La differenza principale che si è potuta notare, che non ha dipendenza dal tempo di processo, è la formazione dello strato barriera, in quanto risulta leggermente inferiore nel caso del trattamento con presenza di acido tartarico (Figura 29).

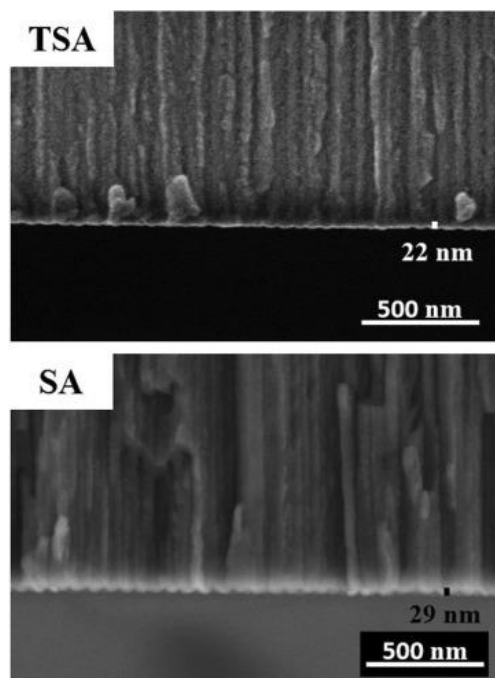


Figura 29, Spessore strato barriera, sopra TSA, sotto SA [9]

3.3.4 Ossidazione anodica solfo-borica

Il particolare processo in questione è ancora in fase embrionale di sviluppo. Gli studi attuali dimostrano che la presenza dell'acido borico (H_3BO_3) non influenza direttamente la crescita dell'ossido ma, come nel caso dell'acido tartarico, influenza il tempo di trattamento e la differenza di potenziale da applicare. I parametri di processo sono attualmente ancora in fase di studio, in quanto ricerche diverse con parametri diversi hanno dato buoni risultati.

Le analisi effettuate, su diverse leghe di alluminio, che hanno avuto un riscontro positivo sono state eseguite con una concentrazione di acido borico variabile tra 30 e 50 g/l, ad una temperatura di $20\div 40^\circ\text{C}$, con un voltaggio di circa 15 V ed un tempo di trattamento di circa $10\div 30$ minuti.

Grazie agli studi effettuati si è visto che la presenza dell'acido borico in alta concentrazione e a temperature superiori alla temperatura ambiente (40°C) tende a non far crescere in maniera colonnare lineare l'ossido, ma lo fa crescere con interruzioni di linearità in altezza. Questo porta ad avere uno stato protettivo privo di lunghe porosità che peggiorano la resistenza a corrosione, ma allo stesso tempo una struttura meno compatta e quindi più debole e facilmente sfogliabile. Inoltre, la crescita colonnare non risulta essere perpendicolare alla superficie, ma presenta una leggera inclinazione; questo è dovuto alla crescita non lineare delle colonne di ossido (Figura 30).

