

ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCANICA

TESI DI LAUREA

in

Complementi di Tecnologia Meccanica T

***Analisi e valutazione delle proprietà termiche dello
speciale trattamento di anodizzazione G.H.A.***

Relatore

Luca Tomesani

Presentato da

Mattia Masetti

Anno Accademico 2015/2016

Sessione II

Indice:

Indice delle figure	6
Indice delle tabelle	8
Capitolo 0 Sommario	9
Capitolo 1 Alluminio e le sue leghe	11
1.1 Generalità	12
1.2 Caratteristiche superficiali	17
1.2.1 Ossido d'alluminio	17
1.2.2 Corrosione	18
1.2.3 Trattamenti superficiali	20
Capitolo 2 Ossidazione anodica	23
2.1 Generalità	24
2.2 Principio fisico	25
2.3 Svolgimento del trattamento	30
2.3.1 Preparazione superfici	31
2.3.1.1 <i>Pretrattamento meccanico</i>	31
2.3.1.2 <i>Agganciatura</i>	31
2.3.1.3 <i>Sgrassaggio</i>	32
2.3.1.4 <i>Decapaggio alcalino</i>	33
2.3.1.5 <i>Satinatura chimica</i>	33
2.3.1.6 <i>Neutralizzazione acida</i>	33
2.3.2 Ossidazione anodica	34
2.3.2.1 <i>Tipologie di trattamento</i>	35
2.3.2.3 <i>Affinità delle leghe d'alluminio con l'ossidazione anodica</i>	37
2.3.2.4 <i>Tipologia di elettrolita</i>	37
2.3.2.5 <i>Parametri di processo</i>	39

2.4	Composizione dell'ossido anodico	49
2.4.1	Strato barriera	50
2.5	Operazioni di finitura	54
2.5.1	Colorazione	55
2.5.1.1	<i>Colorazione per assorbimento</i>	55
2.5.1.2	<i>Elettrocolorazione</i>	56
2.5.1.3	<i>Colorazione integrale</i>	57
2.5.1.4	<i>Colorazione per interferenza</i>	58
2.5.2	Fissaggio	58
Capitolo 3 Tecnologia G.H.A.		61
3.1	Generalità	62
3.2	Caratteristiche	62
3.2.1	Durezza	64
3.2.2	Coefficiente di attrito e resistenza all'usura meccanica	64
3.2.3	Inasportabilità	65
3.2.4	Resistenza alla corrosione	66
3.2.5	Capacità battericida	66
3.2.6	Atossicità	68
3.3	Impieghi	68
3.3.1	Packaging farmaceutico ed alimentare	60
3.3.2	Componenti automotive	70
3.3.3	Scambiatori di calore e filtri	71
3.3.4	Utensili da cucina	72
3.4	Svolgimento del trattamento	72
Capitolo 4 Parte sperimentale		75
4.1	Introduzione alla sperimentazione	76
4.1.1	Cenni teorici fondamentali	76

4.1.2 Dati esistenti sulla conducibilità termica GHA	78
4.1.3 Attrezzatura e strumentazione	79
4.2 Conduzione prove	83
4.3 Raccolta dati	85
4.4 Elaborazione dati	87
4.4.1 Conducibilità e diffusività termica	87
4.4.2 Emissività	97
Capitolo 5 Conclusioni	99

Indice delle figure:

Figura 1.1 <i>Andamento della produzione di alluminio negli anni.</i>	12
Figura 1.2 <i>Impiego dell'alluminio nei diversi settori.</i>	12
Figura 1.3 <i>Alluminio contenuto in kg nelle autovetture nel corso del tempo.</i>	13
Figura 1.4 <i>Andamento della produzione di alluminio primario e secondario negli anni.</i>	14
Figura 1.5 <i>Confronto tra vari materiali della resistenza meccanica.</i>	16
Figura 1.6 <i>Confronto tra vari materiali della resistenza meccanica specifica.</i>	16
Figura 1.7 <i>Confronto della conducibilità termica e conducibilità termica specifica.</i>	17
Figura 1.8 <i>Confronto del comportamento alla corrosione tra le diverse serie da deformazione plastica.</i>	18
Figura 1.9 <i>Insieme dei trattamenti superficiali dell'alluminio.</i>	20
Figura 2.1 <i>Esempio di applicazione di anodizzazione dell'alluminio.</i>	24
Figura 2.2 <i>Finalità di impiego per il trattamento di ossidazione anodica.</i>	25
Figura 2.3 <i>Schema della cella elettrolitica per l'ossidazione anodica.</i>	26
Figura 2.4 <i>Confronto dell'accrescimento tra ossido di magnesio e ossido di alluminio.</i>	28
Figura 2.5 <i>Intero ciclo produttivo del trattamento di ossidazione anodica.</i>	30
Figura 2.6 <i>Fase di agganciatura dei manufatti.</i>	32
Figura 2.7 <i>Immersione in soluzione acida durante il processo di anodizzazione.</i>	34
Figura 2.8 <i>Scopo dei principali elettroliti usati nell'ossidazione anodica.</i>	39
Figura 2.9 <i>Andamento tipico della conducibilità di un elettrolita in funzione della sua concentrazione.</i>	39
Figura 2.10 <i>Andamento della conducibilità d'elettrolita acido solforico (H_2SO_4) in funzione della sua concentrazione.</i>	40
Figura 2.11 <i>Variazione di spessore dello strato di ossido in relazione della densità di corrente.</i>	42
Figura 2.12 <i>Variazione di spessore dello strato di ossido in funzione della tensione applicata.</i>	43
Figura 2.13 <i>Peso unitario dello strato di ossido in funzione del tempo e della lega trattata (bagno in solforico).</i>	44
Figura 2.14 <i>Influenza della temperatura sullo spessore di ossido formato.</i>	47
Figura 2.15 <i>Accrescimento dello strato di ossido con vari spessori di trattamento.</i>	50
Figura 2.16 <i>Rappresentazione schematica struttura ossido.</i>	51
Figura 2.17 <i>Osservazioni al microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione (SEM) della struttura porosa con diversi gradi di ingrandimento.</i>	52
Figura 2.18 <i>Principali metodologie di colorazione dell'alluminio anodizzato.</i>	55
Figura 2.19 <i>Risultati ottenibili in funzione del voltaggio e del tempo.</i>	57

Figura 2.20 <i>Fissaggio a caldo mediante l'idratazione dei pori</i>	59
Figura 3.1 <i>Rappresentazione della struttura del materiale sottoposto al trattamento GHA con un ingrandimento di circa 200 000 volt.</i>	62
Figura 3.2 <i>Confronto di durezza con il GHA.</i>	64
Figura 3.3 <i>Dinamica della proliferazione batterica al variare della temperatura.</i>	66
Figura 3.4 <i>Risultati prove batteriche dell'istituto di ricerca microbiologica di Kyoto.</i>	67
Figura 3.5 <i>Esempi di applicazione industriale nel campo packaging.</i>	69
Figura 3.6 <i>Esempi di applicazione nel campo automotive.</i>	70
Figura 3.7 <i>Esempi di utilizzo, come filtri e scambiatori di calore.</i>	71
Figura 3.8 <i>Esempi di utilizzo nel campo culinario.</i>	72
Figura 3.9 <i>Esecuzione del processo produttivo per la realizzazione di manufatti con tecnologia G.H.A..</i>	73
Figura 4.1 <i>Spettro elettromagnetico.</i>	78
Figura 4.2 <i>Risultati di misurazioni comparative di conducibilità effettuata dal centro di tecniche industriali della prefettura di Chiba.</i>	78
Figura 4.3 <i>Foto rappresentante l'attrezzatura comprensiva di strumentazione di misura.</i>	80
Figura 4.4 <i>Rappresentazione dei sei campioni sotto esame.</i>	82
Figura 4.5 <i>Rappresentazione del tipico andamento oscillatorio della fase transitoria.</i>	83
Figura 4.6 <i>Variazione della temperatura nel tempo relativa alla prova a 100°C.</i>	87
Figura 4.7 <i>Confronto diretto tra OX60 e GHA60 nella prova a 100°C.</i>	88
Figura 4.8 <i>Variazione della temperatura nel tempo relativa alla prova a 215°C.</i>	89
Figura 4.9 <i>Confronto diretto tra Al, OX20 e GHA20Ag+ nella prova a 215°C.</i>	90
Figura 4.10 <i>Confronto diretto tra OX60 e GHA60 nella prova a 215°C.</i>	90
Figura 4.11 <i>Confronto diretto tra GHA20 e GHA20Ag+ nella prova a 295°C.</i>	91
Figura 4.12 <i>Variazione della temperatura nel tempo relativa alla prova a 295°C.</i>	92
Figura 4.13 <i>Confronto diretto tra Al, OX20 e GHA20Ag+ nella prova a 295°C.</i>	93
Figura 4.14 <i>Derivata della curva ottenuta dalla prima prova a 100°C.</i>	93
Figura 4.15 <i>Derivata della curva ottenuta dalla prima prova a 215°C.</i>	94
Figura 4.16 <i>Derivata della curva ottenuta dalla prima prova a 295°C.</i>	94
Figura 4.17 <i>Temperatura di regime raggiunta da ogni corpo nelle rispettive prove.</i>	95
Figura 4.18 <i>Temperature assunte dal disco investito dalle onde infrarosse.</i>	97

Indice delle tabelle:

Tabella 1.1 <i>Principali caratteristiche dell'alluminio puro.</i>	13
Tabella 1.2 <i>Serie per la deformazione plastica.</i>	15
Tabella 2.1 <i>Classi di spessore dell'ossido anodico da normativa europea EN 12373-1.</i>	35
Tabella 2.2 <i>Valori di durezza di diversi strati anodici ottenuti da diverse leghe.</i>	36
Tabella 2.3 <i>Comportamento all'anodizzazione delle varie leghe.</i>	37
Tabella 2.4 <i>Principali parametri di processo dell'anodizzazione architettonica per tre differenti elettroliti.</i>	38
Tabella 2.5 <i>Principali parametri di processo dell'anodizzazione dura per tre differenti elettroliti.</i>	38
Tabella 2.6 <i>Tempo necessario alla realizzazione dei differenti spessori ricavato con la (2.5) ipotizzando una temperatura costante.</i>	45
Tabella 2.7 <i>Principali proprietà dell'ossido creato mediante processo di ossidazione anodica.</i>	49
Tabella 2.8 <i>Caratteristiche fori in relazione all'elettrolita e voltaggio applicato.</i>	53
Tabella 2.9 <i>Variatione di tonalità in funzione del tempo di immersione utilizzando il solfato di stagno.</i>	56
Tabella 3.1 <i>Confronto tra le principali proprietà a livello meccanico.</i>	63
Tabella 3.2 <i>Risultati della prova di usura eseguita con Tribomet</i>	65
Tabella 3.3 <i>Risultati prove batteriche dell'istituto di ricerca microbiologica di Kyoto.</i>	67
Tabella 4.1 <i>Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 100°C.</i>	85
Tabella 4.2 <i>Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 140°C.</i>	86
Tabella 4.3 <i>Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 215°C.</i>	86
Tabella 4.4 <i>Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 295°C.</i>	86

Capitolo 0

Sommario

Parte sperimentale:

L'argomento principale di questo elaborato è l'analisi delle proprietà termiche del G.H.A. (Golden Hard Anodizing), ovvero un particolare trattamento di trasformazione superficiale dell'alluminio.

Nello specifico è stato studiato tramite confronto con la conducibilità termica, la diffusività e l'emissività termica. Per ottenere tali dati sono state svolte prove sperimentali in modo da avere una chiara visione dell'entità di tali proprietà e metterle a confronto con quelle dell'alluminio base e dell'alluminio anodizzato.

Parte descrittiva:

Per quanto riguarda questa parte della tesi, dal momento che il trattamento GHA viene effettuato su leghe di alluminio, si è ritenuto opportuno trattare le proprietà e gli impieghi di questo materiale e delle sue leghe evidenziandone l'importanza dello stesso nel periodo attuale.

Successivamente si è approfondito l'argomento corrosione poiché le leghe di questo materiale ne sono fortemente influenzate e per ovviare a tale problema si è argomentato il procedimento di ossidazione anodica, anche perché esso è alla base del trattamento GHA. Per quanto riguarda l'ossidazione si è discusso sui metodi di processo attualmente utilizzati nel campo industriale e si è approfondita la dinamica di formazione dell'ossido, analizzandone la sua struttura porosa. Ma questa porosità ha un'influenza negativa sulle caratteristiche del materiale, perciò si esegue un fissaggio che può avvenire col metodo tradizionale o mediante sigillatura agli ioni di argento. Grazie a questi ioni il materiale acquista una nuova morfologia, prendendo così il nome GHA.

Sono state infine elencate le numerose caratteristiche di questo nuovo strato e i relativi campi di impiego.

Si vuole ringraziare la struttura ospitante GHA Europe s.r.l. che ha reso possibile la nascita di questo progetto, in particolar modo il presidente dell'azienda e coordinatore del progetto Franco Cicerchia, e l'ingegnere Enrico Valenti.

Capitolo 1

Alluminio e le sue leghe

1.1 Generalità

L'alluminio attualmente può essere considerato uno dei materiali più utilizzati tra le leghe metalliche non ferrose.

La sua bassa massa volumica ($2,7 \text{ kg/dm}^3$) determinò, sempre più, il frequente uso di questo metallo fin dalla seconda metà del 1900.

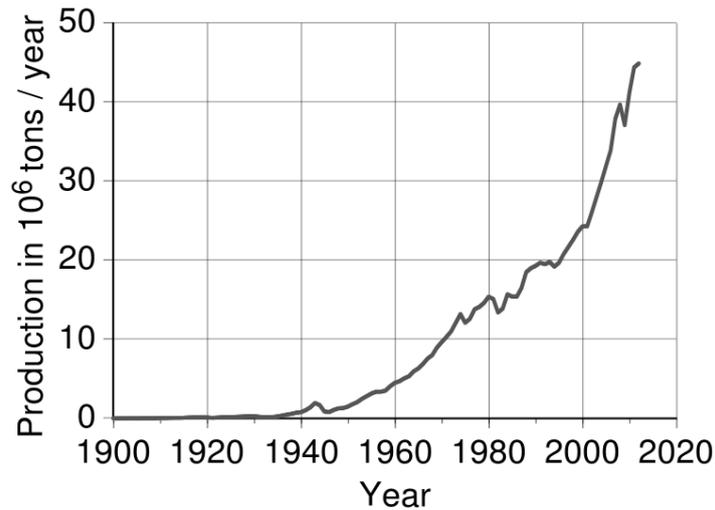


Figura 1.1 Andamento della produzione di alluminio negli anni.

Essa è una caratteristica fondamentale nell'alluminio, in quanto è di gran lunga inferiore a quella dell'acciaio ($8,1 \text{ kg/dm}^3$), circa un terzo, e ciò permise il suo vasto impiego in diversi settori:

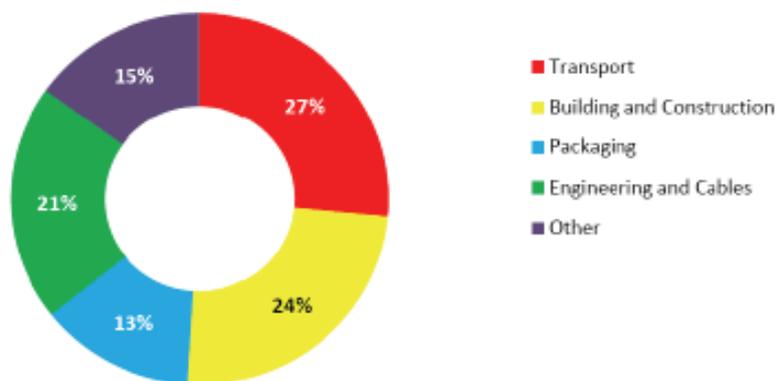


Figura 1.2 Impiego dell'alluminio nei diversi settori.

L'utilizzo nel campo dei trasporti è il più sviluppato, e in particolare l'alluminio si può trovare:

- trasporto su strada (automobili, motocicli, mezzi pubblici, ...);

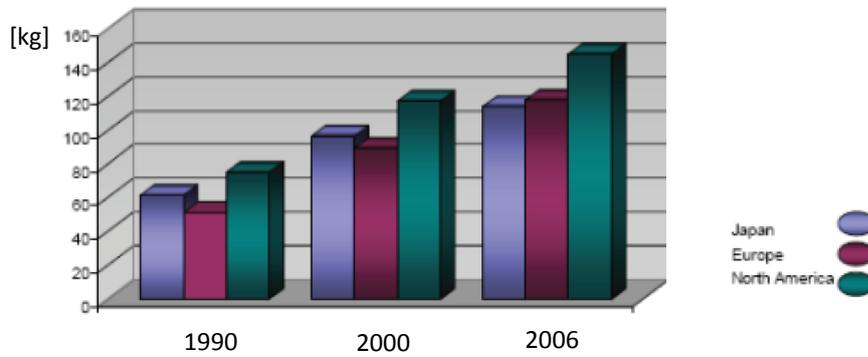


Figura 1.3 Alluminio contenuto in kg nelle autovetture nel corso del tempo.

- trasporti aerei (aerei, elicotteri, costruzioni aerospaziali, ...);
- trasporti navali (navi, motoscafi, hovercraft, ...);
- trasporto mediante rotaie (tram, locomotive, vagoni; ...).

Tuttavia questa leggerezza rende l'alluminio un materiale con caratteristiche meccaniche inferiori rispetto al comune acciaio inossidabile.

Massa volumica ρ [kg/dm ³]	2,7
Carico unitario di snervamento a trazione R_m [MPa]	70
Carico unitario di rottura a trazione R_s [MPa]	30
Durezza Brinnel HB	18
Temperatura di fusione [°C]	660
Conducibilità termica a 20°C [W/mK]	237
Resistività elettrica a 20°C [Ωm]	$27,20 \times 10^{-9}$
Proprietà magnetica	Amagnetico

Tabella 1.1 Principali caratteristiche dell'alluminio puro.

Questo materiale è suscettibile all'ossidazione data la sua elevata affinità con l'ossigeno, questo permette la formazione di un sottile strato di ossido sulla sua superficie, garantendo una buona resistenza alla corrosione.

Può essere anche impiegato come conduttore, si può notare infatti la sua bassa resistività elettrica (più alta solo del rame e dell'argento).

È, inoltre, il terzo elemento più diffuso sulla terra (8% della litosfera) ma data l'alta reattività con altri materiali presenti in natura lo si trova principalmente sotto forma di bauxite, un minerale contenente principalmente ossido di alluminio idrato ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$).

Dopo l'estrazione della bauxite il minerale viene concentrato, secondo il processo di Bayer, con percentuale del 99,5% oppure mediante elettrolisi dove si può arrivare a concentrazioni fino al 99,9%. Se è necessario un maggiore grado di purezza, si può effettuare una raffinazione elettrolitica per arrivare fino al 99,999%.

Un difetto di questo metallo può essere l'alto costo. Infatti, il processo di concentrazione appena descritto è particolarmente energivoro (circa 15kWh/kg) e dati gli alti costi dell'energia elettrica è evidente come questo ricada sui costi finali.

Fortunatamente l'alluminio è quasi interamente riciclabile, quindi per abbassare i costi buona parte di esso viene rifuso ottenendo l'alluminio cosiddetto secondario, con un consumo di energia inferiore circa del 95% rispetto alla produzione di quello primario.

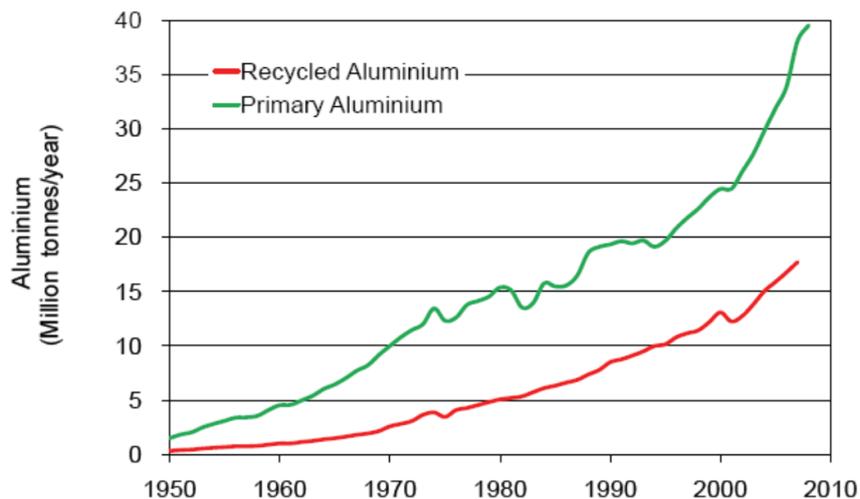


Figura 1.4 Andamento della produzione di *alluminio primario e secondario negli anni.*

Le caratteristiche in **tab.1.2** sono riferite all'alluminio tecnico (o puro), ma con una corretta alligazione è possibile innalzare sensibilmente le proprietà meccaniche, soprattutto il carico di snervamento e rottura.

A questo proposito si sono classificate le serie di appartenenza, divise a loro volta in due gruppi:

- leghe da deformazione plastica
- leghe da fonderia

Serie	Elemento principale di alligazione	Caratteristiche tipiche
1xxx	Alluminio puro	Ottima resistenza a corrosione, scarse proprietà meccaniche
2xxx	Rame	Buone caratteristiche meccaniche, adatta a trattamenti termici, sensibile alla corrosione
3xxx	Manganese	Ottima resistenza alla corrosione
4xxx	Silicio	Non utilizzabile per realizzare estrusi
5xxx	Magnesio	Buona resistenza a corrosione
6xxx	Magnesio e silicio	Miglior compromesso tra le proprietà
7xxx	Zinco	Alta durezza e massimo carico di rottura, adatta a trattamenti termici, sensibile alla corrosione
8xxx	Altri	

Tabella 1.2 Serie per la deformazione plastica.

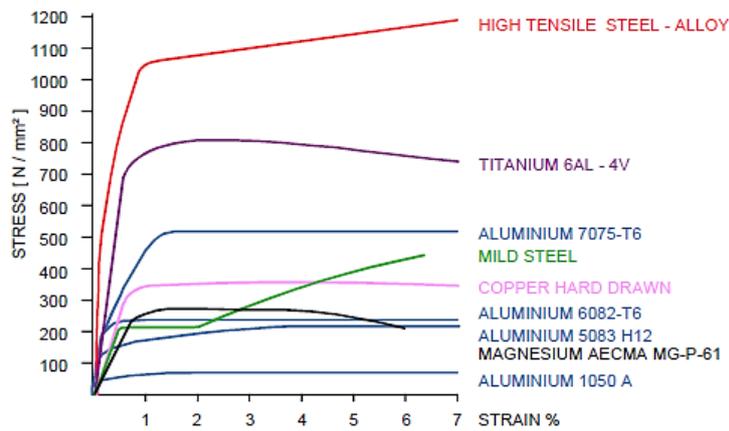


Figura 1.5 Confronto tra vari materiali della resistenza meccanica.