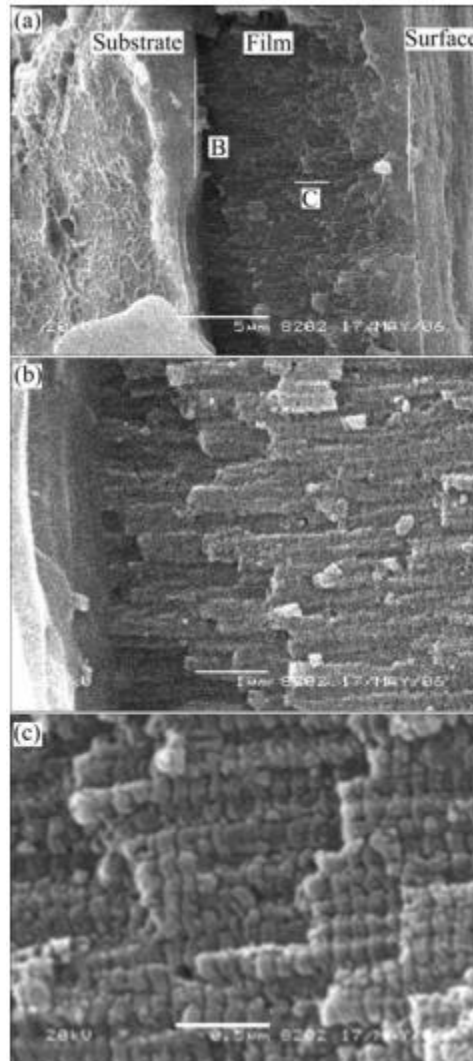


Figura 30, Sezione trasversale, a) dimensione strato; b) dettaglio tra substrato e film; c) dettaglio film [11]

Anodizzando un componente a temperatura ambiente con concentrazione di acido borico molto inferiori ai 30 g/l e concentrazione di acido solforico di 50 g/l, si ottiene un aumento della resistenza elettrica superficiale, indice di compattezza degli ossidi nello strato anodizzato. In particolare, la resistenza massima si è raggiunta per una concentrazione di acido borico pari a 8 g/l e acido solforico 50 g/l; questo perché con la concentrazione trovata si riesce a raggiungere il risultato migliore a livello di uniformità di superficie, con creste più regolari in altezza e con porosità inferiori (Figura 31).

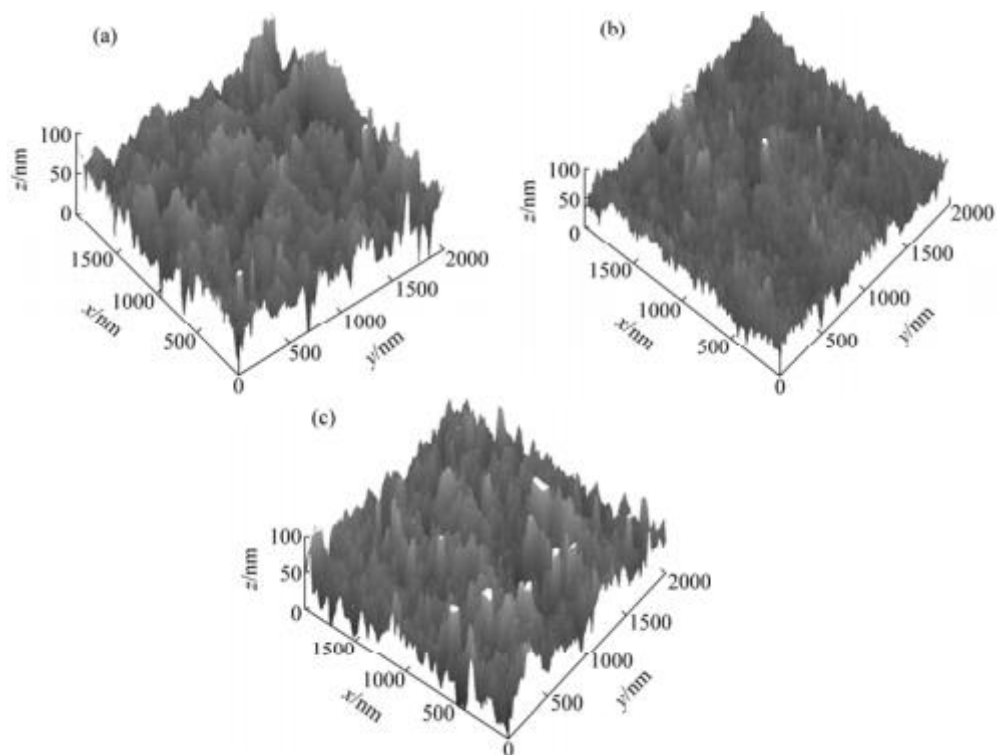


Figura 31, Rappresentazione superficiale, a) assenza di acido borico; b) 8 g/l acido borico; c) 20 g/l acido borico [12]

Come l'acido tartarico, anche l'acido borico svolge la funzione di riduzione della dimensione dei pori, il che è determinante per la resistenza a corrosione; inoltre, la presenza dell'acido borico in determinate concentrazioni è in grado di far diminuire la quantità dei pori, creando strutture colonnari a spessore maggiore e pori più piccoli.

3.4 Primer XPF

XPF è un primer a base epossidica poliammidica esente da cromati. Attualmente viene applicato su un substrato già trattato chimicamente, come per esempio conversione cromica o ossidazione anodica cromica, anche se si effettueranno prove per verificare l'ancoraggio a superfici trattate con metodi che non prevedono l'utilizzo di cromo esavalente; ma da come è stato visto dagli studi effettuati finora, le superfici trattate con metodi REACH-compliant si sono rivelate strutturalmente molto simili alle superfici dei prodotti che derivano da processi che includono cromo esavalente.

Il primer viene utilizzato sia come protettivo della superficie del materiale, in modo da non rischiare di rovinare le lavorazioni galvaniche durante il maneggiamento del componente, sia per fini estetici, in quanto il primer ha anche la funzione di rendere più facile la deposizione di uno strato di vernice, anche se non sempre è prevista una verniciatura del componente.

La differenza principale tra primer XPD e XPF è la presenza di cromati, nel caso del primer XPD, dove sono presenti, svolgono il ruolo attivo di inibitori alla corrosione, mentre nel primer XPF non sono presenti, quindi il rivestimento ha funzione di protezione passiva, ovvero è un semplice strato che si interpone tra il materiale trattato e l'ambiente esterno.

3.4.1 Processo

MAG per eseguire il deposito di primer protettivo utilizza il prodotto Aerodur HS 2121 CF Primer Beige, il cui contenuto è riportato in tabella:

Phenol, polymer with formaldehyde, glycidyl ether	$\geq 10 - < 25$
4-metilpentan-2-one	$\geq 10 - \leq 15$
1,4-Cyclohexanedimethanol, reaction products with epichlorohydrin	< 10
Ortofosfato di trilitio	≤ 3
5-metilesan-2-one	≤ 3
acetato di n-butile	≤ 0.6

Tabella 9, Composizione Aerodur HS 2121 CF Primer Beige

Il produttore prevede che avvenga una miscelazione del primer con un catalizzatore (2:1), che favorisce la solidificazione del primer, e una diluizione (3:1) con un diluente, per rendere più fluida la vernice e quindi migliorare la qualità del deposito sul prodotto.

Il ciclo di processo è del tutto uguale al ciclo del primer XPD, in quanto il prodotto è lo stesso con la differenza dei componenti che lo caratterizzano.

Il processo prevede:

- a) *Preparazione delle parti.*
- b) *Mascheratura.*
- c) *Preparazione del primer.*
- d) *Applicazione primer* (Temperatura 15÷35, umidità relativa 35÷75%).
- e) *Smascheratura.*
- f) *Asciugatura.*
- g) *Controllo dello spessore* (20÷30 µm).

Se il componente deve essere verniciato, dopo il processo di verniciatura XPF non devono passare più di 8 ore, altrimenti la vernice potrebbe non aderire in maniera ottimale al primer e presentare quindi fenomeni di sfaldamento, screpolatura o spellatura.

3.4.2 Controlli su prodotto e processo

Analogamente al processo, anche i controlli sono uguali a quelli eseguiti per il primer XPD.

Il controllo sul prodotto viene eseguito come:

- Controllo visivo.
- Controllo dello spessore del rivestimento (20÷30 µm).
- Controllo di adesione a secco.

Il numero di controlli da eseguire è riportato in tabella, se anche un solo componente non rispetta i requisiti di controllo, i controlli sono da effettuare su tutti i componenti del lotto.

N° pezzi per lotto	Aspetto visivo	Spessore rivestimento	Adesione
1 ÷ 13	Tutti	Tutti	5
14 ÷ 1200	10	10	10
1201 ÷ 35000	50	50	50
35000 ÷ 500000	80	80	80

Tabella 10, Numero di controlli per lotto

I controlli del processo vengono eseguiti mensilmente tramite l'esecuzione di test su provini standard, alcuni di questi test sono gli stessi che vengono eseguiti normalmente sui componenti:

- Controllo visivo.
- Controllo dello spessore del rivestimento.
- Controllo di adesione a secco.
- Controllo di adesione ad umido.
- Controllo di resistenza all'acqua.
- Controllo di resistenza al solvente.