Osservando la curva della lega 7075 (ERGA), si può notare come con una corretta alligazione si possano innalzare notevolmente le mediocri caratteristiche meccaniche dell'alluminio puro. In questo caso il carico a rottura è aumentato più di 6 volte rispetto all'alluminio tecnico.

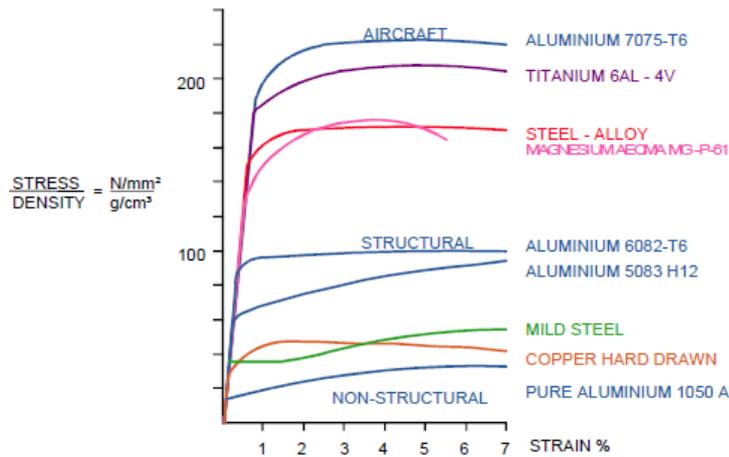


Figura 1.6 Confronto tra vari materiali della resistenza meccanica specifica.

Oltre ad un innalzamento prestazionale così netto rispetto all'alluminio di base c'è una superiorità anche nei confronti dell'acciaio in termini di resistenza specifica, che oggi giorno è diventata una caratteristica fondamentale per quello che riguarda l'efficienza dei consumi nel settore dei trasporti, in quanto consente un notevole alleggerimento dei veicoli (il materiale sopporta carichi maggiori avendo un peso minore).

Un altro utilizzo di notevole importanza, data l'alta conducibilità termica è l'impiego

dell'alluminio come scambiatore di calore, dissipatore o come utensili da cucina. Dai grafici si può notare come l'alluminio a parità di peso sia la migliore soluzione, al fine di garantire una buona conducibilità del calore.

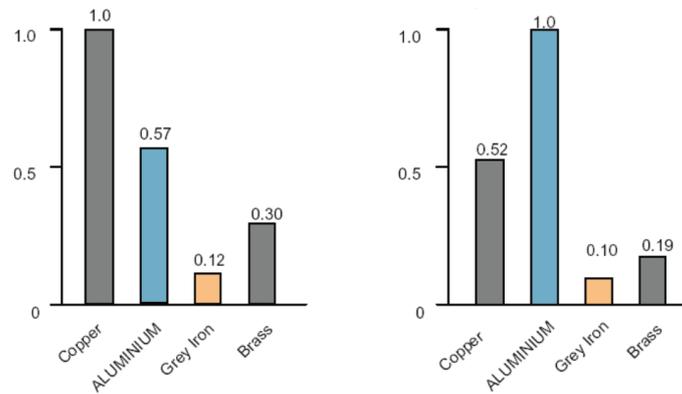


Figura 1.7 Confronto della conducibilità termica e conducibilità termica specifica.

1.2 Caratteristiche superficiali

1.2.1 Ossido d'alluminio

L'alluminio è un materiale poco nobile, come detto in precedenza, infatti tende a legare facilmente con altri elementi soprattutto con l'ossigeno, formando un composto chiamato allumina (Al_2O_3), anche detto ossido d'alluminio. Questo composto si forma spontaneamente non appena l'alluminio viene esposto all'atmosfera e accresce fino al raggiungimento dello spessore limite (4-20 μm a seconda delle condizioni ambientali). Grazie a questo strato inerte, che avvolge completamente il materiale, questo metallo è in grado di proteggersi dall'ambiente esterno, ma questo non garantisce una buona resistenza alla corrosione in ambienti più severi e tanto meno ad azioni di sfregamento, in quanto l'ossido possiede una scarsa durezza.

1.2.2 Corrosione

Nonostante la presenza del sottile strato protettivo di ossido, se messo in esercizio l'alluminio può presentare corrosione. I parametri che influenzano il suo comportamento sono l'aggressività ambientale, ma soprattutto lo stato chimico della lega.

Per quanto riguarda la composizione della lega si ha che l'alluminio puro, appartenente alla serie 1xxx, è il più resistente alla corrosione in quanto gli elementi di lega innalzano le caratteristiche meccaniche, ma a scapito di questa proprietà.

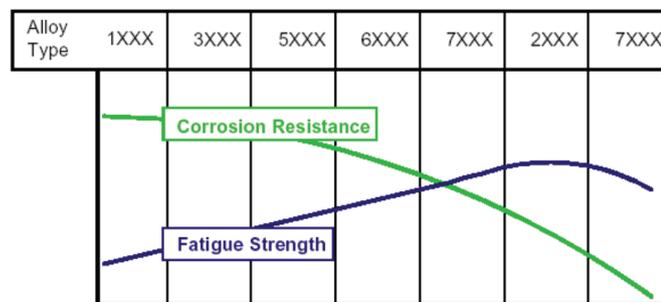


Figura 1.8 Confronto del comportamento alla corrosione tra le diverse serie da deformazione plastica.

Mentre per la tipologia di ambiente di esercizio si possono avere diversi casi suddivisi in base alla capacità corrosiva:

- Atmosfera

- rurale: zona agricola o piccoli centri urbani, assenza di agenti corrosivi;
- urbana: zona ad alta densità di popolazione ma priva di industrie, presenza moderata di agenti corrosivi;
- industriale: zona con insediamenti industriali, forte presenza di agenti corrosivi;
- marina: zona costiera, forte presenza di cloruri;
- marina-industriale: zona costiera con insediamenti industriali, forte presenza di agenti corrosivi e cloruri.

- Acque dolci

- Acqua marina

- Particolari soluzioni: sostanze acide e basiche.

Dunque, prima di progettare la composizione del metallo o un trattamento di protezione superficiale è opportuno sapere in quale tipo di ambiente dovrà essere impiegato il manufatto.

Posizionando lo stesso componente in un ambiente interno privo di umidità o in esterno in ambiente marino-industriale, si può verificare una differenza del ciclo di vita di $8 \div 10$ volte.

Un altro importante aspetto per quanto riguarda la corrosione è il pH, poiché, data la natura anfotera¹, è sensibile a gradi di pH inferiori a 3 e superiori a 9.

Tipologie di corrosione

Sull'alluminio si possono verificare diversi tipi di corrosione, tra i quali:

- Corrosione per pitting: comparsa di piccoli fori superficiali, sede di processi corrosivi;
- Corrosione intergranulare: si manifesta lungo i bordo grano e nelle zone limitrofe, che successivamente provoca una precipitazione degli elementi alliganti provocando instabilità elettrochimica;
- Corrosione interstiziale: si ha nei pressi di fessure di spessore ridotto, all'interno delle quali si ha presenza di liquido stagnante che porta all'azione corrosiva;
- Corrosione per contatto galvanico: questo tipo di corrosione si ha in presenza di due metalli con diversa composizione. Essendo a contatto due materiali con potenziale diverso si instaura un passaggio di corrente dal metallo con il potenziale maggiore verso quello minore con conseguente corrosione di quest'ultimo. Il fenomeno è più accentuato quanto maggiore è la corrente circolante, cioè più accentuata la diversità dei materiali. Per le sue caratteristiche di metallo poco nobile, è l'alluminio a corrodersi nella maggior parte dei casi.

¹ Anfotera: capacità di un materiale di fungere da acido o da base a seconda dell'ambiente circostante

1.2.3 Trattamenti superficiali

Dopo aver valutato i vari problemi inerenti alla corrosione è evidente come si siano sviluppate tecniche di protezione superficiale.

I trattamenti atti a conferire specifiche proprietà (estetica, durezza, durabilità,..) alla superficie dei manufatti, si suddividono in tre principali categorie:

Trattamenti meccanici	Pallinatura Smerigliatura Lucidatura Barilatura Sabbatura Granigliatura Spazzolatura		
Trattamenti chimici ed elettrolitici	Preparazione della superficie	Sgrassatura	Soluzioni acquose di tipo acido o alcalino Con solventi organici Con miscele emulsionanti
		Decapaggio	Non aggressivo Poco aggressivo Energico Satinato Brillante
		Lucidatura elettrochimica	Elettrolitica Alcalina Fluoridrica Fosforica ossidante Chimica Alcalina Fosforica Fluoridrica
	Protezione della superficie	Passivazione chimica	Ossidazione Cromatazione Fosfo-cromatazione a vapore
		Ossidazione anodica	Trasparente all'acido solforico all'acido ossalico al bisolfato Opaca all'acido cromo- pigmentata Non porosa Tartrati, borati, etc. (per condensatori) A spessore all'acido solforico all'acido solforico + ossalico con corrente pulsante
		Rivestimenti galvanici	Processo allo zincato tipo prezincatura elettrolitica su strato di ossido
Trattamenti fisici di ricopertura	Verniciatura	Vernici di fondo al cromato di zinco Vernici di finitura	
	Smaltatura vetrosa	Smalti di piombo Smalti senza piombo	
	Metallizzazione a spruzzo Metallizzazione sotto vuoto Metallizzazione per immersione (a caldo)		

Figura 1.9 Insieme dei trattamenti superficiali dell'alluminio.

Per l'elaborato trattato l'aspetto più rilevante da argomentare è senz'altro la protezione superficiale. Per questo motivo verranno tralasciati i trattamenti meccanici utilizzati come trattamenti preliminari o di finitura.

Per ottenere un'ottima protezione è necessario una scelta opportuna di:

- composizione chimica della lega;

- metodo di protezione;
- progettazione ottimale evitando il contatto galvanico o interstizi.

I metodi maggiormente diffusi per conferire protezione, sono sostanzialmente:

- Rivestimenti: creano un effetto barriera tra metallo e ambiente;
- Inibitori: essi sono composti chimici che agiscono da barriera tra metallo e ambiente, ed essendo inerti alla corrosione ne garantiscono l'integrità. Questo metodo è detto *passivazione*;
- Rivestimento galvanico (anodi sacrificali): si cosparge la superficie di un metallo meno nobile in modo da avere un trasferimento di elettroni dall'alluminio verso il metallo, contribuendo alla corrosione di quest'ultimo e non dell'alluminio. Come metalli sacrificali vengono impiegati rame e zinco;
- Ossidazione anodica

Capitolo 2

Ossidazione anodica

2.1 Generalità

L'ossidazione anodica è un particolare processo atto a fare accrescere, in modo artificiale la naturale pellicola di ossido di alluminio, tramite passaggio di corrente.

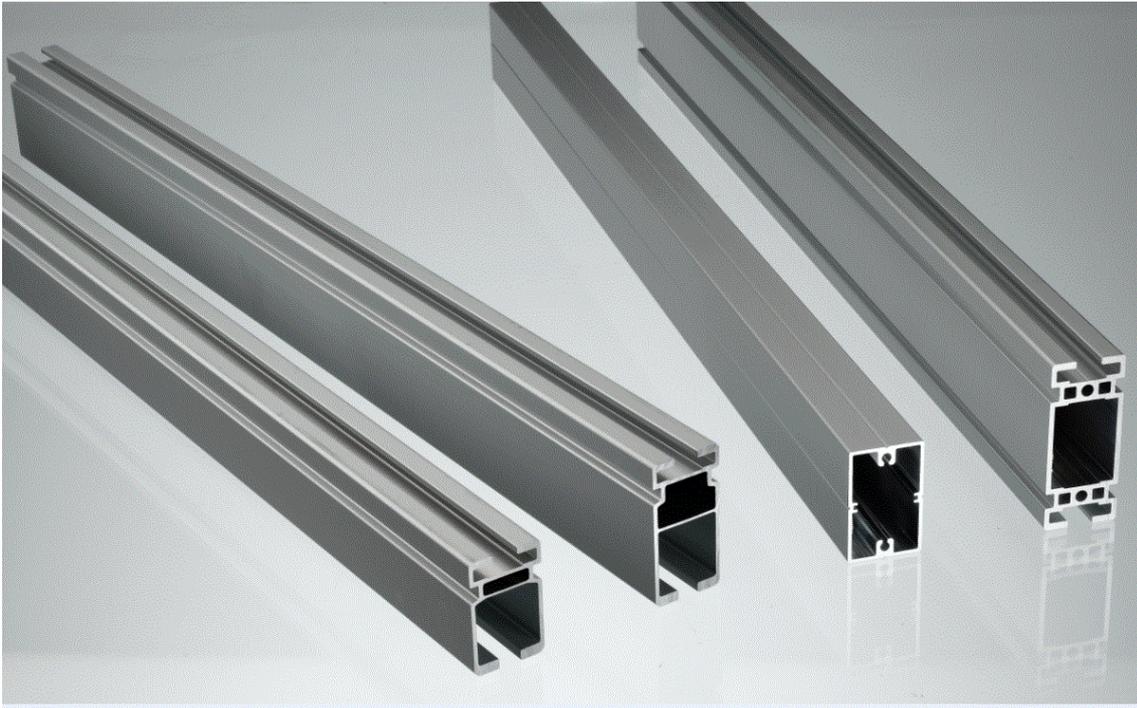


Figura 2.1 Esempio di applicazione di anodizzazione dell'alluminio.

Questo metodo è il prediletto dato che conferisce un insieme di qualità non raggiungibile con altre tipologie di trattamento. Si ottengono infatti:

- ottima resistenza a corrosione, fino a 1000h in nebbia salina;
- elevata durezza superficiale, fino a 550HV;
- resistenza all'usura;
- qualità di finitura (uniformità di trattamento e bassa rugosità);
- inasportabilità dello strato superficiale;
- possibilità di colorazione successiva.

Tra le numerose caratteristiche quella più importante, che permette una differenziazione rispetto agli altri trattamenti, è l'adesione nello strato di ossido creato.

Questo perché a differenza di trattamenti superficiali, come i rivestimenti, l'anodizzazione crea uno strato perfettamente adeso al materiale sottostante. Le diverse finalità dell'ossidazione anodica possono essere riassunte nel seguente schema:

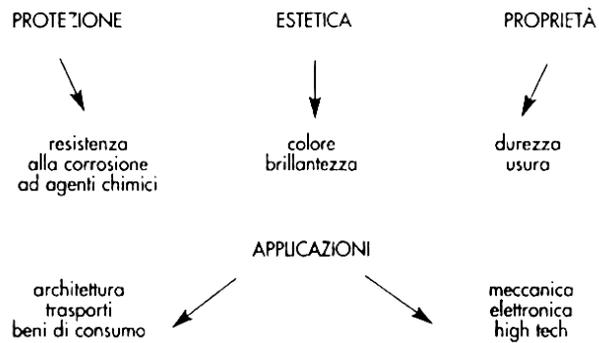


Figura 2.2 Finalità di impiego per il trattamento di ossidazione anodica.

2.2 Principio fisico

Il metallo a contatto con l'ossigeno forma immediatamente uno strato sottile di ossido. La reazione di formazione dell'ossido di alluminio si può scrivere sinteticamente nel seguente modo:



Dove essa è il risultato di due sotto-reazioni:



Nella prima sotto-reazione si vede come l'alluminio liberi i suoi ioni, che andranno verso la superficie del metallo, incontrando gli ioni di ossigeno emessi dalla soluzione

nella seconda sotto-reazione.

L'accrescimento dello strato di ossido avviene naturalmente fino ad uno spessore limite di circa 4 μm , considerando che oltre tale spessore gli ioni di Al^{3+} non riuscirebbero più ad attraversare l'ossido presente e ad entrare in contatto con l'ossigeno per dare luogo alla formazione di nuova allumina.

Per superare tale ostacolo e per ottenere un accrescimento accelerato si ricorre ad una cella elettrolitica, immergendo l'alluminio da trattare in un bagno elettrolitico, collegandolo al polo positivo (quindi facendolo diventare anodico) e applicando una differenza di potenziale ai due poli.

Importante ricordare che per quanto riguarda i trattamenti galvanici si opera in modo opposto, cioè collegando il materiale da trattare al polo negativo e facendolo diventare catodico per far depositare su di esso il metallo disciolto dal polo positivo.

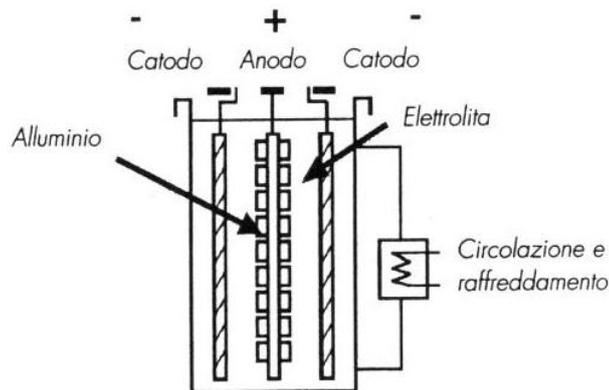


Figura 2.3 Schema della cella elettrolitica per l'ossidazione anodica.

L'alluminio collegato in questo modo diventa anodo e si crea una migrazione di ioni (in questo caso composti per la maggior parte da ossigeno) verso di esso, contribuendo all'approvvigionamento necessario di ossigeno per far accrescere lo strato di ossido. Prendendo in considerazione un trattamento che utilizza acido solforico H_2SO_4 come soluzione elettrolitica (argomentato in seguito) si può vedere come applicando una corrente agli elettrodi si abbia la dissociazione in 2H^+ e SO_4^{2-} :



Dopo questa dissociazione avviene una riformazione della soluzione acida, ma con la formazione di ossigeno libero che incontrando l'alluminio porta alla creazione di ossido e allo sviluppo di calore.

Dato che lo strato di ossido è dielettrico, il passaggio della corrente è difficoltoso e per superare la resistenza posta dallo stesso bisogna imporre una tensione sufficiente a farvi fronte. Sperimentalmente è stato ricavato che lo strato cresce fino a circa 1,4 μm per valore unitario di tensione applicato.

Dunque la successione degli eventi, in ordine temporale, indotti dall'applicazione della tensione sono:

1. crescita naturale dello strato di ossido fino allo spessore di soli 4 μm ;
2. impossibilità del passaggio degli ioni Al^{3+} attraverso lo strato formato;
3. applicazione della tensione per far insorgere la circolazione della corrente elettrica, che permette il passaggio dei suddetti ioni attraverso lo strato;
4. crescita dello strato con raggiungimento del valore limite imposto dal voltaggio, con conseguente diminuzione della corrente fino al suo annullamento;
5. applicazione di una tensione maggiore necessaria per superare il nuovo spessore venutosi a creare potendo così riprendere il passaggio di corrente (nel caso sia richiesto un maggiore spessore);

Tutto ciò, avvenendo per immersione in un bagno acido, oltre all'accrescimento dello strato di ossido, provoca simultaneamente un fenomeno di dissoluzione dello stesso.

In base alla velocità di dissoluzione si possono ottenere diversi risultati:

- *velocità di dissoluzione nulla*: si ha in presenza del solo fenomeno di accrescimento senza incorrere all'intaccamento dell'ossido creato;
- *velocità di dissoluzione bassa*: essa si differenzia tra minima e moderata in modo da ottenere l'anodizzazione dura o architettoneca che saranno citate in seguito;

- *velocità di dissoluzione massima*: considerata anche come brillantatura, in questo caso l'ossido formato è immediatamente disciolto e questo permette di ottenere una dissoluzione veloce del metallo ottenendo una superficie speculare ed eliminando ogni asperità.

La velocità di dissoluzione è legata all'affinità dei prodotti che si formano sulla superficie del metallo in relazione a quella dell'elettrolita, di conseguenza si otterranno le diverse combinazioni:

- velocità di dissoluzione nulla se i prodotti sono insolubili nell'elettrolita;
- velocità di dissoluzione bassa se i prodotti sono poco solubili nell'elettrolita;
- velocità di dissoluzione massima se i prodotti sono solubili nell'elettrolita.

Particolare attenzione va posta nei confronti del magnesio. Eseguendo l'anodizzazione in un manufatto con questo elemento presente in lega avviene una modifica morfologica dell'ossido. Il magnesio esposto all'ossigeno si ossida creando un suo strato superficiale, quindi se alluminio e magnesio venissero trattati assieme si avverrebbe una reazione di ossidazione contemporanea dei due metalli. L'allumina AlO_3 in questo caso si troverà nello strato più interno, mentre l'ossido di magnesio MgO sarà situato in quello più esterno.

L'accrescimento dei due diversi ossidi avviene in modo differenziato, infatti il magnesio rispetto all'alluminio ha un maggiore sviluppo nella prima parte, per poi assestarsi, mentre l'alluminio continua la sua crescita.

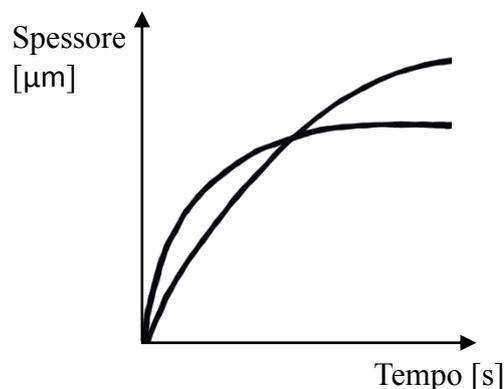


Figura 2.4 Confronto dell'accrescimento tra ossido di magnesio e ossido di alluminio.

L'andamento del magnesio è così caratterizzato per via dell'affinità tra elemento ed elettrolita, che in questo caso è elevata. L'ossido di magnesio ha un elevato tasso di crescita, ma dopo la formazione dello strato iniziale è presente una forte componente dissolutiva che rallenta di conseguenza l'avanzamento dello strato.

2.3 Svolgimento del trattamento

L'ossidazione anodica dell'alluminio è un procedimento composto da numerosi passaggi: tra le prime fasi vi è la pulizia superficiale, seguita dalla fase di ossidazione vera e propria ed infine per garantire un'ottima durabilità al materiale diverse possibilità di finitura.