Per questo processo nessun tipo di difetto è accettato, nel caso in cui se ne riscontrassero si può sverniciare il componente e riattivare la superficie per ripetere il processo, altrimenti il componente è di scarto.

L'applicazione del primer deve sempre essere eseguita entro un determinato tempo dopo l'ultimo trattamento galvanico, questo perché la superficie deve essere ancora attiva per avere un ottimo ancoraggio del primer. Ogni trattamento galvanico rispetta tempistiche differenti.

4 Aggiornamento impianti

A livello aziendale, questi cambiamenti portano ad una riprogettazione del reparto di galvanizzazione, in particolare la riprogettazione delle vasche necessarie ai trattamenti in questione.

Per quanto riguarda l'applicazione del primer, l'azienda utilizza già entrambi i tipi di primer, quindi non sono necessarie modifiche al reparto di verniciatura.

Nel reparto galvanico bisogna prevedere la sostituzione delle vasche che utilizzano cromo esavalente con le vasche necessarie ad eseguire i trattamenti superficiali sostitutivi, attuando anche un rinnovamento del reparto, in modo da garantire il rispetto dei limiti di normative sempre più stringenti e avere certificazioni di maggior prestigio a livello mondiale.

4.1 Impianto galvanico attuale

L'impianto attuale prevede l'utilizzo di un totale di 13 vasche per il trattamento dell'alluminio. Per il risciacquo in acqua deionizzata si ha una sola vasca per tutti i lavaggi necessari, questo perché il componente deve essere prima passato in acqua corrente per rimuovere la maggior parte dei prodotti di trattamento della vasca precedente, quindi, non essendo più inquinato, può passare al lavaggio in acqua deionizzata.

L'attuale impianto è rappresentato schematicamente in figura (Figura 32).