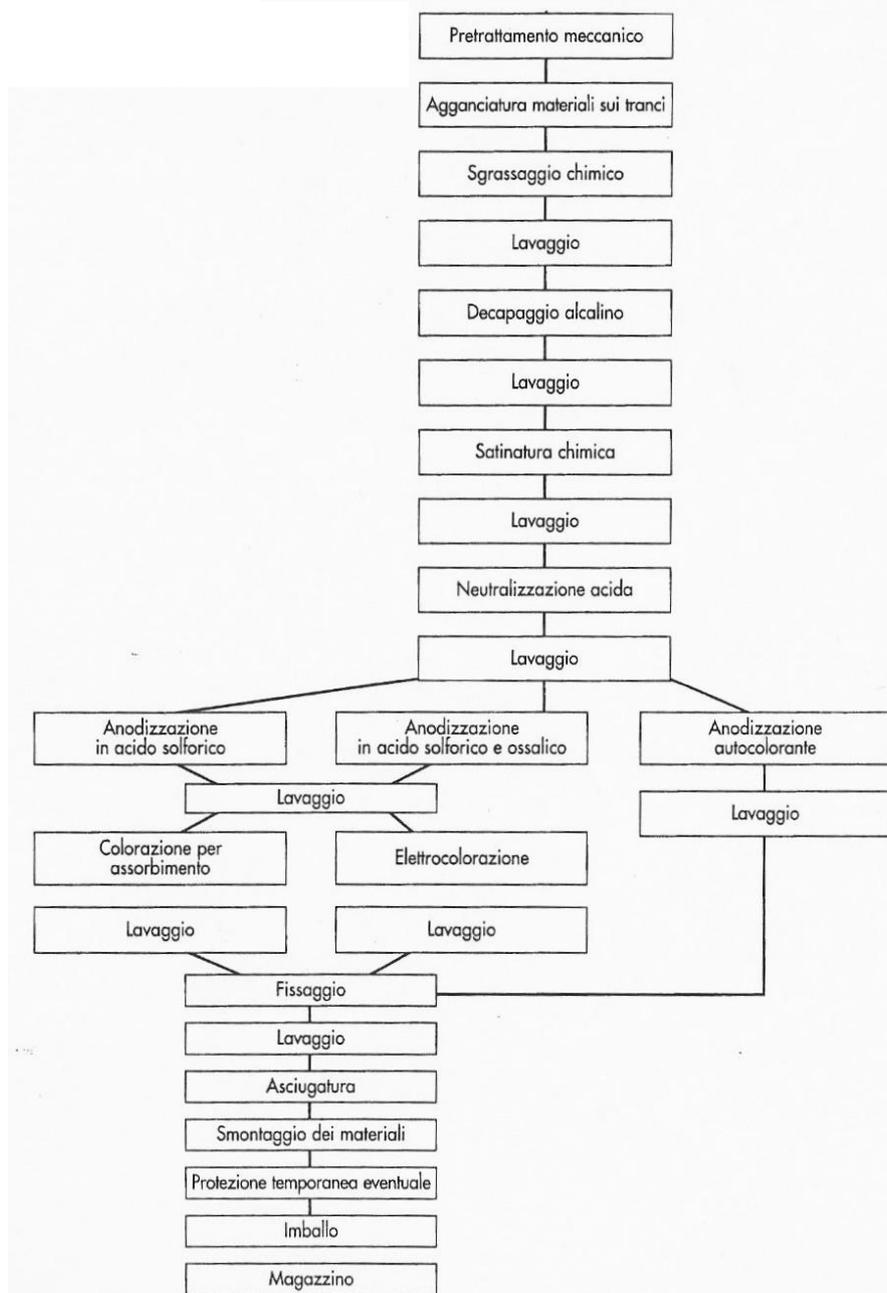


Figura 2.5 Intero ciclo produttivo del trattamento di ossidazione anodica.

2.3.1 Preparazione superfici

2.3.1.1 Pretrattamento meccanico

Codesto trattamento superficiale è utilizzato per eliminare le piccole imperfezioni derivanti da lavorazioni meccaniche precedenti, come bave di truciolo e segni di estrusione. Si utilizzano mole o spazzole in acciaio per asportare un sottile strato di materiale in modo da portare la superficie allo stato voluto, a patto che le imperfezioni non risultino troppo profonde.

2.3.1.2 Agganciatura

Per far sì che al materiale arrivi la corrente necessaria, e sia ancorato alla struttura, è necessario agganciarlo al telaio tramite supporti realizzati in un materiale tale da assolvere le seguenti funzioni:

- avere una buona resistenza meccanica per garantire un buon ancoraggio tra manufatto e telaio;
- essere idonei al passaggio della corrente necessaria al processo di ossidazione anodica;
- realizzare un buon contatto con il manufatto;
- realizzare più punti di contatto, poiché un contatto troppo ristretto porterebbe ad avere alti amperaggi e per effetto Joule l'innalzamento della temperatura con conseguente alterazione della qualità di ossidazione;
- assicurare la spaziatura tra i manufatti per garantire un'efficiente circolazione della soluzione elettrolita.

Solitamente è bene che siano di alluminio in modo che abbiano un'ottima affinità con i pezzi da trattare, una buona resistenza e lavorabilità. Ma ciò porta ad un inconveniente: essi durante il trattamento si ossidano, ed essendo l'ossido di alluminio un elemento isolante elettricamente è necessaria la disossidazione per riutilizzare gli stessi nel ciclo successivo.



Figura 2.6 Fase di agganciatura dei manufatti.

2.3.1.3 Sgrassaggio

Lo sgrassaggio è atto ad eliminare tracce di olio, grasso e sostanze organiche derivanti dalla pulizia meccanica o dalla manipolazione per l'agganciatura, dato che quest'ultime potrebbero impedire la corretta interazione tra manufatto ed elettrolita, causando eterogeneità sulla superficie.

I compiti della soluzione sgrassante sono i seguenti:

- sciogliere lo sporco;
- eliminare il grasso dal pezzo portandolo in soluzione;
- non intaccare il pezzo.

Solitamente si utilizza una soluzione leggermente basica (pH 9-11) contenente tensioattivi per rimuovere le sostanze oleose ed altri additivi, alla temperatura di 50-

60°C per circa 10 min.

2.3.1.4 Decapaggio alcalino

Viene effettuato dopo lo sgrassaggio ed è atto a disossidare, cioè rimuovere lo strato di ossido creatosi superficialmente. Perciò rispetto al trattamento precedente questo risulta più aggressivo dal momento che viene corrosa il materiale tramite bagno in soda caustica (NaOH). Durante il bagno l'alluminio corrosa si lega alla soda diventando alluminato di sodio per poi decomporsi e far precipitare l'idrossido di alluminio, sviluppando calore poiché questa reazione è fortemente esoterma. Il calore è utilizzato per mantenere il bagno ad una condizione di regime attorno ai 50-60°C.

Il trattamento, oltre a preparare i manufatti all'ossidazione anodica, è utilizzato per rimuovere l'ossido dai sostegni dell'agganciatura e dalle superfici dei pezzi scartati perché non hanno superato il controllo qualità ed è necessario un nuovo trattamento. E' necessaria la rimozione di questo strato di ossido in quanto, come già detto, è dielettrico e impedisce il corretto passaggio alla corrente.

2.3.1.5 Satinatura chimica

La satinatura differisce poco dal trattamento di decapaggio, infatti in alcuni casi sono considerati trattamenti alternativi. L'unica differenza è il grado di aggressività, infatti, in questo caso, con un bagno di soli 2 min si può arrivare ad una finitura spazzolata, mentre con 15-20 min si ottiene l'effetto satinato, rendendo la superficie opaca.

2.3.1.6 Neutralizzazione acida

Ultimo passaggio dei trattamenti preliminari all'ossidazione anodica.

Dopo ogni trattamento elencato fino ad ora, è presente un lavaggio per effettuare un risciacquo, evitando che il film della soluzione precedente, creatosi sulla superficie, contamini il bagno successivo. Ma in questo caso un semplice lavaggio non è sufficiente, quindi si procede con un'immersione nell'acido solforico per annullare la basicità presente nel materiale, derivante dai bagni precedenti nella soda caustica. Oltre alla funzione di equilibratura del pH, la neutralizzazione acida consente di

eliminare gli idrossidi insolubili, creati sulla superficie durante il decapaggio/satinatura, per prevenire difetti nell'ossidazione seguente.

2.3.2 Ossidazione anodica



Figura 2.7 Immersione in soluzione acida durante il processo di anodizzazione.

Dopo i procedimenti di preparazione superficiale si è giunti all'operazione fondamentale: l'ossidazione anodica. I principi fisici e le dinamiche che sono dietro l'accrescimento dello strato di ossido sono stati sviluppati nel capitolo 2.2, ma non si sono ancora specificate le tipologie di ossidazione, le leghe processabili e i parametri di trattamento.

Per suddividere l'ossidazione anodica nelle sue tipologie bisogna prima introdurre le classi di spessore:

Classe	Spessore medio minimo [μm]	Spessore locale minimo [μm]
5	5	4
10	10	8
15	15	12
20	20	16
25	25	20

Tabella 2.1 Classi di spessore dell'ossido anodico da normativa europea EN 12373-1.

2.3.2.1 Tipologie di trattamento

Anodizzazione a strato barriera: si utilizzano soluzioni leggermente acide, con le quali si ottengono spessori compatti ed inferiori alla classe 5 con porosità quasi assenti. Questa anodizzazione è poco diffusa poiché il campo di applicazione è sostanzialmente nel settore elettrico. Dato che lo strato di ossido è dielettrico i pezzi vengono impiegati per isolanti elettrici ed è utilizzato alluminio con alta purezza (99,99%).

Anodizzazione architettonica:

E' quella largamente più diffusa in quanto oltre all'azione protettiva, conferisce un'estetica tale da poter essere utilizzata, per esempio, nelle pareti esterne di edifici. La classe di spessore si differenzia a seconda dell'uso interno od esterno. Nel primo caso si hanno classe 5, 10 o 15; mentre nel secondo classe 15, 20 o addirittura 25 in zone marine o particolarmente inquinate.

Per ottenere esteticamente un buon risultato, è necessario che la struttura del materiale sia più omogenea possibile e a grani fini. Infatti per evitare aloni, striature o qualsiasi altra eterogeneità si utilizzano leghe in alluminio con basse impurità e basso-legate.

Per questo tipo di anodizzazione si lavora in modo da avere una velocità di dissoluzione dello strato di ossido moderata, ottenendo una superficie il più liscia possibile, grazie al controllo della temperatura del bagno (che come si vedrà in seguito regola l'effetto dissolutivo). Ciò, oltre a conferire una superficie più lucida e brillante, consente di avere

una struttura superficiale con caratteristiche che agevolino le eventuali fasi di colorazione.

Anodizzazione a spessore o dura:

Utilizzata per realizzare manufatti con spessore di ossidazione superiore alla classe 25, con spessori che vanno da 25 a 125 μm , in modo da ottenere alte durezze ed elevata resistenza all'usura.

Con queste caratteristiche, a differenza degli altri tipi di anodizzazione, essa scongiura il comportamento "vetro su materasso". Questo effetto, come si vede in tabella, è presente nella lega 7075 con spessore pari a 2 μm .

Leghe	Spessore [μm]	Durezza Vickers (50g)
6060	78	545
	115	506
	158	508
5754	57	493
	93	522
	157	407
6082	36	476
	48	473
	66	447
7075	2	245
	29	458
	47	426

Tabella 2.2 Valori di durezza di diversi strati anodici ottenuti da diverse leghe.

L'unico inconveniente è che l'ossidazione dura è sconsigliata nel caso di esercizio in condizioni di fatica perché si avrebbe una diminuzione del 20-30% della vita del manufatto in caso di leghe commerciali e fino al 60% per leghe con alta resistenza meccanica. In tali condizioni sarà necessario prevedere un trattamento di pallinatura per imprimere tensioni residue di compressione in superficie e migliorare il comportamento a fatica.

Nell'anodizzazione a spessore si lavora in modo da avere la velocità di dissoluzione dello strato di ossido minima grazie alle temperature ridotte del bagno, così da riuscire ad ottenere i tipici spessori.

2.3.2.3 Affinità delle leghe d'alluminio con l'ossidazione anodica

Non tutte le leghe di alluminio sono compatibili con l'ossidazione anodica, infatti alcune contengono leganti che causano problemi durante il bagno.

Legha	Comportamento all'anodizzazione
1xxx	ottimo
2xxx	medio
3xxx	buono
4xxx	medio
5xxx	ottimo
6xxx	molto buono
7xxx	buono

Tabella 2.3 Comportamento all'anodizzazione delle varie leghe.

Si può vedere come le leghe della serie 1xxx-3xxx-5xxx-6xxx rispondano bene al trattamento.

Analizziamo più nel dettaglio gli elementi di lega e gli inquinanti:

- il *rame* appartenente alla serie 2xxx con concentrazioni maggiori del 3% genera discontinuità sulla superficie e la rende meno dura e protettiva;
- il *silicio* appartenente alla serie 4xxx ha un'alta solubilità nella soluzione elettrolita;
- il *cromo* con concentrazioni maggiori del 0,3% genera una colorazione giallastra.

In ogni caso, a parte l'aspetto estetico, si sono imposti dei limiti di fattibilità:

- 5% Cu, 7% Si e 7,5% di elementi di lega totali, per l'anodizzazione in acido cromatico;
- 5% Cu, 8% Si per l'anodizzazione in acido solforico.

2.3.2.4 Tipologie di elettrolita

Gli elettroliti messi a punto negli anni sono molteplici, ma quelli diffusi in ambito industriale sono principalmente l'acido solforico, l'acido cromatico e l'acido ossalico.

Elettrolita	Acido cromico	Acido solforico	Acido ossalico
Concentrazione in peso nella soluzione acquosa	CrO ₃ , 2,5-3%	H ₂ SO ₄ , 14-20%	(COOH) ₂ , 5-10%
Densità di corrente [A/dm ²]	0,1-0,5	1,2-1,8	1,2-1,8
Voltaggio [V]	0-40	14-22	50-65
Tempo di trattamento [min]	20-50	10-60	10-30
Temperatura[°C]	40	10-25	30
Colore	Grigio opaco	/	/
Spessore del film [μm]	2-15	5-25	15
Applicazioni	Protezione	Protezione e decorativo	Protezione e decorativo
Caratteristiche		Alta durezza	

Tabella 2.4 Principali parametri di processo dell'anodizzazione architettonica per tre differenti elettroliti.

Elettrolita	Acido solforico
Concentrazione in peso nella soluzione acquosa	H ₂ SO ₄ ,20%
Densità di corrente [A/dm ²]	2-8
Voltaggio [V]	20-100
Tempo di trattamento [min]	Fino a 3-4 ore
Temperatura[°C]	10-25
Colore	Scuero
Spessore del film [μm]	30-150
Applicazioni	Protezione
Caratteristiche	Elevata durezza Resistenza a usura Resistenza a corrosione

Tabella 2.5 Principali parametri di processo dell'anodizzazione dura per tre differenti elettroliti.

Si può notare come ogni elettrolita abbia diversi parametri di processo che consentono un campo di applicabilità dell'ossidazione anodica differente, vedi figura:



Figura 2.8 Scopo dei principali elettroliti usati nell'ossidazione anodica.

2.3.2.5 Parametri di processo

La **tabella 2.4** mostra un quadro generale dei parametri di processo degli elettroliti più diffusi, mentre ora essi verranno approfonditi in merito all'acido solforico, poiché tra le soluzioni precedenti è quella maggiormente utilizzata.

Concentrazione della soluzione acquosa acida:

Solitamente la concentrazione di acido solforico nella soluzione si aggira tra il 14 e il 20% in peso (150-220 g/l).

La conducibilità di una soluzione elettrolitica tipicamente ha il seguente andamento:

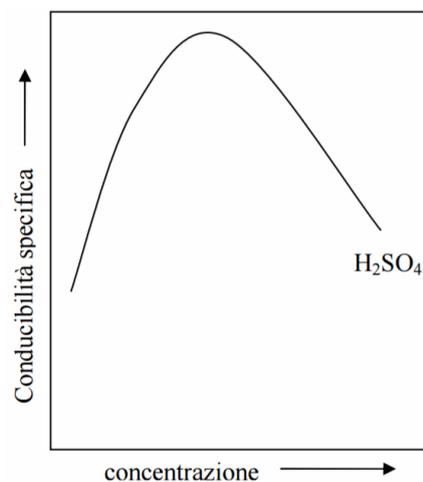


Figura 2.9 Andamento tipico della conducibilità di un elettrolita in funzione della sua concentrazione.

In particolare, come si vede nella **figura 2.xX**, restando nell'intervallo citato di concentrazione dell'acido solforico, si ha una relazione lineare, pertanto maggiore è la concentrazione della soluzione e più sarà elevata la conducibilità elettrica.

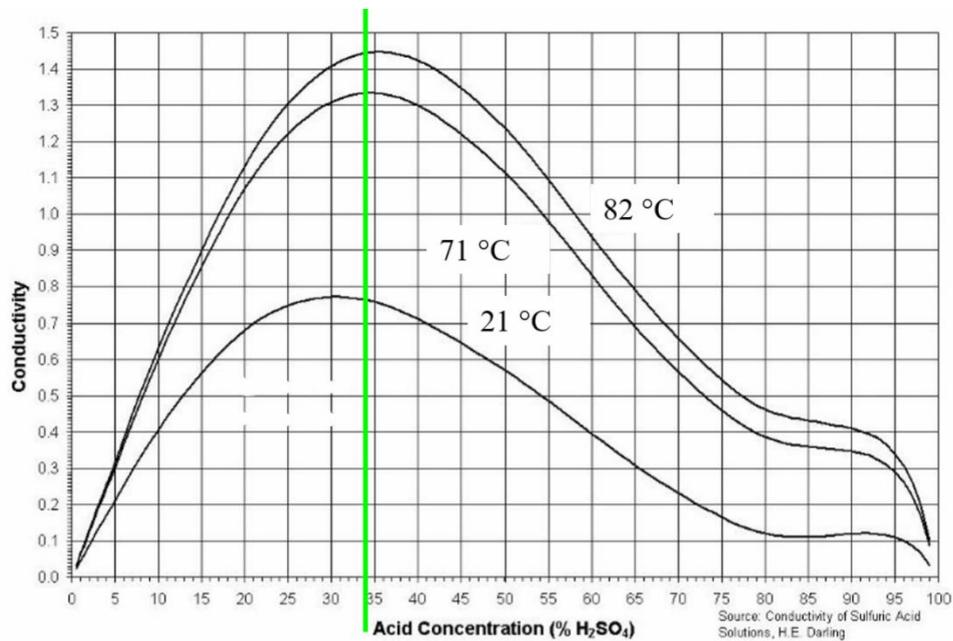


Figura 2.10 Andamento della conducibilità d'elettrolita acido solforico (H_2SO_4) in funzione della sua concentrazione.

Sfruttando il grafico si può risalire al valore dell'intensità di corrente, in relazione alla tensione applicata, sfruttando la legge di Ohm:

$$I = V/R \tag{2.1}$$

dove: I = intensità della corrente elettrica espressa in A

V= tensione agli elettrodi espressa in V

R= resistenza posta dalla soluzione al passaggio di corrente elettrica espressa in Ω

Aumentando la concentrazione si ha un aumento della conducibilità, cioè una diminuzione della resistenza R, quindi dalla (2.1), a parità della tensione applicata, si ha

un valore maggiore di corrente.

Un aumento dell'intensità produce una maggiore velocità di accrescimento dell'ossido, ma la maggiore concentrazione della soluzione porta ad un effetto corrosivo più marcato.

In sintesi:



Perciò utilizzare alte concentrazioni dell'acido solforico porta necessariamente ad una riduzione dei tempi di immersione del materiale nel bagno, aumentando la produttività d'impianto.

In queste condizioni, però, si avranno costi fissi maggiori data l'esigenza di un circuito di raffreddamento più potente ed una corretta agitazione del bagno, per eliminare il calore in eccesso prodotto dall'innalzamento della corrente.

In ogni caso la concentrazione non sarà mai più alta del 30-35%, cioè del valore massimo di conducibilità, perché lavorare oltre tale limite comporterebbe una diminuzione di conducibilità associato ad una maggiore azione corrosiva.

Densità di corrente:

Normalmente la densità di corrente, di tipo continuo, applicata per l'anodizzazione architettativa, varia da 1,4 a 1,8 A/dm². Essa dipende dalla quantità di materiale da trattare e dalla capacità di raffreddamento dell'impianto, dato che, come detto in precedenza, alte correnti portano alla produzione di una elevata quantità di calore.

Durante il trattamento, mantenendo la tensione costante, si avrà una diminuzione della corrente man mano che vi è ispessimento dello strato dielettrico di ossido, oltre ad una sua variabilità in base alla temperatura del bagno.

Per ovviare a tale problema si è messo a punto un procedimento che agisce sulla corrente mantenendola costante, in modo da controllare l'accrescimento dello strato,

essendo l'unica variabile che ne regola la crescita. Sperimentalmente si è ricavato che trattando una lega della serie 6xxx ed utilizzando parametri di processo tipici

si ottengono 18 μm di ossido applicando 1 Ah/dm^2 (2.2)

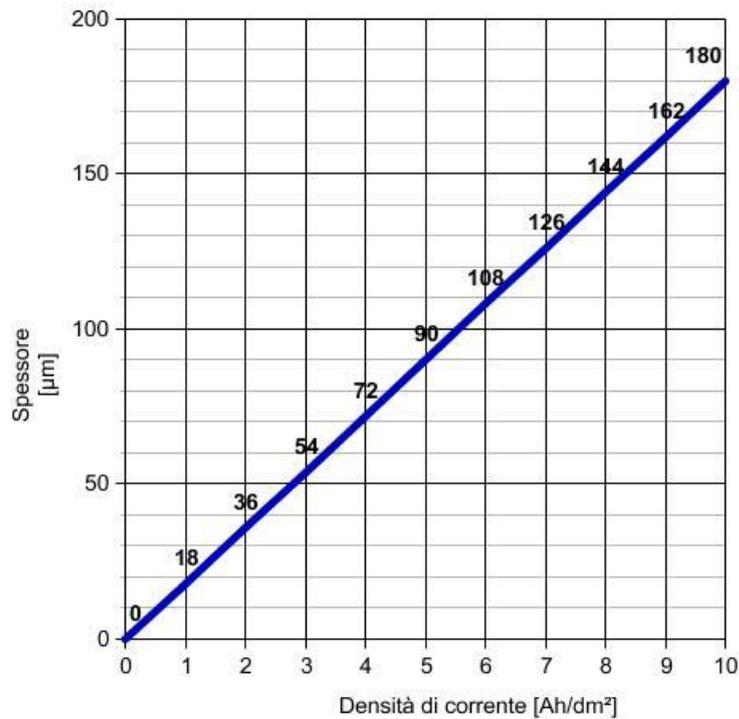


Figura 2.11 Variazione di spessore dello strato di ossido in relazione della densità di corrente.