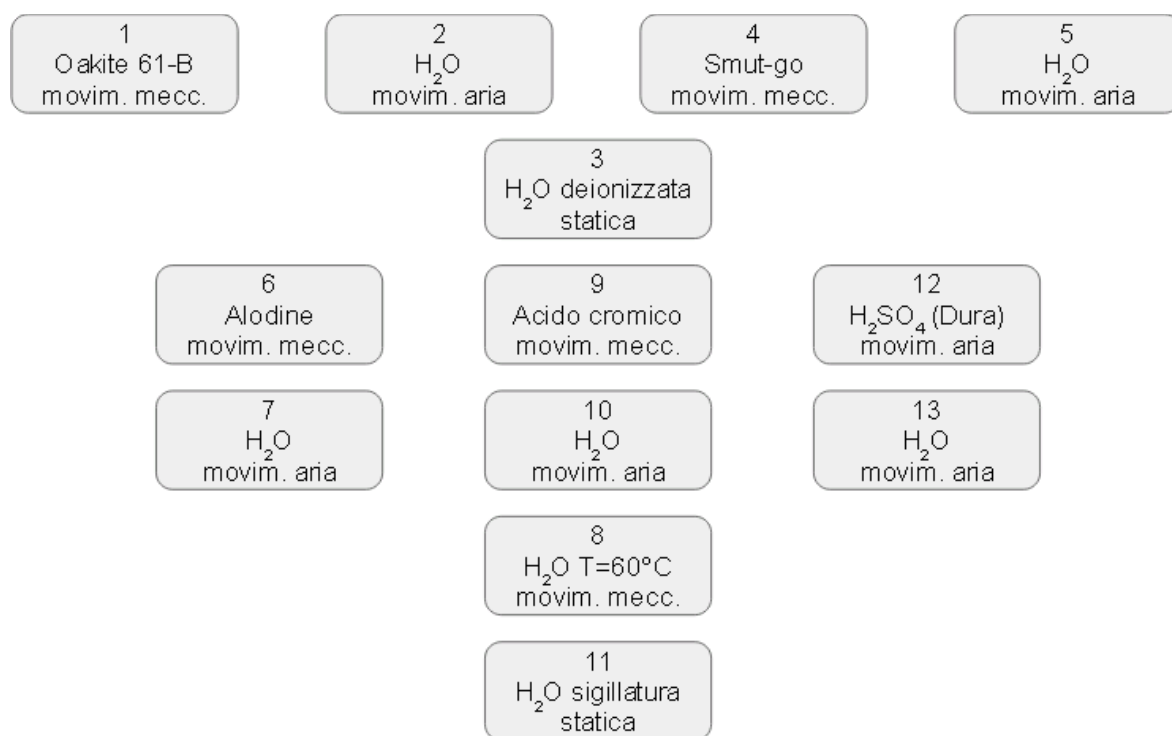


Figura 32, Schema di impianto attuale

I processi di lavoro rispettano le sottoindicate sequenze:

- Conversione cromica: 1, 2, 3, 4, 5, 3, 6, 7, 8.
- Ossidazione anodica cromica: 1, 2, 3, 4, 5, 3, 9, 10, 8, 11.
- Ossidazione anodica dura: 1, 2, 3, 4, 5, 3, 12, 13, 8, 11.

4.2 Modifiche e progetto di impianto

Per le modifiche da apportare all'impianto è stato considerato di mantenere operativa l'ossidazione anodica dura e sostituire conversione cromica e ossidazione anodica cromica rispettivamente con TCS/PACS e ossidazione anodica solforica. Nel caso in cui al posto dell'anodizzazione solforica si volesse utilizzare la solfo-tartarica o la solfo-borica, basterebbe modificare la vasca che caratterizza il processo.

Per poter applicare i nuovi trattamenti è necessario avere 15 vasche disponibili, ovvero due vasche in più di quelle presenti attualmente. Questa necessità di cambiamento del numero di

vasche è dato dalla conversione chimica con cromo trivalente, in quanto necessita un trattamento in due vasche più relativi risciacqui rispetto alla conversione cromica che ne utilizza solo una.

Di seguito è riportato lo schema rappresentativo del possibile impianto aggiornato (Figura 33).