Aumentando la densità di corrente oltre una certa soglia, anche in caso di buon raffreddamento e corretta agitazione, si verificano fenomeni di innalzamento locale della temperatura con creazione di friabilità e rotture dell'ossido creato. Per evitare questo fenomeno, detto *burning*, frequente nei trattamenti ad elevato spessore, è stato messo a punto un processo a corrente alternata che, variando costantemente ad alta frequenza la stessa, scongiura l'aumento locale della temperatura.

Voltaggio:

Per quanto riguarda il voltaggio, come già detto, ogni Volt applicato consente l'accrescimento di circa $1,4\mu\text{m}$ dello strato di ossido.

Giunti a questo punto bisogna aprire una piccola parentesi perché ciò può provocare un fraintendimento con quanto enunciato nella (2.2): analizzando attentamente il ruolo

svolto nel processo di accrescimento dalle due grandezze, noteremo che la tensione permette di superare il salto di potenziale creato dall'ossido (dielettrico) durante la sua crescita, mentre è la corrente la vera grandezza che consente agli ioni d'alluminio di migrare in superficie. Di conseguenza si può dire che il voltaggio non provoca un accrescimento di per sé, ma consente la circolazione della corrente. In altri termini la tensione in sé è una condizione necessaria, ma non sufficiente ad avere la formazione di ossido.

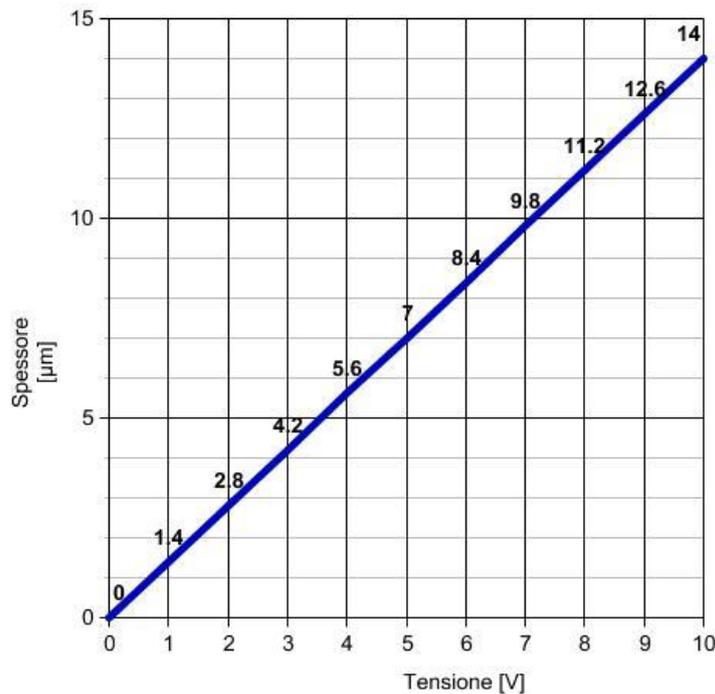


Figura 2.12 *Variazione di spessore dello strato di ossido in funzione della tensione applicata.*

Oltre al valore minimo per superare la resistenza posta dall'ossido bisogna porre una maggiorazione di potenziale ed è necessario, inoltre, tener conto della resistenza opposta dal bagno (che varia in funzione della concentrazione di acido solforico).

E' bene far notare che fino ad ora non si è parlato di variabilità della tensione nel tempo, ma dal momento che si vuole lavorare a corrente costante per controllare al meglio lo stato di aumento dell'ossido è inevitabile una variabilità della tensione ai capi degli elettrodi secondo la legge di Ohm:

$$V = I \times R_{TOT} \quad (2.3)$$

dove R_{TOT} è la resistenza complessiva posta dal bagno, conduttori, ossido,... al passaggio di corrente elettrica (variabile in base allo stato di aumento dell'ossido).

Durata trattamento:

Il tempo d'immersione dei manufatti nel bagno acido solitamente si aggira da qualche decina di minuti fino a quattro ore.

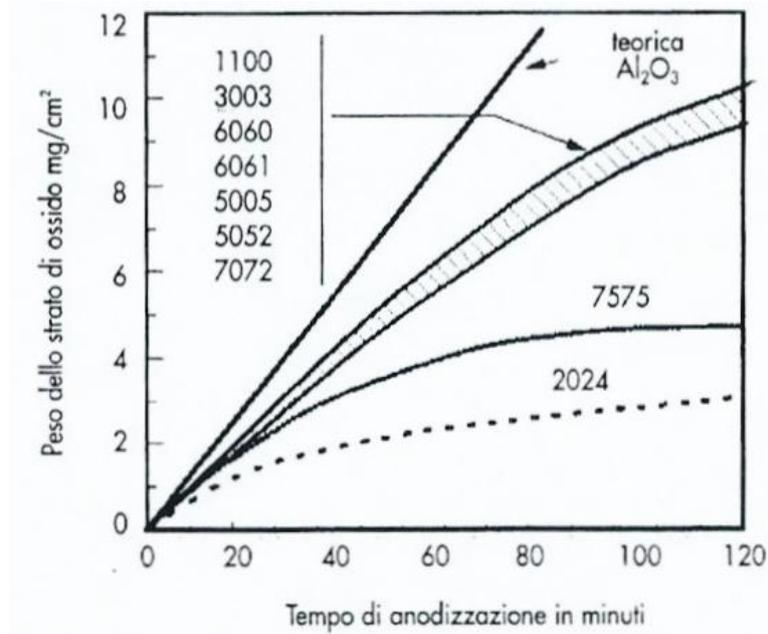


Figura 2.13 Peso unitario dello strato di ossido in funzione del tempo e della lega trattata (bagno in acido solforico).

Teoricamente l'accrescimento dello strato di ossido dovrebbe seguire un andamento lineare, ma in figura si può vedere come le curve tendano ad un asintoto verticale, poiché il bagno, essendo acido, è sede di processi corrosivi che intaccano l'allumina appena creata.

Nell'anodizzazione dura per realizzare spessori elevati si preferisce quindi utilizzare alte densità di corrente con un impianto ben raffreddato (anche sotto i 0°C), facendo in modo di ridurre l'azione corrosiva e, di conseguenza, i tempi d'immersione e quindi la corrosione.

Ipotizzando di trattare un componente in condizioni ideali, cioè a temperatura di regime, con un'agganciatura che permetta di avere densità di corrente costante su ogni parte del manufatto, si è ricavata una formula empirica che permette di determinare lo spessore medio dello strato di ossido:

$$s = k \times d \times t \quad (2.4)$$

dove: s = spessore dello strato formato espresso in μm

k = coefficiente di proporzionalità ($k=0.3$ per la maggior parte delle leghe utilizzate per l'ossidazione anodica, tra cui la serie 1xxx, 5xxx, 6xxx)

d = densità della corrente media circolante espressa in A/dm^2

t = tempo trascorso nel bagno anodico espresso in minuti

Dunque, supponendo di utilizzare una densità di corrente pari a $1,5 \text{ A}/\text{dm}^2$, per ottenere il tempo utile alla creazione dei vari spessori basta semplicemente invertire la precedente formula (2.4):

$$t = s / (0,3 \times 1,5) \quad (2.5)$$

Si possono riassumere in una tabella i minuti atti a raggiungere i vari spessori:

Spessore [μm]	Tempo [min]
5	11,1
10	22,2
15	33,3
20	44,4
25	55,5

Tabella 2.6 Tempo necessario alla realizzazione dei differenti spessori ricavato con la (2.5) ipotizzando una temperatura costante.

Si può ben vedere in tabella come gli spessori elevati si realizzino in tempi molto lunghi.

Volendo semplificare la (2.4), svincolando la variabile tempo, è possibile operare in ampere-ora:

$$s = 0,3 \times d \times 60 \quad (2.6)$$

rispettive unità di misura: $[\mu\text{m}] = [\text{Ah}/\text{dm}^2] \times [\text{min}]$

ottenendo: $s = 18 \text{ Ah}/\text{dm}^2$, cioè quanto detto ed espresso nella (2.3).

Per cui disponendo di un PLC nel generatore di corrente è sufficiente conoscere l'area dei manufatti da trattare per ottenere lo spessore di trattamento voluto.

Temperatura

La temperatura più idonea per i bagni in acido solforico è 20-25°C per l'anodizzazione architettonica, mentre per quella a spessore essa è tra i -10 e i 10°C, ed è necessario un suo attento controllo per scongiurare la presenza di scarti.

Nel complessivo la vasca di anodizzazione è sede di generazione di una grande quantità di calore, la quale è prodotta per la maggior parte dall'effetto Joule, stimabile con la seguente formula:

$$Q = 0,95 \times I \times V \quad (2.7)$$

o più accuratamente: $Q = 0,86 \times I \times (V+3)$

dove: Q= quantità di calore generato espresso in kcal/h

I = intensità della corrente elettrica espressa in A

V = tensione applicata agli elettrodi espressa in V

A questo calore prodotto per il passaggio di corrente elettrica va sommato un contributo di circa il 10% dato dall'accrescimento dell'ossido (processo già reso noto come esotermico).

L'innalzamento della temperatura comporta innanzitutto un aumento del potere

corrosivo della soluzione elettrolitica nei confronti dell'ossido formato.

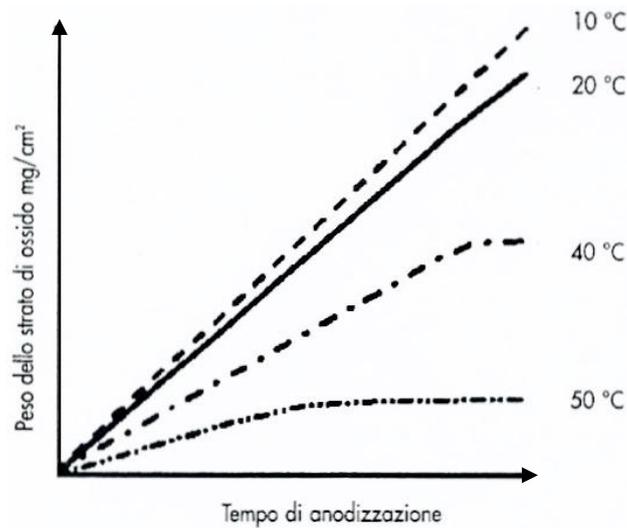


Figura 2.14 Influenza della temperatura sullo spessore di ossido formato.

In figura si può vedere come l'andamento dell'ossido alla temperatura di 20°C sia ancora approssimabile ad una retta, mentre l'aumento di essa oltre tale soglia sia deleterio per l'accrescimento, dato che si presentano:

- il fenomeno di burning
- pori con grandi dimensioni che compromettono le successive operazioni di colorazione

Quindi per evitare questo tipo di problemi e mantenere un ristretto intervallo di temperatura è necessario l'impiego di una vasca con sistema di raffreddamento, il quale può essere costituito:

- da serpentine poste internamente alla vasca attraversate da acqua a temperatura inferiore del bagno, nel caso dell'anodizzazione architettonica;
- da un sistema di smaltimento del calore che, attraverso un'apposita pompa anti corrosione, fa circolare l'acido solforico attraverso un impianto frigorifero. Questa configurazione è necessaria nel caso dell'anodizzazione dura per arrivare a temperature sotto lo zero.

Oltre al problema dell'eccessivo apporto di calore per quella architettonica, è presente anche la situazione opposta nel momento di avviamento dell'impianto. In questo lasso di tempo, dove il sistema non è a regime, si hanno temperature inferiori a quelle ottimali e per questo nelle vasche sono presenti delle resistenze al fine di apportare il calore necessario fino al raggiungimento della temperatura di regime.

pH:

Il pH utilizzato per la soluzione elettrolitica è senza dubbio acido, ma la sua variazione implica importanti ripercussioni sullo strato, poiché è un elemento fondamentale che governa la morfologia dello strato di ossido (influenza che verrà analizzata dettagliatamente in seguito nei paragrafi **2.4.1** e **2.4.2**).

Agitazione del bagno:

L'agitazione è una condizione importante per non provocare difetti ai manufatti, in quanto consente di:

- rendere uniforme la temperatura;
- evitare la tendenza alla stratificazione della soluzione di acido solforico.

Essa è effettuata tramite l'insufflazione uniforme di aria, dal fondo della vasca, ed è fondamentale per scongiurare una diversità dello spessore di ossido e l'effetto burning.

Additivi nell'acido solforico:

Col passare del tempo per apportare migliorie ai parametri dell'ossidazione si è introdotto l'uso di additivi nel bagno elettrolitico. Per quanto riguarda l'acido solforico si utilizza l'acido ossalico, in concentrazione dai 10 ai 20 g/l, per ottenere i seguenti vantaggi:

- possibilità di lavorare a temperature elevate senza l'insorgere del burning;
- limitare l'aggressività dell'acido nei confronti dei manufatti soggetti ad ossidazione, diminuendo la corrosione degli stessi;
- portare la superficie trattata a livelli di durezza maggiori.

Impurezze estranee:

La presenza di impurezze durante il bagno di ossidazione è deleteria ai fini di un buon risultato, ed è per questo che i componenti vengono opportunamente lavati e sgrassati prima dell'anodizzazione.

La presenza di oli o grassi sul materiale possono inibire l'effetto ossidante, riducendo l'efficacia del trattamento in alcune aree, mentre i cloruri possono provocare puntinature estese su tutta la superficie.

In generale, i contaminanti devono essere mantenuti inferiori ai limiti di fattibilità, osservandoli periodicamente mediante analisi chimiche. Tali limiti sono:

- Rame 10 mg/l
- Cloruri 50 mg/l
- Piombo 10 mg/l
- Ferro 25 mg/l
- Nitrati e Nitriti 20 mg/l

2.4 Composizione dell'ossido anodico

La composizione dell'ossido è influenzata dal tipo di soluzione elettrolitica utilizzata per il processo e dai valori utilizzati durante il trattamento (tempo, temperatura, intensità corrente, pH,...), ma solitamente è costituito dalla forma cristallina $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e dalla forma amorfa. Le sue caratteristiche sono le seguenti:

Durezza	500÷900* HB
Punto di fusione	2000°C (contro i 660°C dell'alluminio)
Conducibilità termica	21÷63* W/mK tra 0 e 60°C (contro i 237 W/mK dell'alluminio)
Potere emissivo	1,8÷4,9 cal h K/s

*Le caratteristiche hanno un range in relazione del metallo e del processo utilizzati.

Tabella 2.7 Principali proprietà dell'ossido creato mediante processo di ossidazione anodica.

Un'altra importante caratteristica da tenere in considerazione è il rapporto tra il volume molecolare dell'ossido e quello del metallo base, che è di circa 1,5. L'accrescimento dell'ossido non sarà pari al volume di alluminio utilizzato dalla reazione per creare l'allumina, ma si avrà una dimensione maggiore, che andrà tenuta in considerazione in fase di progetto, sottodimensionando le parti soggette a trattamento. Oltretutto questo provoca uno stato di compressione che garantisce un'ottima continuità di copertura della superficie.

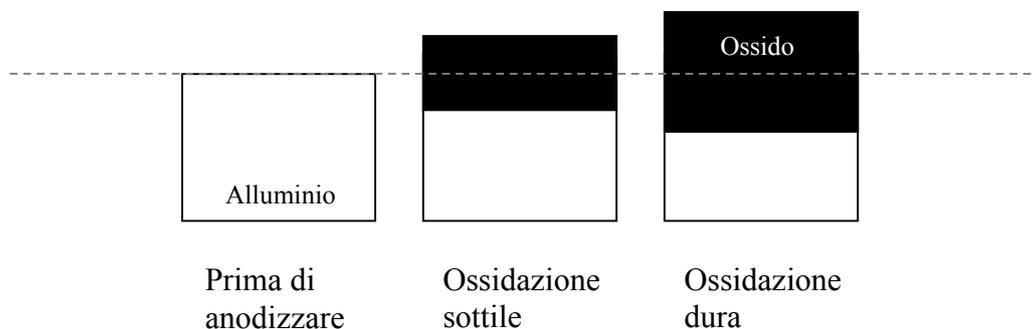


Figura 2.15 Accrescimento dello strato di ossido con vari spessori di trattamento.

La struttura dello strato di ossido si suddivide in due parti: lo *strato barriera*, detto anche *barrier layer*, più interno, con spessore minimo (circa il 2% del totale), e la *zona porosa*, più esterna.

2.4.1 Strato barriera

E' costituito quasi completamente della forma cristallina amorfa dell'ossido di alluminio e si forma nei primi momenti del processo di anodizzazione, crescendo linearmente con il voltaggio imposto, fino ad arrivare al limite di dissoluzione di $1,4 \mu\text{m}$ per volt applicato. Esso non è conduttivo né poroso ma, dato il suo spessore limitato, consente la circolazione della corrente, che alimenterà successivamente l'accrescimento della zona porosa.

Il barrier layer ha un tasso di crescita elevato nei primi 5 secondi del trattamento per poi arrivare ad uno stato di equilibrio, causato dal contemporaneo accrescimento e dissoluzione dello stesso.

Se invece è impiegata una soluzione elettrolitica con pH prossimo alla neutralità, come soluzioni di tartrati, fosfati, borati e tungstati, il barrier layer accresce ulteriormente, poiché la non acidità della soluzione fa sì che non vi siano le porosità, ottenendo uno strato compatto.

2.4.2 Zona porosa

Dopo la formazione dei primi micron dello strato compatto, l'azione aggressiva della soluzione acida porta alla corrosione del film che gradualmente si viene a creare, producendo un effetto combinato di accrescimento e dissoluzione.

L'azione combinata dei due effetti porta alla creazione di questo strato, composto da una struttura microporosa con matrice regolare, avente celle esagonali a nido d'ape caratterizzate da pori (nanotubi) centrali, a crescita colonnare, aventi diametro e lunghezza rispettivamente tra 10÷200 nm e 20÷400 nm, in base ai parametri di processo.

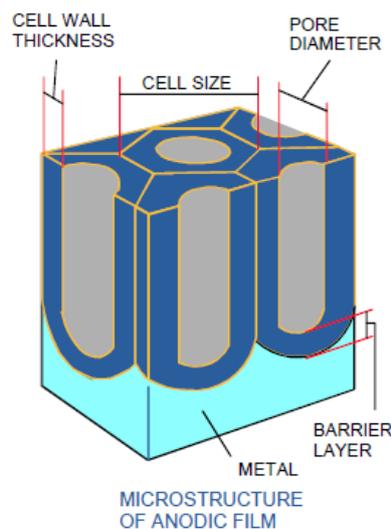


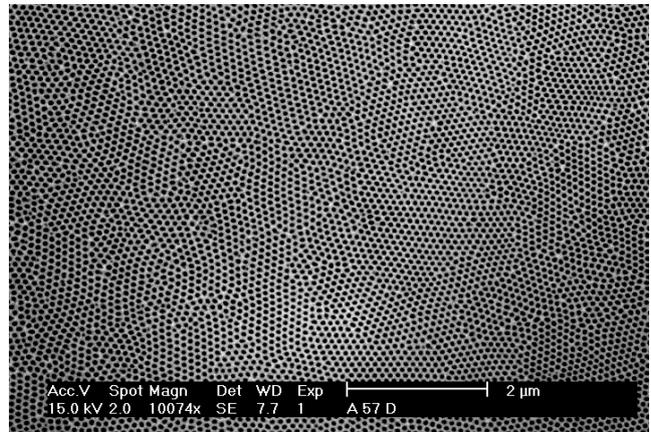
Figura 2.16 Rappresentazione schematica struttura ossido.

La formazione dei nanotubi ha origine con la formazione di singole file in direzione del bordo grano, poiché in questa zona c'è meno resistenza per il passaggio della corrente. Successivamente, grazie all'apporto di ossigeno, ha inizio la crescita longitudinale delle celle nella direzione del campo elettrico.

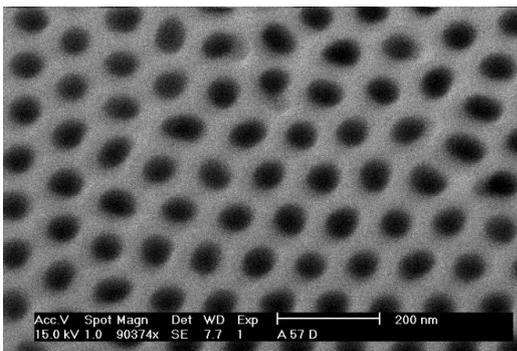
Questi nanotubi, secondo la teoria più affermata, sono dati dalla presenza di una disomogeneità del campo elettrico nel barrier layer che provoca una modificazione nella direzione delle linee di corrente e ciò porta ad una deposizione e dissoluzione preferenziale.



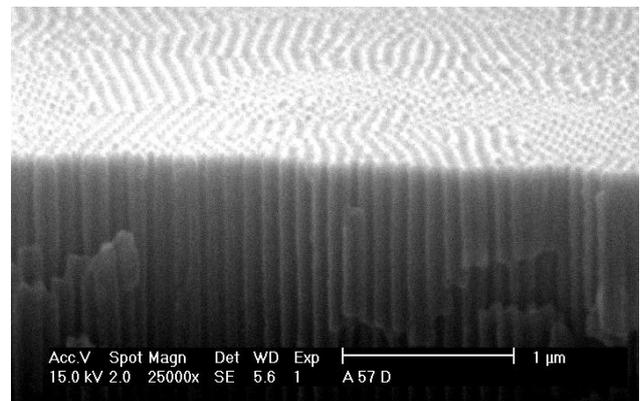
*Ingrandimento 100X
con vista in sezione*



Ingrandimento 10 000 X



Ingrandimento 90 000 X



*Ingrandimento 25 000X
con vista in sezione*

Figura 2.17 Osservazioni al microscopio ottico e microscopio elettronico a scansione (SEM) della struttura porosa con diversi gradi di ingrandimento.

Nelle figure si può apprezzare il tipico aspetto del materiale dopo aver subito il trattamento di anodizzazione.

E' bene sapere che la matrice e i pori possono variare in base ai parametri di processo:

- I pori possono variare la dimensione e il numero in base al tipo di soluzione e a seconda del voltaggio applicato. Per esempio, utilizzando acido fosforico si ottengono fori di grandi dimensioni e in quantità minori, mentre con acido ossalico e solforico si avranno fori più piccoli e numerosi.

Oltre alla natura dell'elettrolita, un altro elemento che influisce sulla dinamica di formazione dei fori è il voltaggio applicato, infatti esso è proporzionale al loro diametro. Utilizzando un alto voltaggio si otterranno fori di ampio diametro e minor numero, sempre nei limiti dimensionali associati alla soluzione, mentre un basso voltaggio provocherà l'effetto opposto.

Elettrolita	Volt	Densità pori [10^9 pori/cm²]
Acido Fosforico	20	19
	40	8
	60	4
Acido Ossalico	20	35
	40	11
	60	6
Acido Solforico	15	76
	20	52
	30	18

Tabella 2.8 *Caratteristiche fori in relazione all'elettrolita e voltaggio applicato.*

- La matrice invece può variare la sua geometria diventando più o meno regolare in base alla temperatura di processo.

Si può dire che si hanno matrici più regolari con una temperatura inferiore del bagno, mentre un aumento le renderà meno schematiche. Questo perché essa è spesso associata all'intensità della corrente utilizzata.

Maggiore è la temperatura, maggiore sarà la corrente e maggiore sarà la velocità di formazione dell'ossido. Pertanto in conclusione una bassa temperatura consente un accrescimento più lento ed ordinato.

2.5 Operazioni di finitura

Dopo i trattamenti di anodizzazione il materiale presenta miliardi di micropori (circa 70 miliardi/cm²) presenti su tutta la superficie che la rendono opaca, con un aspetto simile alla satinatura. La presenza di questi pori influenza negativamente le proprietà che si conseguono con l'ossidazione anodica, poiché essi rendono la struttura spugnosa, aumentandone la superficie specifica. Infatti la superficie dei manufatti si macchia facilmente, è sensibile alla corrosione ed è un ricettacolo per i batteri e lo sporco. Oltre a questi problemi è presente la componente estetica imposta dal mercato, che richiede una colorazione adatta ad ogni impiego.

Per evitare tale situazione si eseguono ulteriori trattamenti, atti a rendere la superficie pronta ai vari utilizzi.

2.5.1 Colorazione

Con il passare del tempo si sono sviluppate diverse tecniche di colorazione, dalle più basilari a quelle più complesse. I metodi utilizzati attualmente a livello industriale sono:

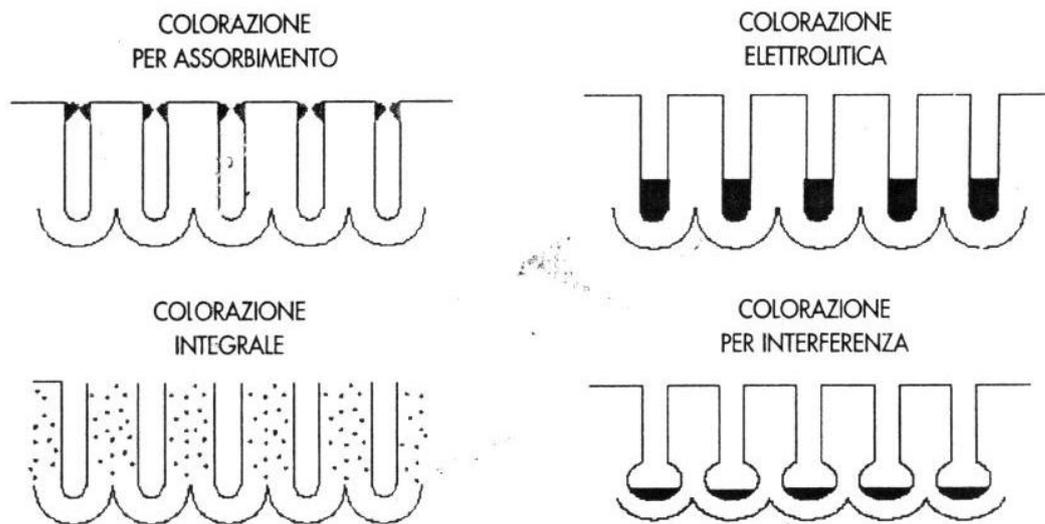


Figura 2.18 Principali metodologie di colorazione dell'alluminio anodizzato.

2.5.1.1 Colorazione per assorbimento

La colorazione dell'ossido in questo caso consiste in una semplice immersione del materiale in soluzioni coloranti, grazie alla miriadi di pori che fungono da aggrappanti consentendo un'ottima presa del colore alla superficie. Le colorazioni si suddividono in due categorie in base al tipo di colore utilizzato:

- *colorazioni organiche*

Entrano nei pori e realizzano un legame chimico di vario genere (sostituzione di anioni, legami covalenti e forze di Van Der Waals).

Questa, rispetto alle colorazioni inorganiche, garantisce una vasta scala cromatica ed un'ottima resistenza alla luce (superiore al grado 8 nella scala di solidità all'esposizione solare) ed è quindi adatta ad essere utilizzata per impieghi esterni.

– *colorazioni inorganiche*

A differenza della colorazione precedente, si instaura nei pori dell'ossido grazie alla precipitazione di composti metallici.

La colorazione per assorbimento, come si vede in figura, è presente soltanto all'estremità dei pori, senza entrarvi in profondità, infatti se soggetta ad usura è facilmente asportabile.

2.5.1.2 Elettrocolorazione

L'elettrocolorazione avviene, invece, tramite una semplice immersione nel colorante, ed è un trattamento più elaborato che garantisce maggiori benefici.

Il procedimento si svolge tramite immersione in soluzione fortemente acida, arricchita di sali metallici, che, tramite l'applicazione di corrente alternata, formano ossidi metallici i quali si legano alla base dei pori.

Vedendo la figura si nota come la rimozione del colore sarebbe solo a conseguenza di un'asportazione dello strato dell'ossido, dunque la rimozione del pigmento è praticamente impossibile.

Il trattamento viene effettuato in vasche termostate con un range di $(15\pm 25)^{\circ}\text{C}$, contenenti acido solforico addizionato con diversi sali metallici (solfato di stagno, solfato di nickel, solfato di cobalto) a seconda del colore voluto. Il pH è variabile da 1 a 4 ed il tempo di immersione è proporzionale alla tonalità del colore che si vuole ottenere:

Tempo	Tonalità del colore
45 s	champagne
1 min	bronzo chiaro
3 min	bronzo
4-6 min	bronzo scuro
8-12 min	nero

Tabella 2.9 *Variazione di tonalità in funzione del tempo di immersione utilizzando il solfato di stagno.*

Le accortezze da porre durante la realizzazione dell'elettrocolorazione sono:

- assicurarsi di non agganciare il materiale su una porzione di superficie già ossidata poiché non circolerebbe corrente e si avrebbe l'intera zona limitrofa priva di colorazione;
- controllo periodico dello stato chimico del bagno;
- controllo continuo dei parametri di processo, tra cui il voltaggio e il tempo di immersione, in quanto un superamento dei valori limiti provocherebbe il fenomeno detto *spalling*, cioè un distacco puntuale o esteso dell'ossido assieme al colore.

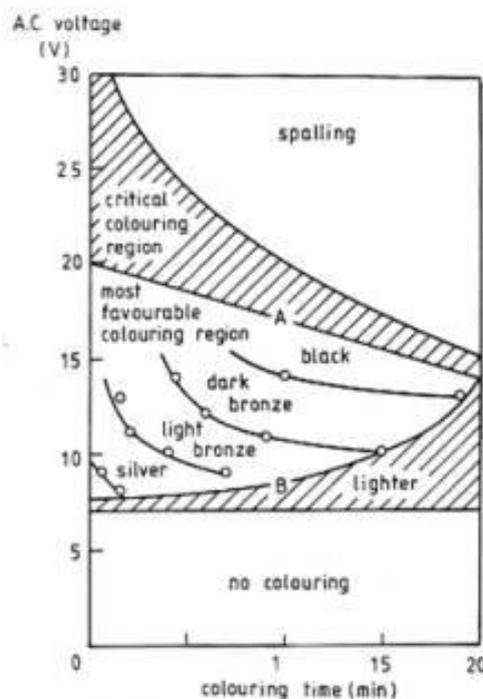


Figura 2.19 Risultati ottenibili in funzione del voltaggio e del tempo.

2.5.1.3 Colorazione integrale (o anodizzazione autocolorante)

Si effettua direttamente durante il processo di ossidazione con l'aggiunta di additivi coloranti, in modo da rendere la colorazione parte integrante dell'ossido creato e non più come apporto secondario, scongiurando ogni possibilità di rimozione.

2.5.1.4 Colorazione per interferenza

E' un tipo di processo elaborato continuamente negli anni e rappresenta una variante dell'elettrocolorazione.

Dopo l'anodizzazione viene eseguito un bagno in acido solforico diluito, che crea una variazione dello strato barriera, aumentando la dimensione dei pori, soprattutto alla base. A seguire si effettua un'elettrocolorazione per far depositare i sali metallici nella base dei pori precedentemente allargata.

La peculiarità di questa colorazione è l'effetto visivo, che produce, se colpita da luce incidente. Infatti la distanza tra la superficie del deposito di pigmento e la superficie dell'alluminio è proporzionale alla lunghezza d'onda della luce, creando così un'interferenza ottica.

2.5.2 Fissaggio

Questa fase finale è la più importante di tutte, perché permette di realizzare un ossido non influenzabile dagli agenti esterni e dall'usura.

Anche dopo aver subito la colorazione, i pori sulla superficie sono aperti e affacciati verso l'ambiente esterno (possono presentarsi quindi problemi come quelli elencati dianzi) perciò per imprimere una durabilità nel tempo è fondamentale una sigillatura degli stessi.

La chiusura dei pori avviene tramite l'idratazione ad alta temperatura dello strato di ossido, trasformando l'alluminio in pseudo boehmite, la quale aumentando di volume tende ad espandersi ed a sigillarli.

Gli aspetti modificati a seguito del fissaggio sono molteplici:

- impermeabilità e annullamento della capacità di assorbimento (punto più critico dello strato spugnoso);
- aumento della resistenza a corrosione;
- diminuzione della resistenza superficiale e della resistenza all'abrasione;
- aumento della resistenza elettrica dello strato.

Il fissaggio presenta diverse tipologie di esecuzione:

- *in acqua bollente*: consiste nell'immersione in acqua, prossima alla temperatura di ebollizione (*ca. 100°C*), con additivi per mantenere il bagno privo di scorie, dato che esse produrrebbero eterogeneità antiestetiche;

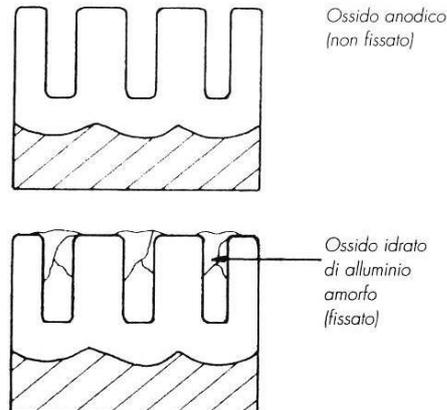


Figura 2.20 Fissaggio a caldo mediante l'idratazione dei pori.

- *in un bagno ai sali di nickel*: è un'implementazione rispetto al semplice bagno in acqua, in quanto si utilizzano i sali di nickel per avere una doppia azione sigillante prodotta dalla precipitazione degli idrossidi di nickel. Però vi è lo svantaggio della tossicità del nickel, che ne esclude l'applicabilità in campo medico ed alimentare;
- *in vapore saturo*: in questo caso, utilizzando il saturo del vapore, è possibile lavorare con temperature maggiori rispetto ai casi precedenti, che utilizzavano la fase liquida in stato di ebollizione. Ciò permette un'idratazione più rapida, con conseguente maggiore produttività d'impianto, ed un risultato migliore, non avendo il bagno con le sue relative impurezze. Utilizzare il vapore porta, tuttavia, ad un impianto più complesso, infatti è necessaria la chiusura delle vasche per non far disperdere il fluido nell'ambiente circostante;
- *a temperatura ambiente*: la chiusura non avviene più per idratazione, ma completamente grazie alla reazione chimica degli idrossidi di nickel, con formazione degli idrossi-fluoruri di alluminio. Tra i vantaggi vi sono la velocità di esecuzione ed il risparmio energetico per il riscaldamento del bagno, che si aggira attorno ai 30°C.

Capitolo 3

Tecnologia G.H.A.

3.1 Generalità

La tecnologia brevettata G.H.A. (Golden Hard Anodizing) è un innovativo trattamento che porta, nel campo dell'ossidazione anodica, a numerose migliorie.

I difetti citati sulle porosità, in questo caso, vengono risolti sempre con il fissaggio tradizionale dei pori, ma in questo caso esso è preceduto da una sigillatura tramite ioni di argento (Ag^+). Essi instaurandosi nei nanotubi creano un solido legame, fornendo nuove proprietà, non ancora presenti nel campo dell'ossidazione anodica.



Figura 3.1 Rappresentazione della struttura del materiale sottoposto al trattamento GHA con un ingrandimento di circa 200 000 volte.

La struttura così ottenuta ha specifiche proprietà e può, a tutti gli effetti, essere considerata un nuovo materiale. È leggero come l'alluminio, ma resistente alla corrosione come l'acciaio inossidabile e resistente all'usura come l'acciaio temprato.

3.2 Caratteristiche

L'alluminio sottoposto a trattamento di ossidazione anodica vanta le seguenti caratteristiche:

- elevata durezza
- inasportabilità

- refrattarietà al calore

Ma grazie alla presenza degli ioni d'argento si hanno notevoli miglioramenti, tra cui:

- proprietà battericida
- autolubrificazione
- alta resistenza alla corrosione
- antistaticità

Oltre a queste vi sono altre proprietà incrementate, ma questo sarà oggetto di studio della sperimentazione.

Si può vedere che caratteristiche intrinseche dello strato di ossido anodico sono ancora presenti nel GHA, dato che la sua struttura porosa è stata lasciata inalterata. Possiamo dire quindi che è l'argento a conferire queste nuove proprietà in modo da ottenere un insieme di caratteristiche mai avute fino ad ora.

Andando più nel dettaglio, si vogliono stimare numericamente le proprietà di questo nuovo materiale, in modo da valutare le possibili applicazioni.

	Alluminio	Anodizzazione	GHA
Durezza HV	70÷100	350÷500	350÷500
Coefficiente d'attrito	0,44	0,15	0,025
Resistenza all'usura	10 ²	10 ³	10 ⁵
Resistenza alla corrosione	20-50 ore	200-500 ore	10000-15000 ore
Capacità batteriostatica	nessuna	nessuna	molto elevata
Antistaticità	nessuna	nessuna	presente
Temperatura di fusione	660°C	2000°C	2000°C

Tabella 3.1 Confronto tra le principali proprietà a livello meccanico.

3.2.1 Durezza

L'apporto di argento non compromette la durezza, mantenendo quella dello strato anodico. Si arriva infatti, al grado 500 della scala Vickers.

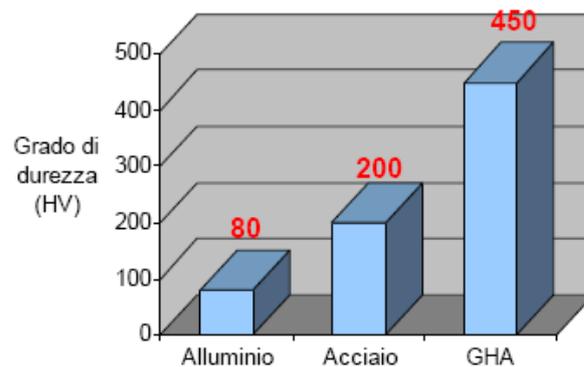


Figura 3.2 Confronto di durezza con il GHA.

Come si può vedere il GHA non teme confronti neanche di fronte all'acciaio inossidabile, che per superare tale valori ha bisogno necessariamente di un trattamento di indurimento superficiale, come la tempra.

3.2.2 Coefficiente di attrito e resistenza all'usura meccanica

Grazie all'argento il GHA, rispetto all'ossido, presenta un abbassamento del coefficiente d'attrito, che rende la superficie molto più scorrevole, impedendo dissipazioni tramite forze di attrito.

Per quanto riguarda la resistenza all'abrasione, questo trattamento risulta nettamente superiore ai metodi di fissaggio tradizionali che, come visto nel paragrafo 2.5.3, abbassano questa capacità.

Per studiarne l'entità è stata appositamente costruita una macchina di prova (Tribomet) in modo da svolgere prove tribologiche sulla superficie. Essa provoca l'usura del materiale contro un cilindro in rotazione costituito in acciaio con rivestimento speciale PVD a 2700HV. Si è misurato, con la Tribomet, il grado di abrasione riportato da diversi

campioni, confrontando il GHA, il nichel chimico e nichel-teflon.

Si riassumono i risultati della prova in tabella:

	GHA	Nichel chimico	Nichel chimico + Teflon
Durezza	337	728	730
Temperatura finale [°C]	26,8	27,3	27,1
Profondità solco [μm]	13,5	24	18
Δ peso [gr]	0,0006	0,0025	0,0013

Tabella 3.2 Risultati della prova di usura eseguita con Tribomet.

Come parametro di riferimento all'azione di usura del materiale si è utilizzata la perdita in peso, in quanto consente di eseguire una stima accurata del grado di abrasione nel modo più diretto possibile, senza essere condizionato da durezza, profondità e forma dei solchi,...

Analizzando i dati è evidente come il GHA abbia il migliore comportamento ad usura meccanica, essendo il campione con minor perdita di massa.

Si può concludere che, grazie al suo basso coefficiente di attrito, abbia avuto un comportamento migliore dei due materiali con durezza ben superiore.

3.2.3 Inasportabilità

Parlando dei trattamenti di modificazione superficiale, è forse la caratteristica più importante poiché permette allo strato superficiale di essere ben adeso al substrato. L'inasportabilità è un elemento critico nella categoria dei riporti superficiali, dal momento che i due strati hanno una scarsa affinità, mentre è il punto forte dei trattamenti di modificazione superficiale, di cui il GHA ne fa parte, essendo un intrinseco trattamento di trasformazione dell'alluminio in ossido di alluminio.

3.2.4 Resistenza alla corrosione

Sono state effettuate diverse prove riguardanti questa proprietà, ed è emerso che, mediante prove di resistenza alla corrosione in Nebbia Salina Semplice NSS secondo norma UNI EN ISO 9227, il GHA presenta una resistenza alla corrosione (formazione di spot di ruggine bianca) di migliaia di ore, sensibilmente superiore alla classica anodizzazione (alcune centinaia di ore).

3.2.5 Capacità battericida

Senza dubbio è la caratteristica più insolita con cui si può avere a che fare trattando materiali di interesse meccanico. Proprio dalla presenza dell'argento questo materiale trae la sua funzione battericida, infatti il prezioso minerale è stato usato fin dall'antichità come prevenzione naturale alla proliferazione batterica.

Soprattutto in questo caso sono stati fatti molteplici studi per definire nel dettaglio l'entità antibatterica. Con una raccolta dati è stato possibile tracciare un grafico che mettesse a confronto la moltiplicazione dei batteri al variare della temperatura in funzione della tipologia del materiale a contatto.

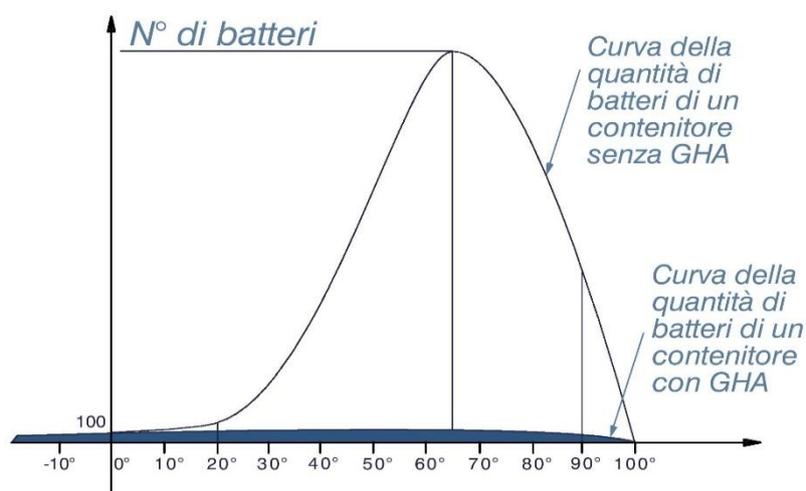


Figura 3.3 Dinamica della proliferazione batterica al variare della temperatura.

Questo comportamento è stato valutato per ogni singolo batterio dall'istituto di ricerca

microbiologica di Kyoto e ha riportato i seguenti risultati:

Nome del batterio	Quantità iniziale di batteri	Quantità di batteri dopo 24h
Bacillus subtilis	4.8×10^5	<10
Stafilococchi aureus	4.5×10^5	<10
Legionella	4.2×10^5	<10
Salmonelle	3.0×10^5	<10
Colibacilli	2.3×10^5	<10
Cladosporium cladosporioides	1.7×10^5	<10
Vibrioni intestinali	1.2×10^5	<10
Candida	1.2×10^5	<10
Trichophyton rubrum	1.1×10^5	<10
Streptococcus mutans	1.0×10^5	<100

Tabella 3.3 Risultati prove batteriche dell'istituto di ricerca microbiologica di Kyoto.

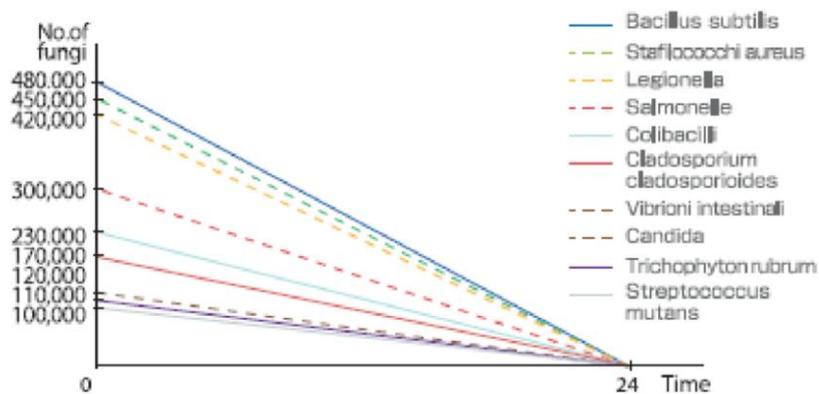


Figura 3.4 Risultati prove batteriche dell'istituto di ricerca microbiologica di Kyoto.

Quindi si può vedere come il GHA sia veramente capace di eliminare la quasi totalità dei batteri nell'arco di 24h.

3.2.6 Atossicità

Ai fini dell'atossicità e sicurezza per l'uomo è stata testata la migrazione globale e specifica degli elementi da parte di CSI- divisione Food Packaging Materials mediante una prova a contatto con acido acetico al 3%. E' emersa la non tossicità poiché i limiti imposti in campo alimentare dal decreto DM21/3/73 sono stati rispettati.

Inoltre è assente ogni traccia di metallo pesante, compreso l'argento, ed è quindi impossibile la contaminazione per l'uomo da parte di tali metalli.