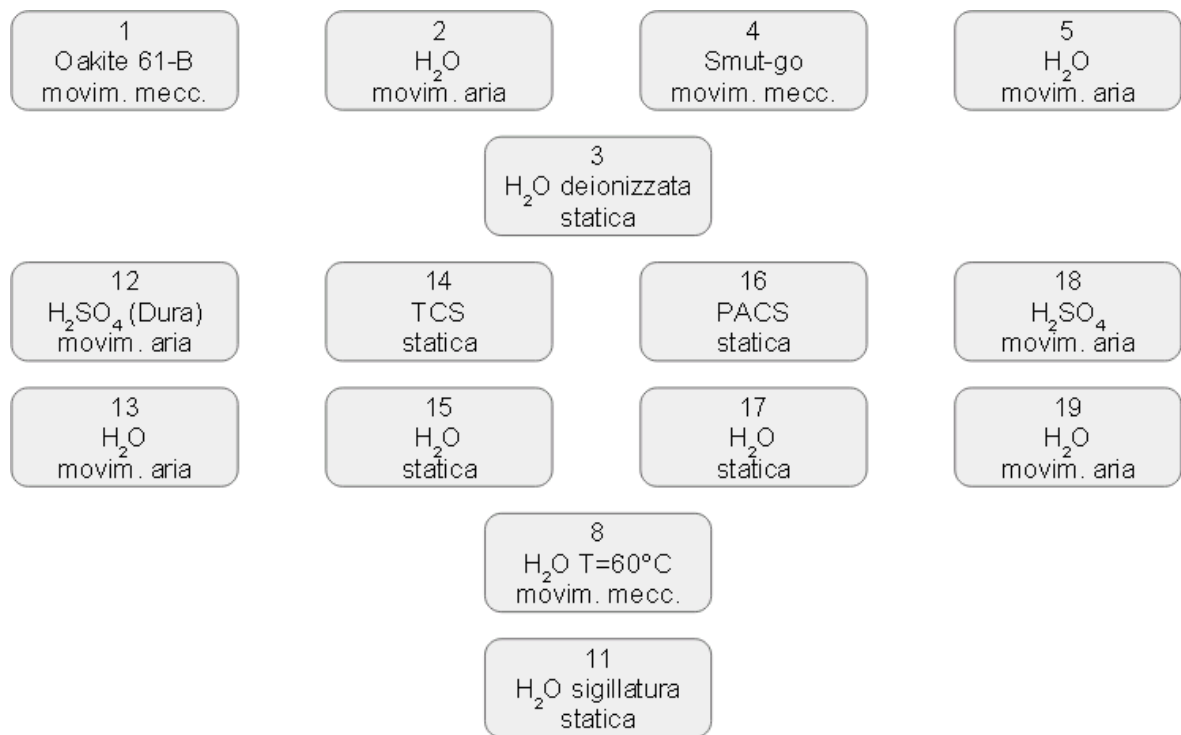


Figura 33, Schema di impianto modificato

I processi di lavoro rispettano le sottoindicate sequenze:

- Conversione chimica (TCS/PACS): 1, 2, 3, 4, 5, 3, 14, 15, 3, 16, 17, 3.
- Ossidazione anodica solforica: 1, 2, 3, 4, 5, 3, 18, 19.
- Ossidazione anodica dura: 1, 2, 3, 4, 5, 3, 12, 13, 8, 11 (analoga al caso precedente).

Come si può vedere, le prime vasche di tutti i processi rimangono invariate, in quanto queste sono vasche di preparazione e pulitura del materiale, quindi dipendono solo dal materiale e non dal processo. Anche le vasche di risciacquo finale ad acqua deionizzata calda e sigillatura rimangono invariate. Inoltre, la vasca numero 3 deve essere posizionata in modo tale da essere facilmente raggiungibile in quanto è quella di risciacquo finale di tutti i passaggi previsti dal ciclo di processo. La disposizione resta comunque ipotetica, in quanto

le dimensioni del reparto sono definite ed insieme ai trattamenti per l'alluminio, l'azienda deve mantenere attivi anche i trattamenti per magnesio e acciaio.

Considerando i numeri delle vasche, sono da aggiungere le vasche 16 e 17; e sono da sostituire le vasche 9, 10, 12, 13 con le vasche 14, 15, 18, 19. Sono quindi da modificare i sistemi di movimentazione delle vasche ed entro i limiti la disposizione per assicurarsi un flusso di processo diretto, garantendo il minimo riflusso del materiale verso monte.

5 Conclusioni

Lo svolgimento di questo elaborato ha portato ad ottenere interessanti dati, utili alla ricerca aziendale e allo sviluppo concettuale di nuovi processi.

Sono stati messi in evidenza in primis i processi aziendali impattati dalla direttiva REACH, ovvero quei processi che utilizzano cromo esavalente. Si è visto come la conversione cromica e l'applicazione del primer XPD depositano sul prodotto finito uno strato protettivo che contiene cromo esavalente, mentre nel caso dell'ossidazione anodica cromica il cromo viene utilizzato solamente per attivare e modificare efficacemente la superficie del componente, ma sul prodotto finito non rimane traccia di cromo. In ogni caso, i tre processi saranno da sostituire per poter garantire un prodotto sicuro e che rispetta le normative di sicurezza internazionali.

In secondo luogo, sono stati studiati i processi che possono sostituire gli attuali:

- “Ossidazione Anodica Solforica/Solfo-tartarica/Solfo-borica” che sostituisce “Ossidazione Anodica Cromica”
- “Conversione cromica a cromo trivalente (TCS/PACS)” che sostituisce “Conversione Cromica con acido cromatico”
- “Primer XPF” che sostituisce “Primer XPD”
- “Ossidazione anodica dura” che è già in utilizzo e rimane invariata

Nel caso dell'ossidazione anodica solforica, si è ottenuto un risultato del tutto simile a quello dell'ossidazione anodica cromica, in quanto i tempi e temperature di processo sono rimasti quasi invariati da un caso all'altro e lo spessore e la resistenza in nebbia salina sono uguali. Per quanto riguarda la conversione cromica, il risultato ottenuto dal processo sostitutivo è peggiorativo sotto diversi aspetti, ma è migliorativo in quello principale, ovvero il tempo di resistenza in nebbia salina, e quindi a corrosione. Gli aspetti negativi riguardano il fatto che sono necessarie più vasche per il processo, il tempo del ciclo di produzione si dilata e in superficie non c'è più presenza di cromo esavalente che aiuta nella resistenza a corrosione, ma comunque non riesce ad eguagliare i risultati ottenuti dalle prove sperimentali sul nuovo processo sostitutivo, ed inoltre questo è positivo se si pensa al fatto che la presenza del cromo esavalente è da eliminare.