3.3 Impieghi

Come visto nel sottocapitolo 3.2 il GHA possiede una vastità di eccellenti caratteristiche, in buona parte acquisite dalla struttura di ossido d'alluminio e altrettante conferite dall'aggiunta di argento. Ciò lo rende un materiale multifunzione, ed in base alle combinazioni di proprietà, può essere impiegato in vari settori.

3.3.1 Packaging farmaceutico ed alimentare



PACKAGING FARMACEUTICO, ALIMENTARE E INDUSTRIALE

Interesse per:

- Inasportabilità;
- Resistenza ad usura con basso coefficiente d'attrito;
- Antibatterico;
- Resistenza a corrosione;
- Capacità antistatica;
- Refrattarietà al calore ed elevata conducibilità termica;
- Antiaderenza atossica.

Figura 3.5 Esempi di applicazione industriale nel campo packaging.

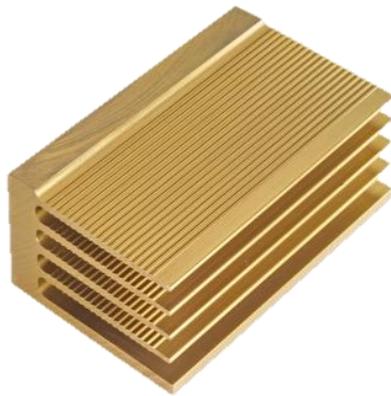
L'inasportabilità è da ritenersi caratteristica fondamentale poiché in questo settore non è ammissibile il rischio di sfogliatura per i gravissimi pericoli che ciò comporterebbe.

3.3.2 Componenti automotive



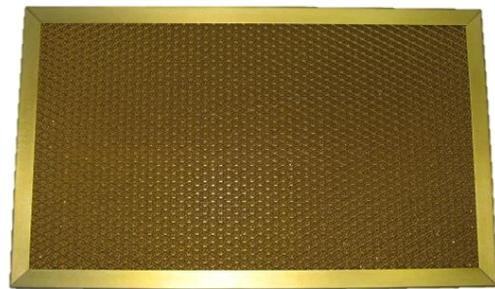
Figura 3.6 Esempi di applicazione nel campo automotive.

3.3.3 Scambiatori di calore e filtri



Scambiatori di calore

Filtro



RADIATORI, SCAMBIATORI DI CALORE E FILTRI

Interesse per:

- Antibatterico, antimuffa e anticalcare;
- Resistenza a corrosione;
- Elevata conducibilità termica e rendimento termodinamico.

Figura 3.7 Esempi di utilizzo, come filtri e scambiatori di calore.

3.3.4 Utensili da cucina

Pala per pizza



Teglie da forno



UTENSILI PER LA CUCINA

Interesse per:

- Antibatterico e anticalcare;
- Resistenza ad usura;
- Inasportabilità;
- Resistenza a corrosione;
- Refrattarietà al calore ed elevata conducibilità termica;
- Antiaderenza atossica.

Figura 3.8 Esempi di utilizzo nel campo culinario.

3.4 Svolgimento del trattamento

Per quanto riguarda le modalità di esecuzione del processo produttivo del GHA, non sarà possibile parlare nel dettaglio dei parametri di processo e di alcune soluzioni di miglioramento, per via del segreto industriale, ma potrà essere descritto il trattamento in modo più generico.

Sostanzialmente la tecnologia GHA consiste nell'esecuzione di un passaggio speciale, durante il ciclo dell'anodizzazione, che s'interpone tra l'anodizzazione vera e propria e il fissaggio.

Esso è effettuato mediante immersione in vasca con soluzione acquosa acida contenente ioni di argento disponibili. Si collega, così, il manufatto da trattare agli

elettrodi, facendo in modo di renderlo catodo. L'esecuzione del processo è eseguita mediante applicazione di una differenza di potenziale per un tempo nell'ordine del minuto. Così facendo la differenza di potenziale attiverà la migrazione degli ioni dalla soluzione alla superficie del manufatto, che aderiranno ad essa instaurandosi nelle cavità dei nanotubi.

A seconda della quantità di argento richiesta sulla superficie, il ciclo appena descritto verrà riproposto più volte.



Figura 3.9 Esecuzione del processo produttivo per la realizzazione di manufatti con tecnologia G.H.A.

Capitolo 4

Parte sperimentale

4.1 Introduzione alla sperimentazione

Questa parte sperimentale è nata per la necessità da parte dell'azienda GHA Europe s.r.l. di disporre di dati più completi sul materiale da loro trattato, maggiori conoscenze e maggiori possibilità di applicazione. A tal proposito si è voluta proporre una raccolta dati contenente informazioni sulle proprietà termiche del GHA e metterle a confronto con l'ossido anodico e l'alluminio nudo.

Nel corso della raccolta dati è stato effettuato:

1. un confronto empirico della *conducibilità termica* in situazione di regime;
2. un confronto empirico della *diffusività termica* in situazione di transitorio;
(studiando la variabilità della temperatura in funzione del dominio temporale)
3. un confronto empirico del grado di *emissione di raggi infrarossi*.

4.1.1 Cenni teorici fondamentali

Conducibilità termica:

Detta anche conduttività termica, è indicata con il simbolo λ e rappresenta il flusso di calore Q [W] che attraversa una superficie S [m²] di spessore d [m] sottoposta ad un gradiente termico ΔT [K].

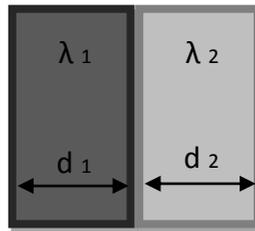
$$\lambda = \frac{Q \cdot d}{A \cdot \Delta T} \quad [\text{W/m}^\circ\text{K}] \quad (4.1)$$

Resistività termica:

Indicata con il simbolo R , è la tendenza di un materiale ad opporsi al passaggio di calore. Essa è definita come rapporto tra lo spessore d dello strato considerato e la conducibilità termica λ .

$$R = \frac{d}{\lambda} \text{ [}^\circ\text{K/W]} \quad (4.2)$$

In condizione di spessori multistrato, come ad esempio nel nostro caso, in cui siamo in presenza di alluminio al cuore e dell'ossido all'estremità, la resistenza totale dello strato si può ottenere dalla somma delle rispettive resistenze, grazie al principio della sovrapposizione degli effetti.



$$R_{tot} = \sum_{i=1}^n R_i \quad (4.3)$$

Diffusività termica:

Utile per studiare la propagazione del calore in condizioni non stazionarie, è definita come il rapporto della conducibilità termica λ e il prodotto della densità e calore specifico del corpo in esame.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \left[\frac{m^2}{s} \right] \quad (4.4)$$

Emissione di raggi infrarossi:

Precisiamo che quando si parla di “emissione di raggi infrarossi”, si intendono radiazioni elettromagnetiche con frequenza inferiore a quella della luce visibile, ma maggiore di quella delle onde radio, cioè con lunghezza d’onda compresa tra i 750 nm ed 1 mm.

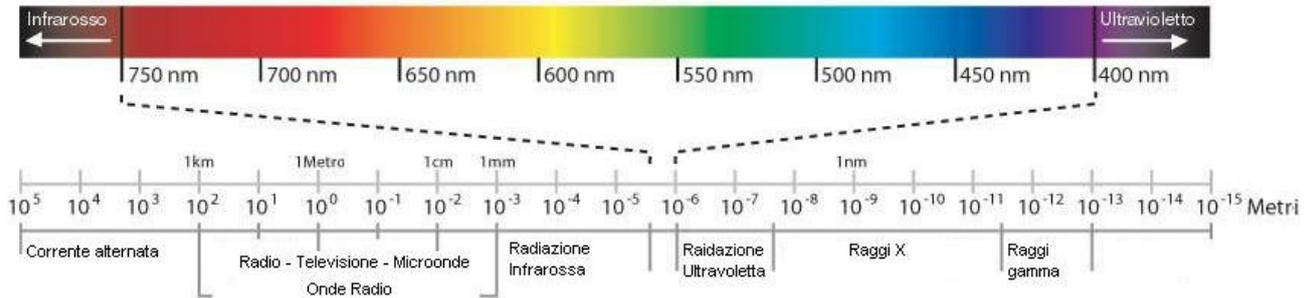


Figura 4.1 Spettro elettromagnetico.

4.1.2 Dati esistenti sulla conducibilità termica GHA

La conducibilità termica è stata in passato valutata dal centro di tecniche industriali della prefettura di Chiba (Giappone), ed ha portato ai seguenti risultati:

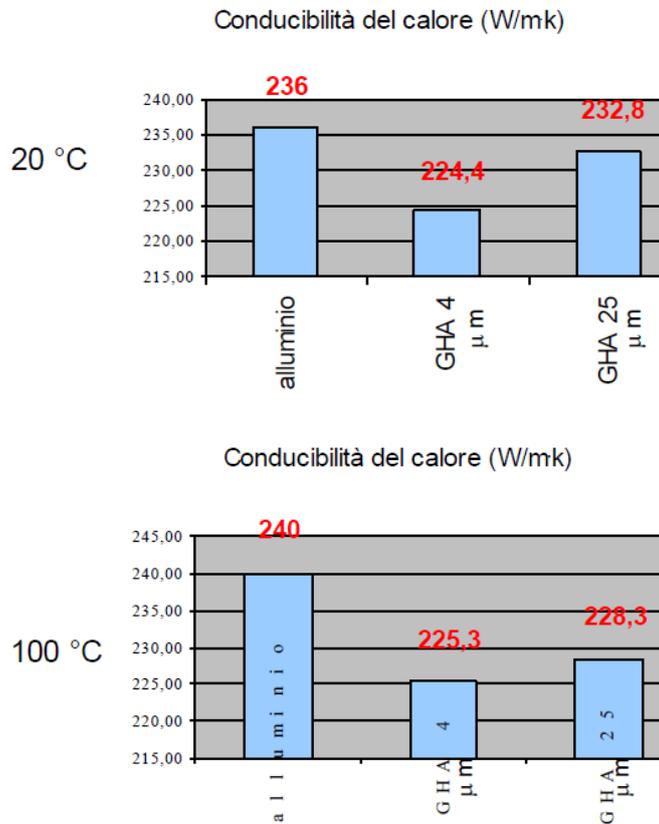


Figura 4.2 Risultati di misurazioni comparative di conducibilità effettuata dal centro di tecniche industriali della prefettura di Chiba.

Analizzando i dati è possibile affermare che, in condizioni di regime stazionario, l'alluminio in entrambi i casi possiede una conducibilità termica maggiore dei trattamenti GHA.

Tuttavia, questi non danno informazioni riguardanti la quantità di argento presente nei campioni GHA usati per le prove, e non è presente un campione di ossido anodico per avere un parametro di confronto, essendo che la sua struttura è molto simile a quella del GHA.

4.1.3 Attrezzatura e strumentazione

Per assolvere alle richieste dei punti 1 e 2, presenti nel paragrafo 4.1, non avendo a disposizione laboratori con strumentazioni in grado di effettuare prove specifiche, si è improntata la raccolta dati sulla misurazione indiretta della conducibilità e diffusività termica misurando le temperature, acquisite dai campioni, in funzione del tempo.

E anche per la parte riguardante il potere radiante dei campioni, non disponendo di sofisticati strumenti in grado di valutare il potere emissivo degli stessi, si è proceduto in modo indiretto a misurare la temperatura raggiunta da un corpo metallico, investito dai raggi infrarossi prodotti dai campioni.

Pertanto si è costruita, durante il tirocinio svolto presso GHA Europe s.r.l., un'apposita attrezzatura in grado di:

- sostenere il corpo metallico ad una distanza costante dal provino sotto esame;
- consentire al termometro di effettuare misurazioni di temperatura nella stessa posizione prova dopo prova.

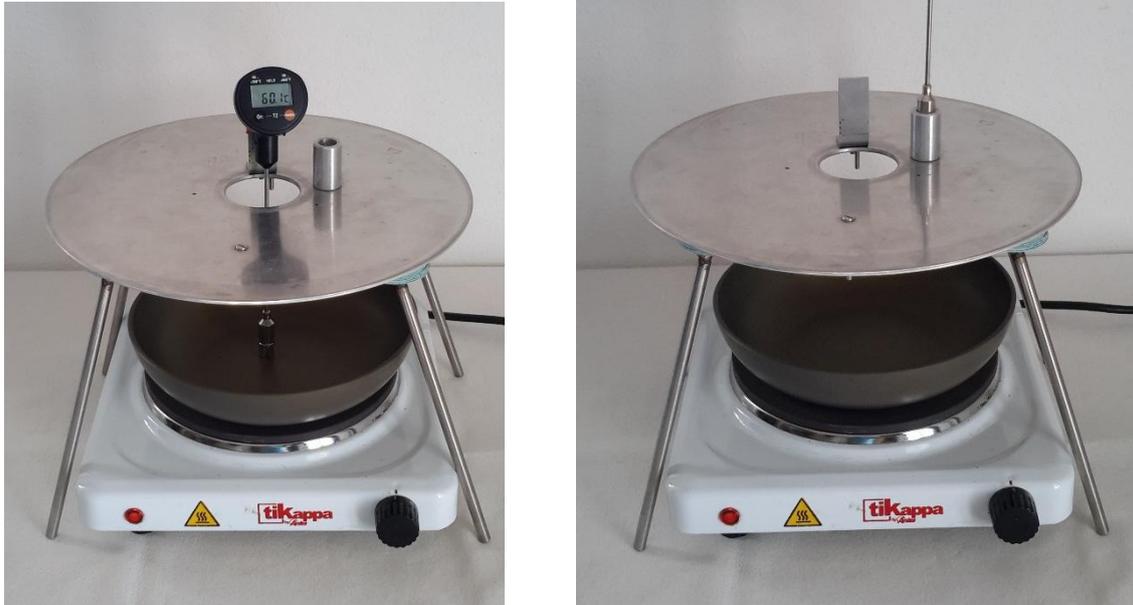


Figura 4.3 Foto rappresentante l'attrezzatura comprensiva di strumentazione di misura.

È stato necessario realizzarla in diverse parti, ognuna con diversi scopi:

- un *fornetto elettrico* impiegato come fonte di calore con scala di regolazione (50÷300°C) in modo da permettere una scelta accurata della temperatura e per poter eseguire le prove su diverse scale di calore;
- un *ampio disco* in alluminio avente la funzione di affacciarsi sul campione sotto esame, ad una distanza di 200mm, e raccogliere la maggior quantità dei raggi infrarossi emessi da quest'ultimo;
- uno *scheletro* con quattro piedi, composto da tondini in acciaio saldati, con funzione di sostegno e stabilità, avente il disco come parte integrante della struttura;

- una *boccola* fissata al disco di alluminio realizzata nello stesso materiale, per avere una continuità nella trasmissione del calore, avente la funzione di supporto del termometro durante le misurazioni riguardanti il grado di radiazioni infrarosse;
- una *staffa* fissata anch'essa al disco, utilizzata per il supporto del termometro durante le misurazioni della temperatura sulla superficie dei provini.

Come campioni si è scelto l'utilizzo di corpi concavi, in modo da dirigere i raggi infrarossi verso l'attrezzatura e non verso l'esterno, realizzando una sorta di isolamento dall'ambiente circostante. Essi sono stati scelti in alluminio, ossido anodico e GHA con spessori di trattamento e quantità di argento (nel caso del GHA) differenti, in modo da studiare più accuratamente la relazione con proprietà termiche.

Si possono così riassumere in un elenco i provini utilizzati:

- alluminio nudo;
- alluminio con ossidazione anodica avente spessore di 20 μm ;
- alluminio con trattamento superficiale GHA con spessore 20 μm ;
- alluminio con ossidazione anodica avente spessore di 60 μm ;
- alluminio con trattamento superficiale GHA con spessore 60 μm ;
- alluminio con trattamento superficiale GHA con spessore 20 μm , avente una quantità di ioni di argento Ag^+ maggiore rispetto al trattamento GHA tradizionale utilizzato per gli altri due corpi, siccome il ciclo di trattamento è stato eseguito per quattro volte consecutive.



Alluminio nudo



Anodizzazione 20 μm



Anodizzazione 60 μm



GHA 20 μm



GHA 60 μm



GHA 20 μm Ag^+ x4

Figura 4.4 Rappresentazione dei sei campioni sotto esame.

Mentre per la strumentazione, siccome i corpi sulla piastra possono avere temperature prossime ai 300°C, si è adottato un termometro a contatto "Testo T2" in grado di misurare temperature di (-50÷350)°C con una sensibilità 0,1°C.

4.2 Conduzione prove

Durante lo svolgimento delle prove, si è proceduto nel modo più rigoroso possibile e per chiarezza è stato esplicitato il procedimento seguito per le misurazioni:

1. porre la struttura sopra il fornello, assicurandosi che il disco in alluminio sia centrato rispetto alla piastra di riscaldamento, e accendere il forno elettrico scegliendo il livello di calore desiderato per effettuare la prova;
2. aspettare un tempo sufficientemente lungo affinché il sistema si riscaldi, superando così la fase di forti oscillazioni termiche che avvengono nel transitorio, arrivando così alla temperatura di regime desiderata;

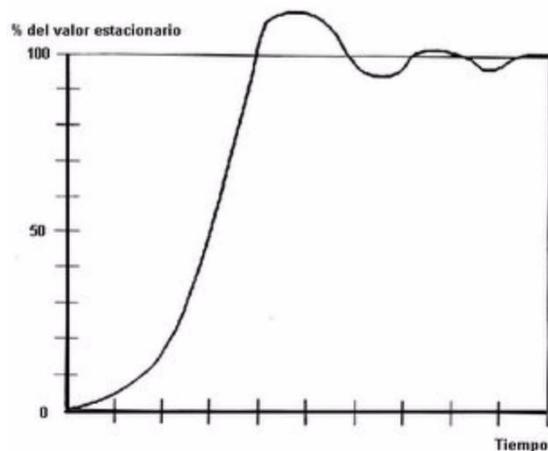


Figura 4.5 *Rappresentazione del tipico andamento oscillatorio della fase transitoria.*

3. adagiare il campione in esame sulla piastra del fornello e, con il termometro appoggiato su di esso, iniziare la raccolta delle temperature in funzione del tempo per la valutazione della conducibilità e diffusività termica;
4. misurare la temperatura nella boccola presente sul disco per la valutazione del grado di emissione dei raggi infrarossi, quando la temperatura ha raggiunto un valore presumibilmente stabile, tipica della fase di regime;
5. togliere il corpo dall'attrezzatura e ripetere l'operazione con gli altri campioni;
6. ripetere i passaggi soprastanti per ogni temperatura presa sotto esame.

Per quanto riguarda la cadenza temporale di misurazione si è scelto di adottare una diversificazione in base agli intervalli del dominio del tempo:

- nel primo minuto si è utilizzata una cadenza di 10 secondi, dato che questo intervallo è caratterizzato da forti variazioni di temperatura;

- man mano che trascorre il tempo le cadenze di misurazione aumentano. Dopo 10 minuti il sistema ha quasi raggiunto il regime e si utilizza un intervallo di 5 minuti poiché le variazioni di temperatura sono molto meno marcate.

Quindi si è allungato l'intervallo tra una misurazione e l'altra man mano che il tempo avanza poiché nei primi secondi si ha un gradiente termico dT/dt molto elevato e quindi bisogna apprezzare meglio le variazioni di temperatura.

Anche se tutte le prove sono state realizzate alla medesima temperatura ambientale di 22°C per non avere variazioni nelle misurazioni, è importante puntualizzare che questo tipo di strumentazione avendo il vantaggio di un'elevata economicità e facilità di utilizzo, presenta un aspetto negativo, cioè quello di fornire risultati caratterizzati da una componente aleatoria non trascurabile, quindi i dati rilevati sono soggetti a possibile incertezza.

4.3 Raccolta dati

Per l'esecuzione di questa prova sono state stabilite tre diverse temperature per studiare non solo le proprietà, ma anche la loro variabilità in funzione delle suddette. Si sono utilizzate le temperature **100, 215 e 295°C** che, come si può notare, sono intervalli abbastanza distanziati tra loro in modo da avere un'ampia visione delle caratteristiche. Per ogni temperatura è stato testato ognuno dei sei campioni con un numero di ripetibilità che varia da due a tre volte a seconda dei risultati. Si è preferito ripetere la misurazione tre volte nel caso di forte divarico dei precedenti due risultati.

Si riportano qui in tabella i valori mediati aritmeticamente dei dati misurati:

Temperatura piastra=100°C						
TEMPO (s)	Al	OX 20	OX 60	GHA 20	GHA 60	GHA 20 Ag+(*4)
0	22	22	22	22	22	22
10	38	37	38	41	39	33
20	49	50	49	51	52	44
30	55	55	55	55	58	49
40	58	58	57	58	60	53
50	60	60	60	60	63	56
60	63	62	62	61	65	58
90	69	66	67	65	69	63
120	72	69	72	68	72	66
150	75	72	74	71	74	69
180	78	73	76	73	76	71
240	81	75	79	76	79	75
300	83.4	78.1	81.3	78.2	81.5	77.8
360	85.1	79.7	82.4	80.1	83.0	79.1
600	87.8	83.4	83.5	84.9	85.1	80.6
900	88.1	84.3	84.0	86.4	85.8	80.9
Temp. Disco sopra:	Non è stata rilevata per via delle temperature basse e di conseguenza dell'alta aleatorietà					

Tabella 4.1 Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 100°C.

* Al=alluminio nudo

OX20=alluminio anodizzato con spessore di 20 µm,

OX60=alluminio anodizzato con spessore di 60 µm,

GHA20=alluminio trattato secondo la tecnologia GHA con una spessore di 20 µm,

GHA60=alluminio trattato secondo la tecnologia GHA con una spessore di 60 µm,

GHA20 Ag+(*4)=alluminio trattato secondo la tecnologia GHA con una spessore di 20 µm avente subito il fissaggio agli ioni di argento per quattro volte.

A 100°C la temperatura raggiunta dal disco è molto ravvicinata a quella ambientale, quindi si è preferito escludere i dati per la forte incertezza degli stessi.

Per ovviare a tale mancanza è stata aggiunta un'ulteriore prova, con maggiore temperatura, 140°C, per effettuare appositamente una misura sul disco.

Temperatura piastra=140°C						
900	114	109	104	107	109	107
Temp. Disco sopra:	35	34	34.2	35	35	37

Tabella 4.2 Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 140°C.

Temperatura piastra=215°C						
TEMPO (s)	Al	OX 20	OX 60	GHA 20	GHA 60	GHA 20 Ag+(*4)
0	22	22	22	22	22	22
10	48	50	47	50	46	44
20	68	70	66	70	71	71
30	80	80	80	80	84	92
40	90	89	87	88	91	103
50	98	96	92	94	98	113
60	102	102	97	99	102	117
90	117	113	107	111	114	127
120	126	121	114	119	123	132
150	135	127	122	127	129	137
180	143	134	128	135	134	140
240	152	140	137	142	142	146
300	159	146	143	144	147	150
360	163	147	146	147	148	153
600	169	155	153	153	157	159
900	173	157	154	159	160	165
Temp. Disco sopra:	43	46	46	46	46	48

Tabella 4.3 Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 215°C.

Temperatura piastra=295°C						
TEMPO (s)	Al	OX 20	OX 60	GHA 20	GHA 60	GHA 20 Ag+(*4)
0	22	22	22	22	22	22
10	63	77	69	79	81	71
20	104	113	104	112	117	120
30	123	128	120	134	131	141
40	131	139	132	143	140	151
50	142	145	141	150	146	157
60	150	151	146	156	153	162
90	166	165	162	171	167	174
120	177	173	176	181	177	183
150	186	180	187	188	184	189
180	193	186	193	194	191	195
240	204	197	203	203	201	202
300	213.5	203.8	209.1	209.2	208.8	207.4
360	218.8	207.4	213.3	213.2	214.2	209.7
600	232.8	214.6	222.4	221.9	224.3	215.1
900	239.2	219.4	225.9	224.5	228.9	218.2
Temp. Disco sopra:	51.4	54.3	54.8	54.6	55.2	56.8

Tabella 4.4 Dati relativi alla prova effettuata sui sei campioni a 295°C.

4.4 Elaborazione dati

4.4.1 Conducibilità e diffusività termica

Grafichiamo i dati presenti nella tabella per mostrare l'andamento della temperatura in funzione del tempo, quindi evidenziare le proprietà termiche:

Prova a 100°C

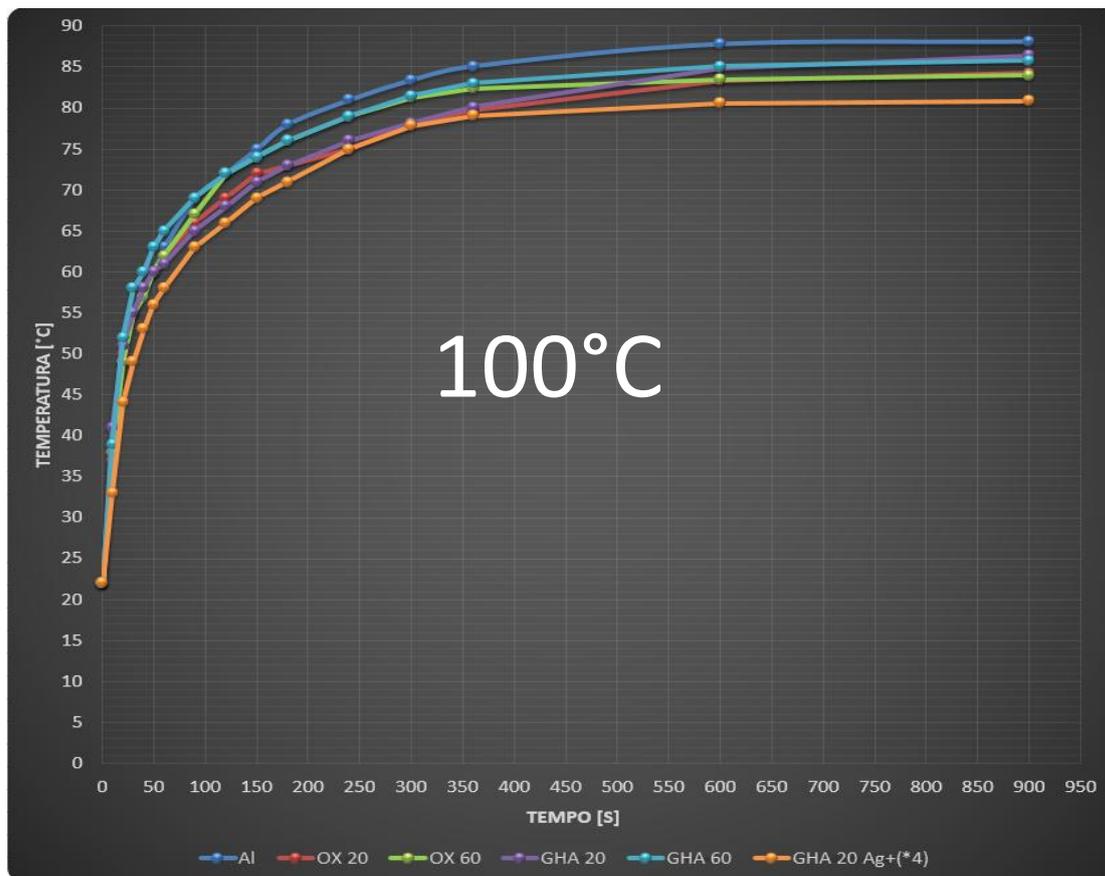


Figura 4.6 Variazione della temperatura nel tempo relativa alla prova a 100°C.

Riportiamo nel dettaglio le situazioni più rilevanti emerse nel test:

- sia per l'ossido che per il GHA, nel primo tratto si ha una temperatura maggiore nel caso del materiale con lo spessore più elevato;

- il GHA60 a confronto con l'OX60 lungo tutta la durata della prova ha mantenuto una temperatura più elevata;

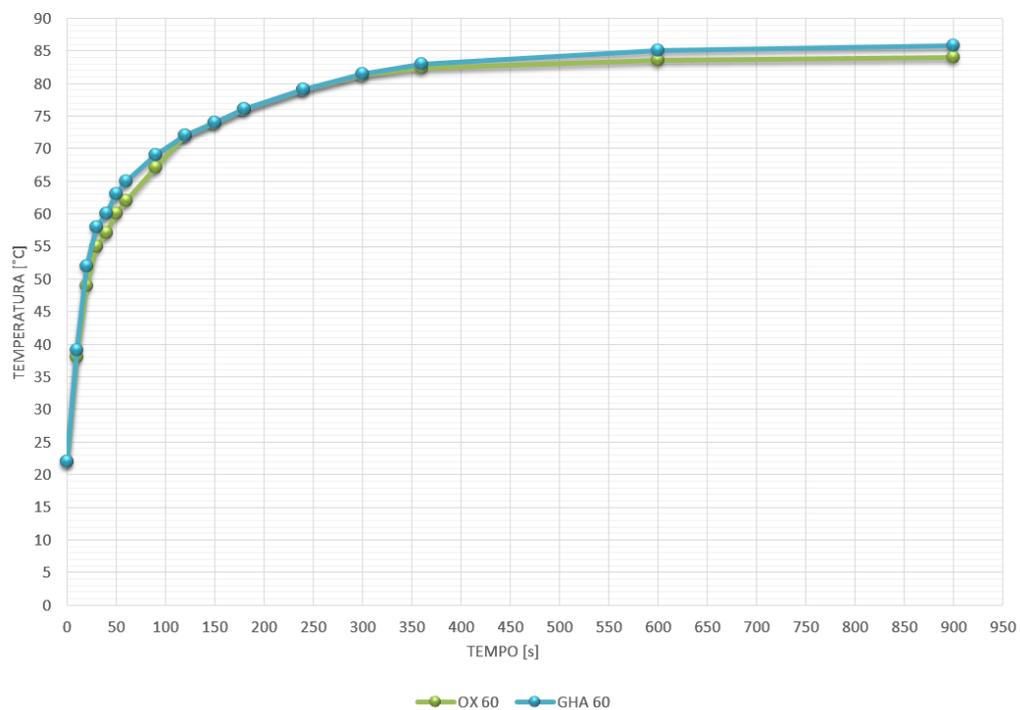


Figura 4.7 Confronto diretto tra OX60 e GHA60 nella prova a 100°C.

- il GHA60 ha un gradiente termico maggiore rispetto all'alluminio nei primi 90 secondi.

Prova a 215°C

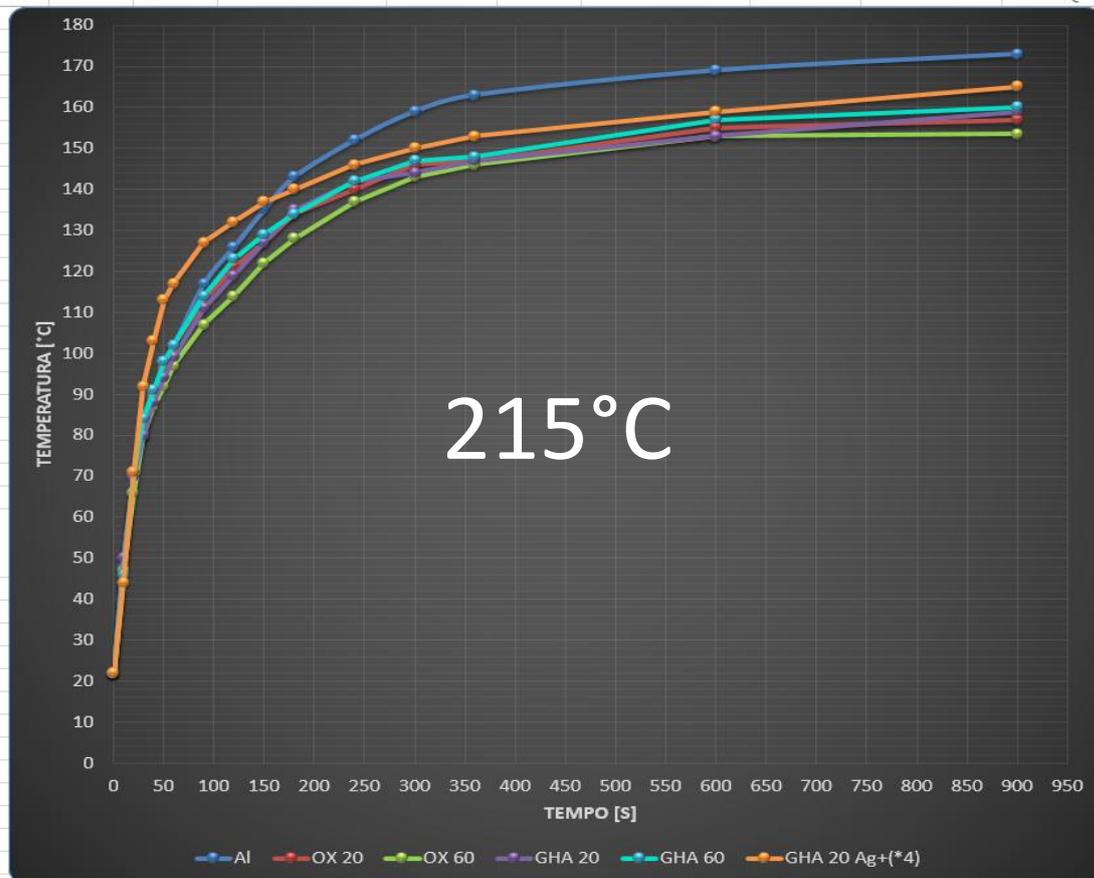


Figura 4.8 Variazione della temperatura nel tempo relativa alla prova a 215°C.

In questo test:

- innanzitutto si vede chiaramente come il GHA20 Ag+, nei primi 150 secondi, abbia un temperatura più elevata rispetto a tutti e, nel tempo restante, sia secondo soltanto all'alluminio.

In particolare è interessante il confronto con l'alluminio e l'OX20, che ha lo stesso spessore di trattamento;

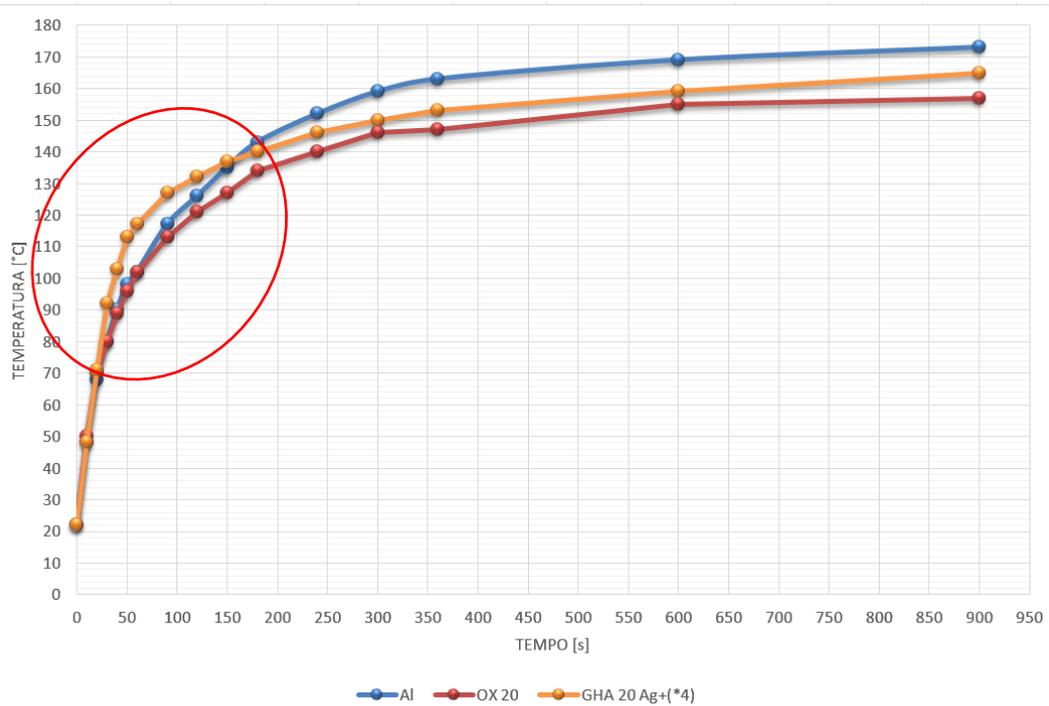


Figura 4.9 Confronto diretto tra Al, OX20 e GHA20Ag+ nella prova a 215°C.

- anche in questo caso il GHA60 confrontato con l'OX60 mantiene una temperatura più elevata;

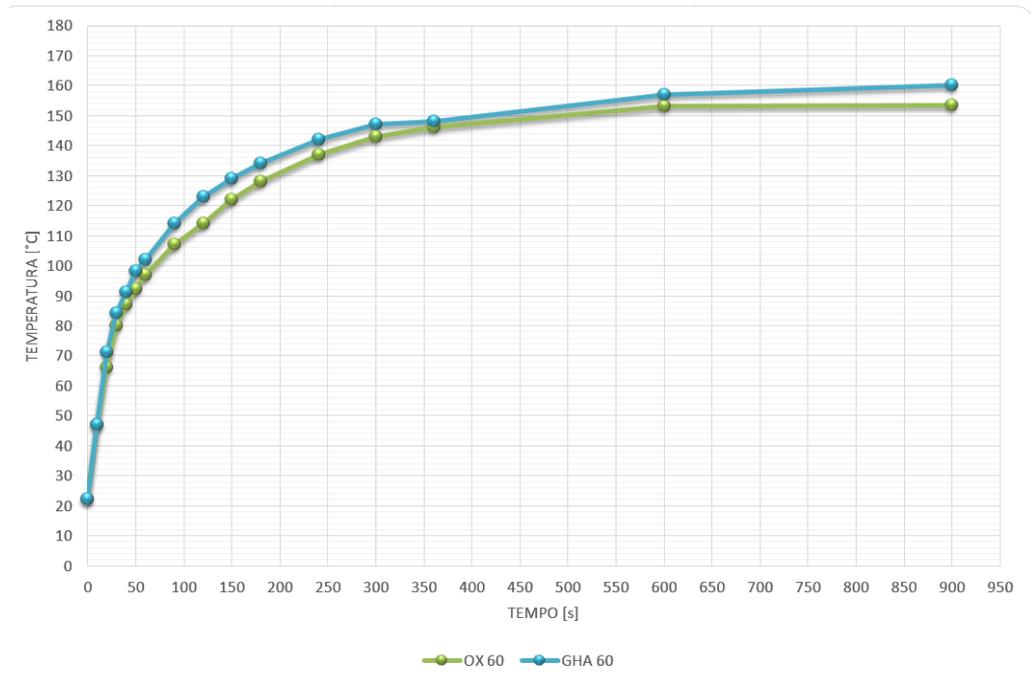


Figura 4.10 Confronto diretto tra OX60 e GHA60 nella prova a 215°C.

- confrontando GHA20 con il GHA20 Ag+ si nota come quest'ultimo raggiunga alte temperature velocemente e si mantenga sempre ad un livello superiore del semplice GHA20.

Importante ricordare che l'unica differenza tra questi due campioni è la quantità di argento, che, probabilmente, comporta l'aumento della diffusività termica.

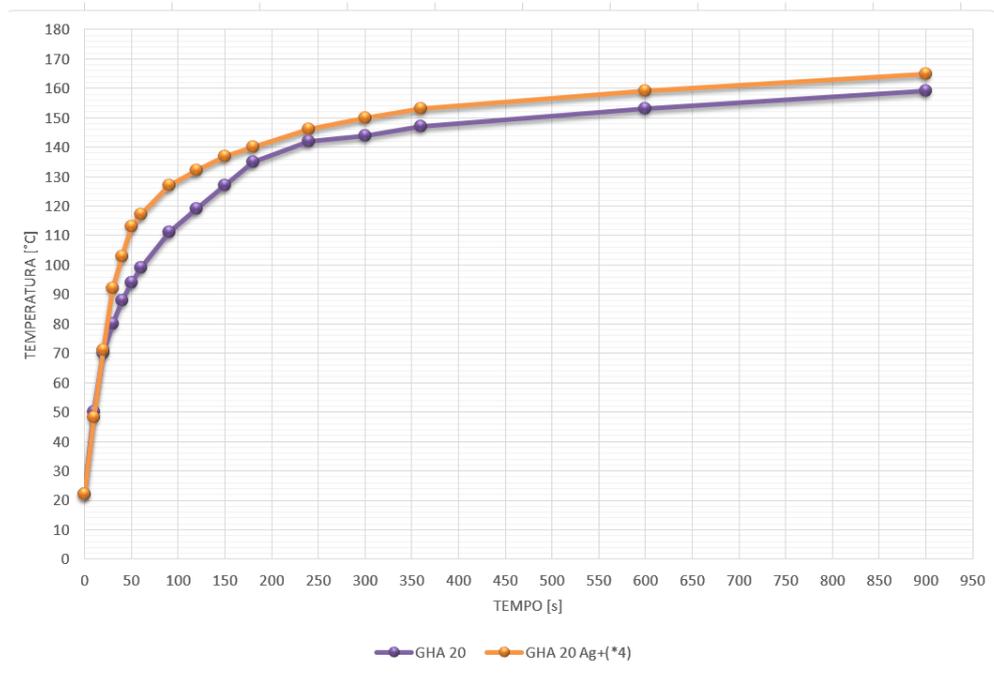


Figura 4.11 Confronto diretto tra GHA20 e GHA20Ag+ nella prova a 295°C.

Ultima prova effettuata a 295°C:

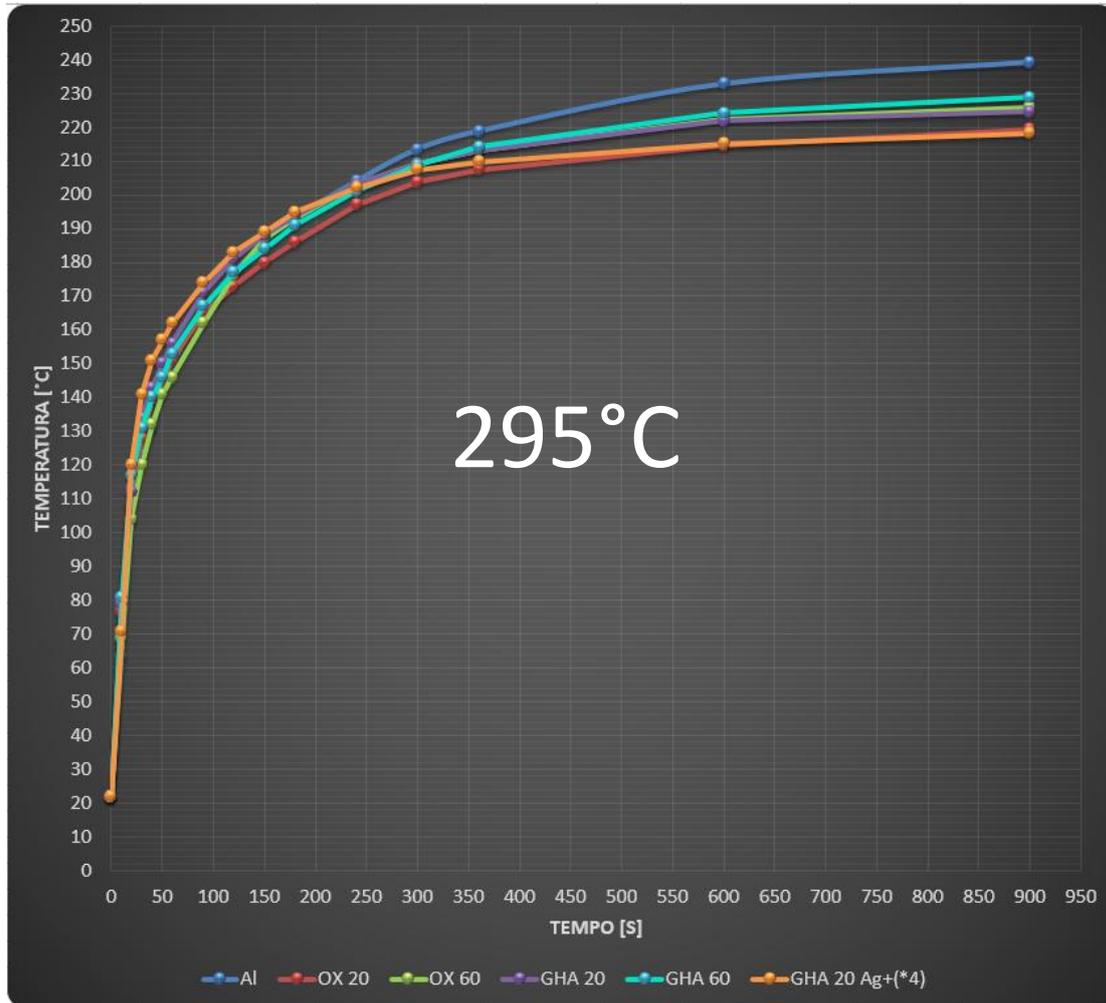


Figura 4.12 Variazione della temperatura nel tempo relativa alla prova a 295°C.