L'applicazione dei diversi primer non comporta modifiche all'impianto e alle condizioni di lavoro, in quanto temperatura e umidità relativa rimangono invariate nei due casi. Inoltre, l'azienda utilizza attualmente entrambi i primer, quindi il reparto è già provvisto dei sistemi necessari per il mantenimento delle condizioni ambientali. La differenza principale non è sul processo ma sul prodotto, in quanto il primer XPD contiene al suo interno cromo esavalente, che funge da inibitore di corrosione e quindi aiuta ad aumentare la resistenza a corrosione del componente.

L'ossidazione anodica dura è già in utilizzo e non necessita modifiche se inserita in un nuovo impianto.

Di seguito viene riportata una tabella che sintetizza le principali differenze nei processi facendo riferimento alle vasche che caratterizzano il processo (Tabella 11).

Processo	Tempo	Spessore	Temperatura	Resistenza nebbia salina
CC	45-300 sec	0,5 μm	20-40°C	1 settimana
CC TCS/PACS	5-15 min + 3-10 min	200-250 nm	35-45°C + 15-30°C	2 settimane
OAC	55-65 min	5 μm	35°C	2 settimane
OAS/OAST/ OASB	55-65 min	7-9 μm	25°C	2 settimane
XPD	-	15-23 μm	18-35°C	-
XPF	-	20-30 μm	15-35°C	-
OAD	55-75 min	50 μm	-5°C	2 settimane

Tabella 11, Caratteristiche principali di processo. In giallo i processi attuali, in verde i processi sostitutivi

Infine, è stata valutata un'ipotetica modifica dell'impianto dopo aver inserito tutti gli aggiornamenti indotti dalle modifiche dei processi da cui si è ricavato un possibile schema di impianto, in quale prevede l'aggiunta di due vasche e la modifica di alcune di esse, in quanto i processi possono prevedere una movimentazione del liquido con aria insufflata dal fondo, mentre altri prevedono una movimentazione meccanica con delle pale a fondo vasca mosse da un motore. Queste modifiche sono relativamente semplici per una realizzazione aziendale e la creazione di tali sistemi si può considerare da effettuare nel momento in cui

viene individuata la vera disposizione delle vasche, in quanto i limiti architettonici del laboratorio non possono garantire una completa libertà di progettazione.

In generale, si è potuto valutare che i processi sostitutivi sono in grado di rimpiazzare gli attuali con piccole modifiche strutturali. L'effetto più importante che questa modifica crea a livello aziendale è il dover riprogettare tutti i componenti, anche quelli in disuso, in quanto anche i componenti di velivoli in utilizzo che necessitano una sostituzione dovranno rispettare le normative di sicurezza della salute. La riprogettazione di componenti aeronautici prevede tempi molto lunghi a causa delle innumerevoli prove da effettuare sui materiali e sui prodotti, per assicurarsi che i processi siano stabili e garantiscano un prodotto con caratteristiche uguali o migliori a quelle in utilizzo finora.

Lo studio effettuato non prevede un calcolo dei costi, ma questi dipendono principalmente dal reperimento del materiale, in quanto il mantenimento e l'utilizzo delle vasche rimane quasi costante e quindi non causa una variazione dei costi.