In questo test si è notato che:

- anche in questo caso il GHA20Ag+ ha una temperatura superiore agli altri campioni sotto esame, fino ad un tempo di circa 150 secondi.
- Confrontando sempre l'alluminio, l'OX20 e il GHA20Ag+ si notano le doti nel transitorio del GHA, che possiede maggiore quantità d'argento;

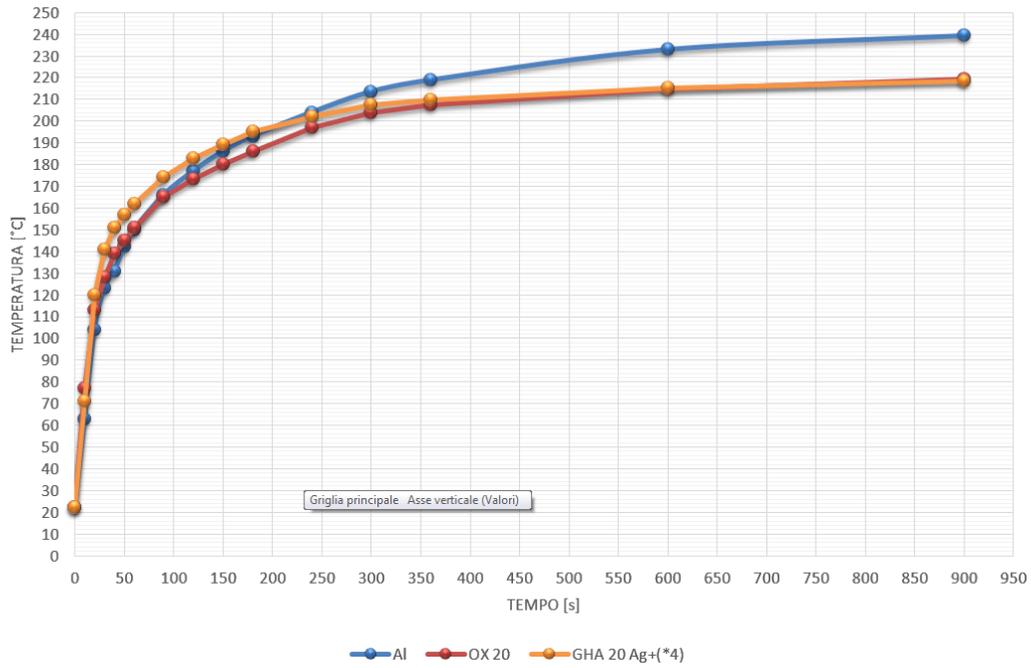


Figura 4.13 Confronto diretto tra Al, OX20 e GHA20Ag+ nella prova a 295°C.

Derivate:

Inoltre è stata studiato l'andamento delle derivate dT/dt delle rispettive prove, per evidenziare ulteriormente gli aumenti di temperatura nei primi minuti.

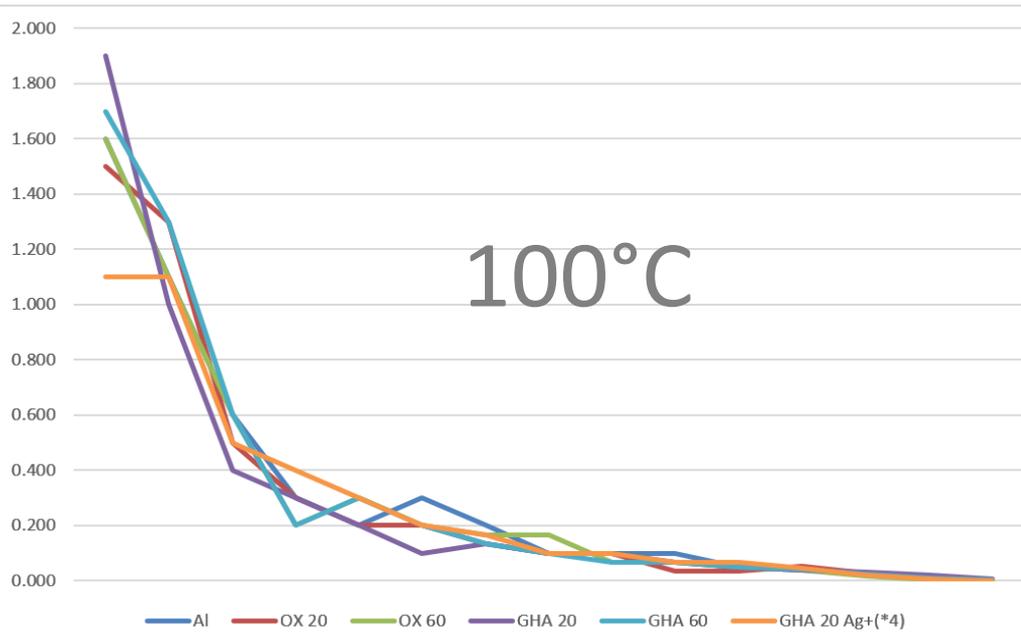


Figura 4.14 Derivata della curva ottenuta dalla prima prova a 100°C.

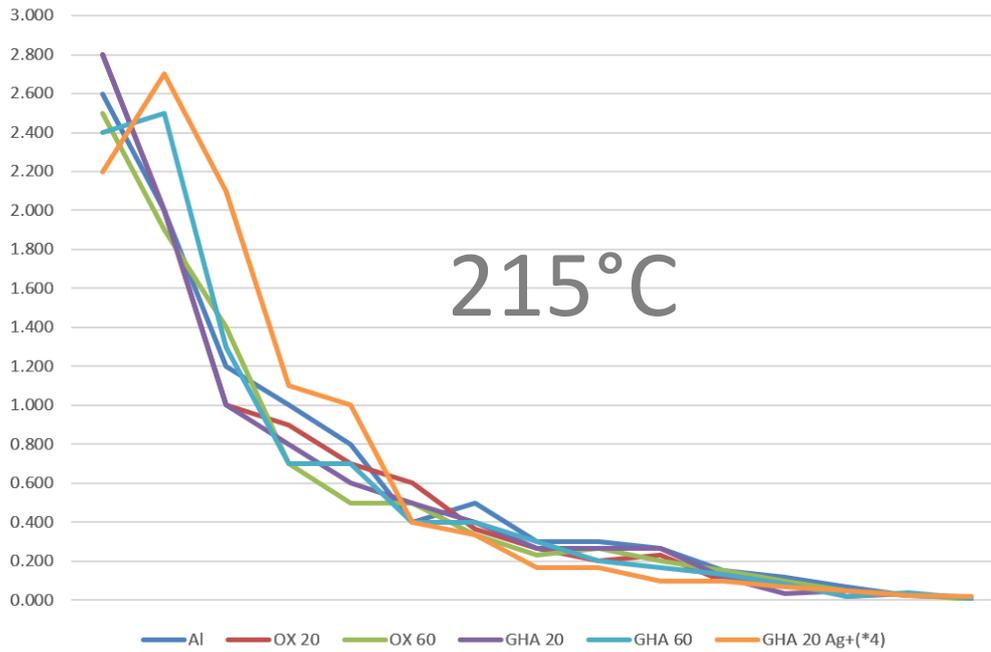


Figura 4.15 Derivata della curva ottenuta dalla prima prova a 215°C.

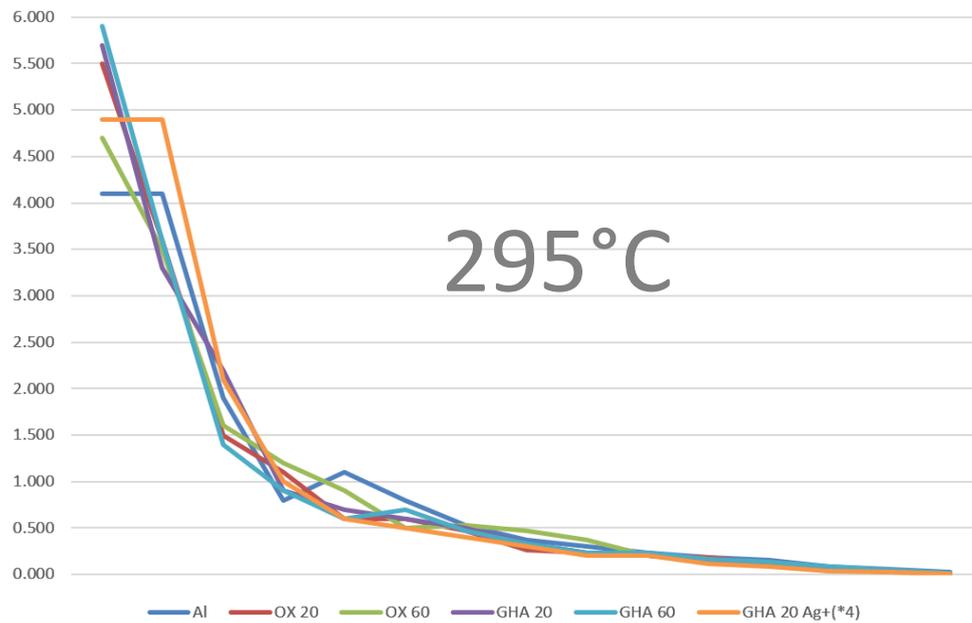


Figura 4.16 Derivata della curva ottenuta dalla prima prova a 295°C.

Lo studio tramite derivate evidenzia quanto detto poc'anzi, infatti il secondo grafico, è quello che presenta il maggiore gradiente termico iniziale.

Temperature di regime:

Per quanto riguarda invece le temperature di regime, le loro entità possono essere giustificate dalla presenza dello spessore di ossido che ha una conducibilità termica tra le 6 e le 12 volte inferiore a quella dell'alluminio.

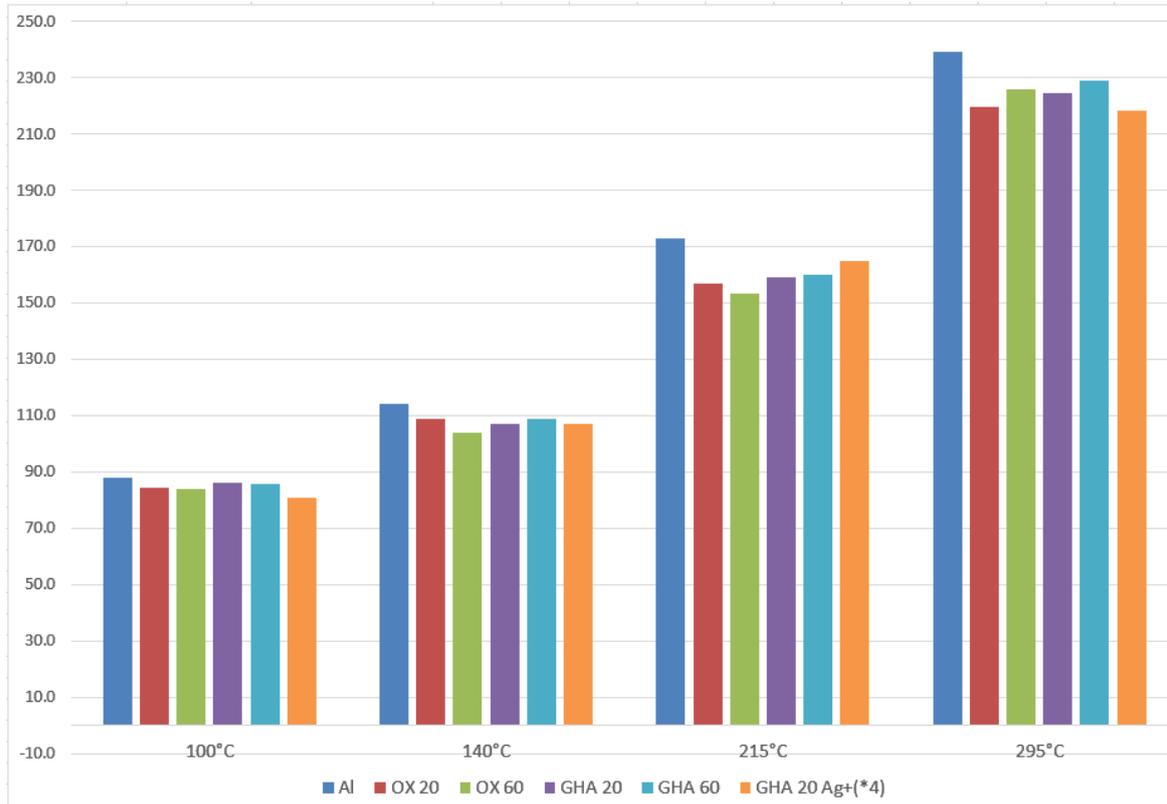


Figura 4.17 Temperatura di regime raggiunta da ogni corpo nelle rispettive prove.

Le temperature più basse raggiunte dai campioni dell'ossido e del GHA possono essere spiegate da brevi esempi numerici:

1. Nel primo caso, utilizzando un coefficiente di conducibilità dell'ossido pari a 63 W/mK, si è ricavata, con la (4.2), la resistenza posta dal solo strato di ossido di 20 µm:

$$R_{ox} = \frac{20 \times 10^{-6}}{63} = 3,175 \times 10^{-7} K/W$$

Successivamente si calcola la resistenza del solo alluminio di spessore di 3,4 mm:

$$R_{al} = \frac{3,4 \times 10^{-3}}{237} = 1,435 \times 10^{-5} K/W$$

Ora per la (4.3) è possibile sommare ogni contributo, calcolando la resistenza totale posta dallo strato:

$$R_{tot} = R_{ox} + R_{al} = 1,467 \times 10^{-5} K/W$$

Infine invertendo la (4.2) è possibile ottenere la conducibilità termica dell'intero strato:

$$\lambda_{tot} = \frac{Stot}{R_{tot}} = 233 W/mK$$

2. Riproponendo gli stessi passaggi, ma usando la conducibilità termica dell'ossido pari a 21 W/mK si può ricalcolare quella complessiva:

$$R_{ox} = \frac{20 \times 10^{-6}}{21} = 9,524 \times 10^{-7} K/W$$

$$R_{tot} = R_{ox} + R_{al} = 1,530 \times 10^{-5} K/W$$

$$\lambda_{tot} = \frac{Stot}{R_{tot}} = 223 W/mK$$

Come volevasi dimostrare, in entrambi i casi, si è ottenuta la conducibilità termica inferiore a quella dell'alluminio.

$$\lambda \propto \frac{1}{\alpha} \Delta T$$

Essendo inversamente proporzionale al gradiente di temperatura, si può spiegare come in ogni prova la fase di transitorio sia caratterizzata da un netto distacco di temperature tra l'alluminio le altre tipologie di campioni, che possiedono uno strato di ossido.

4.4.2 Emissività

Data la complessità dell'argomento lo studio sull'emissività è stato improntato in modo indiretto, misurando la quantità di raggi infrarossi acquisiti da un disco in alluminio posto a 200mm.

Quindi attraverso l'utilizzo del termometro a contatto e senza l'impiego di strumenti per la misurazione del coefficiente di emissività sono stati acquisite le temperature.

Ora le analizzeremo confrontando l'emissività tra i vari campioni:

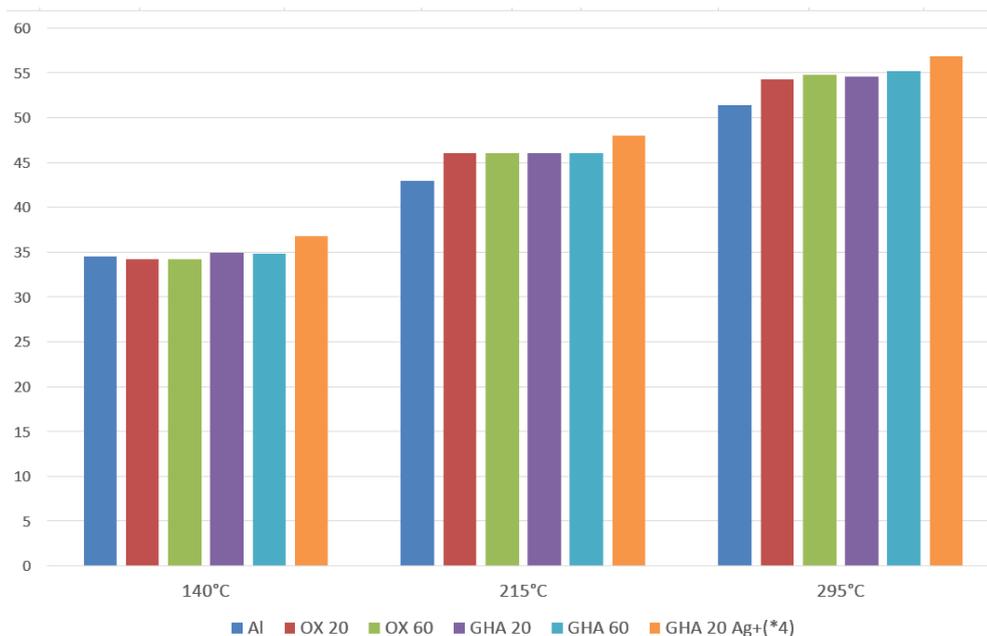


Figura 4.18 Temperature assunte dal disco investito dalle onde infrarosse.

Già da un primo sguardo è possibile cogliere alcune analisi:

- per prima cosa si ha, in tutte le prove, una variazione di temperatura se il corpo è irradiato dal provino in GHA20Ag+;
- l'alluminio alle alte temperature possiede una ridotta capacità emissiva rispetto all'ossido ed il GHA;
- a 140°C il GHA20 e 60 contribuisce a raggiungere una temperatura leggermente maggiore rispetto all'OX 20 e 60;
- a 295°C, parlando indistintamente di ossido o GHA, con spessori più elevati si hanno emissività maggiori.

Soffermandosi sulla prima osservazione, che è quella di maggiore importanza, si può presumere come le temperature più elevate acquisite grazie al GHA20Ag+ siano presumibilmente merito dell'argento.

Molto probabilmente le suddette sono la conseguenza delle basse temperature generalmente assunte dagli stessi corpi durante il regime, come si può vedere nella figura 4.18. Questo può essere spiegato attraverso una migrazione di calore, che non appartenendo più ai campioni, si tramette in parte come emissività.

Capitolo 5

Conclusioni

Durante la sperimentazione sono stati elaborati dati riguardanti il GHA per valutarne le proprietà termiche, fino ad ora sconosciute, e confrontarle con l'ossidazione anodica e con il semplice alluminio.

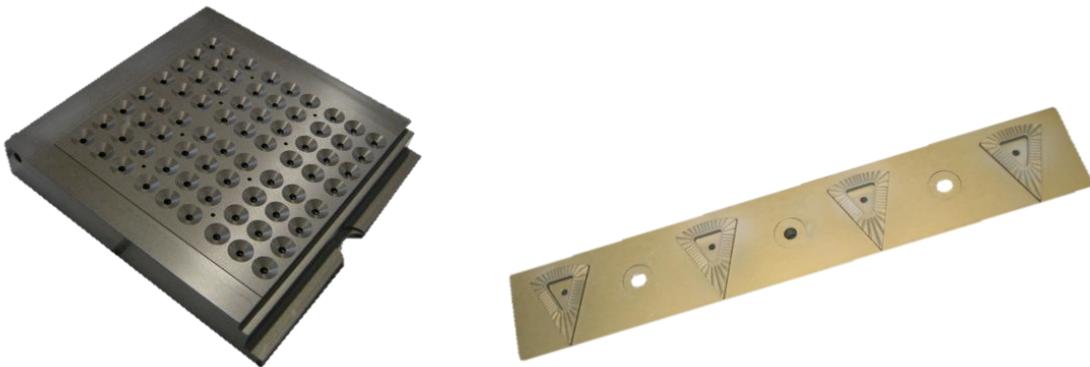
Ricordando che i dati raccolti possono presentare forme di incertezza, si riportano in seguito le evidenze sperimentali:

1. confrontando i diversi tipi di GHA, aventi spessori di trattamento di 20 e 60 μm , con l'alluminio nudo e l'alluminio anodizzato, è emersa una maggiore velocità di riscaldamento a temperature superiori ai 200°C;
2. anche nel confronto diretto tra i due tipi di GHA, aventi spessori di trattamento pari a 20 μm e diversa concentrazione di argento, si è evidenziata la maggiore velocità di riscaldamento del campione con la maggiore quantità del metallo prezioso;
3. nel confronto tra GHA e gli altri rivestimenti, nella prova per la comparazione dell'emissione di raggi infrarossi, si è notata la maggiore capacità emissiva.

In conclusione il GHA, addizionato con maggiore quantità di argento, contribuisce ad offrire una maggiore diffusività termica nella prima parte del transitorio (cioè una maggiore velocità di diffusione del calore attraverso il materiale) e contribuisce anche ad una maggiore capacità emissiva.

Quindi in generale, dalla sperimentazione portata a termine, è emerso che in quantità opportuna, gli ioni d'argento, utilizzati come sigillanti per la struttura porosa dell'ossido anodico presente nel GHA, incrementano le proprietà di scambio termico del materiale.

Tutto ciò ha una grande importanza in campo industriale, infatti, attualmente il GHA è impiegato ad esempio nelle piastre saldanti per i film polimerici. Infatti in questa applicazione è necessario un rapido aumento termico e notevoli proprietà antiabrasive, essendo in presenza del continuo scorrimento del film polimerico su di esso.



Esempi applicativi delle piastre saldanti: a sinistra possiamo trovare un blisteratore farmaceutico, mentre a destra si ha la piastra saldante per il confezionamento dei “formaggini”.

Le testimonianze aziendali per questi prodotti sono notevolmente positive, le quali confermano la maggiore velocità scaldante rispetto alle tradizionali piastre in alluminio+teflon, come già evidenziato nelle prove sperimentali.

In conclusione il GHA, come detto svariate volte, è un materiale che possiede una tale combinazione di proprietà che ne fa un prodotto con molteplici campi d’impiego e possibili applicazioni in ogni settore.

Bibliografia:

- "Schede monografiche sull'ossidazione anodica dell'alluminio" di R. Boi, G.P. Barbarossa e E. Strazzi
- "Leghe Alluminio" di L. Ceschini
- "Alluminio- Manuale degli impieghi" di M. Conserva, G. Donzelli, F. Bonollo
- "Caratterizzazione morfologica di allumina nanoporosa mediante misure di grado d'ordine" di A. Santandrea
- "Presentazione tecnica GHA" di E. Valenti e F. Cicerchia

Link utili:

- www.ic10bo.gov.it/besta/lavoro/risorse/lric2.html
- http://www.ing.unitn.it/~colombo/Alluminio_e_leghe_di_alluminio_in_campo_aerospaziale/Leghe_Al_html/relazione.html
- www.cial.it/applicazioni-dellalluminio-riciclato/
- www.microncoatings.it/ossidazione-anodica
- www.aviometal.com/anodizzazione.php
- www.qualital.eu/QUALANOD.php