6 Bibliografia

6.1 Riferimenti

- [1] Osborne J. H., *Observations on chromate conversion coatings from a sol–gel perspective*, in “Progress in Organic Coating”, a. IV, n. 41, Maggio 2001, pagg. 280-286
- [2] Martinez-Viedemonte M. P., Abrahamsi S. T., Hack T., Burchardt M., Terry H., *A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection* in “MDPI Coatings”, a. X, n. 1106, Novembre 2020
- [3] Aerts T., *Study of the Influence of Temperature and Heat Transfer during Anodic Oxide Growth on Aluminum* in “Vrije Universiteit Brussel”, Dicembre 2020
- [4] Sulka G. D., *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing* in “Nanostructured Materials in Electrochemistry”, Febbraio 2008
- [5] Garcia J., *Corrosion resistant sol-gels and Trivalent chrome conversion and sealing after anodizing* in “Hexavalent chrome alternatives”, 2010, pagg. 17-32
- [6] Ely M., *Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3* in “Journal of the Electrochemical Society”, a. VI, n. 164, 2017, Art. C276
- [7] Stoica A.-I., Światowska J., Romaine A., *Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance* in “Surface & Coatings Technology”, n. 369, Luglio 2019, pagg. 186-197
- [8] Pereira A. M., Vaz E., *Replacements for Hexavalent Chromate Conversion Coating* in “Alternative Pre-treatments to aluminium”, Giugno 2019
- [9] González-Roviraab L., González-Soutoa L., Astolac P. J., Bravo-Benítez C., Botanaab F. J., *Assessment of the corrosion resistance of self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) obtained in tartaric-sulfuric acid (TSA)* in “Surface and Coating Technology”, n. 399, Ottobre 2020, Art. 126131
- [10] Mubarok M. Z., Wahab, Sutarno, Wahyudi S., *Effects of Anodizing Parameters in Tartaric-Sulphuric Acid on Coating Thickness and Corrosion Resistance of Al 2024 T3 Alloy* in “Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering”, a. III, n. 03, 2015, Art. 56078

- [11] Ma S., Luo P., Zhou H., Fu C., Kuang Y., *Preparation of anodic films on 2024 aluminum alloy in boric acid-containing mixed electrolyte* in “Transactions of Nonferrous Metals Society of China”, a. IV, n. 18, Agosto 2008, pagg. 825-830
- [12] Du N., Wang S., Zhao Q., Shao Z., *Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy* in “Transactions of Nonferrous Metals Society of China”, a. VII, n. 22, Giugno 2012, pagg. 1655-1660

6.2 Normative

Normative militari:

MIL-A-8625F Anodic Coatings For Aluminum & Aluminum Alloys

MIL-C-5541E Chemical Conversion Coatings On Aluminum & Aluminum Alloys

Proprietà di Leonardo Divisione Elicotteri:

AWPS002T Chromate Conversion treatment Of Aluminum Alloys

AWPS003T Chromic Acid Anodizing

STA 100-84-27 Applicazione di vernici epossidiche

STA 100-84-51 Applicazione Del Sottofondo Epossidico

AWPS015T Trivalent Chromium based Conversion treatment of Aluminium Alloys

AWPS006T Heat Treatment Of Aluminium Alloys

Proprietà di Mecaer Aviation Group:

CP-TG006 Trattamento Di Conversione Di Cromatazione Delle Leghe Di Alluminio

CP-TG007 Trattamento Galvanico Di Anodizzazione All'Acido Cromico

CP-TV001 Applicazione Del Sottofondo Epossidico Poliammidico (XPD-XPF)

CP-TG019 Rivestimento Anodico Duro Delle Leghe Di Alluminio (Anodizzazione Dura)

Normativa REACH:

ECHA, Elenco sostanze soggette ad autorizzazione REACH, allegato XIV, Rev. 1, 2019

Regolamento (CE) n. 1907/2006 REACH (2020)

6.3 Schede dei materiali

TDS Alodine 1200S, Henkel

MSDS Alodine 1200S, Henkel

SDS Primer 37002 (XPD), AkzoNobel

MSDS Primer 37002 (XPD), AkzoNobel

MSDS Acido Cromico, LabChem Inc

SDS Aerodur HS 2121 (XPF), AkzoNobel

TDS Aerodur HS 2121 (XPF), AkzoNobel

TDS SocoSurf TCS/PACS, Socomore

MSDS Acido Solforico, Merck KGaA