

Schede monografiche sull'OSSIDAZIONE ANODICA DELL'ALLUMINIO



Il presente documento è stato elaborato da:

Ing. R. Boi (QUALITAL)

Ing. G. P. Barbarossa (AITAL)

Dr. E. Strazzi (ITALFINISH)

con la collaborazione di: A. Tirapelle (Alu K), L. Rossi (Alufinish), R. Cadorna e M. Raisi (Aluservice), G. Minotti (Chemetall), L. Palladini e L. Assandri (Henkel Italia), M. Ferrari (Italteco), E. Sacco (Omya)

I lavori presentati nel documento rappresentano, in parte, una rielaborazione di dati riportati su vecchie pubblicazioni CIOA (Centro Italiano Ossidatori Anodici) e su più recenti pubblicazioni AITAL e studi e ricerche QUALITAL e, in parte, estratti da dati di bibliografia.

SETTEMBRE 2010



QUALITAL



Associazione Italiana Trattamenti superficiali Alluminio

28062 Cameri (Novara) – Via Privata Ragni 13/15
tel. 0321 644195, fax 0321 517937

C. F. 94022810033 - website: www.aital.eu, E-Mail: info@aital.eu

ISTITUTO DI CERTIFICAZIONE INDUSTRIALE DELL'ALLUMINIO

Sede legale: Via Dei Missaglia 97 20142 Milano
Direzione, Segreteria e Laboratorio di prova: Via privata Ragni 13/15 – 28062
Cameri (Novara) -Tel.: 0321 510578; fax: 0321 517937

e-mail: qualital@qualital.org; web-site: www.qualital.eu

Scheda n. 3

Agganciatura

Il processo di ossidazione anodica dell'alluminio si realizza facendo passare una opportuna corrente elettrica attraverso il materiale da trattare.

Ne consegue che quest'ultimo deve essere strettamente collegato alla barra anodica per mezzo di appositi conduttori di corrente. Indichiamo col termine di sostegni o pendini questi conduttori che fanno da supporto e collegamento tra il materiale da anodizzare e la barra anodica.

I sostegni ove possibile vengono realizzati in lega di alluminio per la elevata conducibilità elettrica del metallo, la buona lavorabilità, la leggerezza e l'affinità col materiale da ossidare (importantissima nel caso dell'elettrocolorazione). Se ne utilizzano delle più svariate forme a seconda del tipo di materiale da trattare.

Possono essere a sezione rettangolare, quadrata, circolare, pentagonale regolare o sagomata, a rastrelliera, etc.

Le caratteristiche principali di un buon sostegno sono le seguenti:

- Capacità di restare strettamente ancorato da una parte alla barra anodica e dall'altra al materiale da ossidare durante tutto il ciclo lavorativo.
- Idoneità a far passare la quantità di corrente elettrica necessaria a tutto il materiale ad esso collegato (sezione utile).
- Realizzare il contatto col materiale possibilmente attraverso punti o spigoli anziché su superfici piane (per avere un più elevato rendimento in passaggio di corrente).

Nella trattazione successiva distinguiamo due differenti tipi di collegamento: quello tra sostegno e barra anodica e quello tra barra anodica e materiale da anodizzare

Collegamento: Sostegno - Barra anodica

Si realizza generalmente per mezzo di opportuni morsetti in ferro verniciato o acciaio muniti di una vite o di un eccentrico o di altro tipo di serraggio meccanico. I sostegni, nella parte superiore, possono essere dritti o ripiegati ad uncino per permetterne l'appoggio sulla barra anodica (generalmente avente sezione ad H). La lunghezza di sostegni deve essere tale da arrivare, una volta montati sulla barra anodica, fino a 15-20 cm dal fondo delle vasche di trattamento. I sostegni in alluminio si ossidano anche loro assieme al materiale da trattare e vanno quindi disossidati per decapaggio dopo ogni ciclo lavorativo. La disossidazione dei sostegni è assolutamente indispensabile perchè l'ossido che si forma su di essi è isolante elettricamente e impedirebbe (se non rimosso) un loro riutilizzo come conduttori in un successivo ciclo di lavoro. Tale trattamento deve essere molto accurato anche se ha come inevitabile conseguenza il consumo progressivo dei pendini fino ad un assottigliamento che li rende non più idonei dal punto di vista del sostegno fisico e della conducibilità di corrente. Non si può prevedere in anticipo il numero di cicli di vita di un certo sostegno, perché troppe sono le variabili implicate (tipo di lega, trattamento termico subito, tempi di ossidazione, modalità di decapaggio, temperature, etc. . .).

E' comunque consigliabile, per avere buoni risultati nella ossidazione, non giocare al risparmio e non speculare eccessivamente sul numero dei sostegni per bagnata e soprattutto sulla loro sezione. La circolazione della corrente elettrica durante la anodizzazione è un po' come la circolazione del sangue nel corpo umano. Non deve incontrare interruzioni o, tanto meno, strettoie o stenosi. I sostegni sono le arterie che portano il sangue (corrente elettrica) ai vari organi (diversi pezzi della bagnata). Una buona

“circolazione” è fondamentale per la buona salute e l’uniformità dell’ossido che si vuole ottenere. Solitamente viene consigliata una sezione totale dei sostegni di almeno $0,5 \text{ mm}^2/\text{A}$ di corrente che passa nel bagno. Riteniamo più opportuno, alla luce dell’esperienza e visti gli amperaggi sempre più alti che vengono impiegati, adottare delle sezioni di $1 \text{ mm}^2/\text{A}$. Questo perchè la sezione utile andrà via via diminuendo ad ogni ciclo di lavoro ed è quindi conveniente partire con dei valori leggermente maggiorati come dimensionamento. Usando dei sostegni aventi sezione insufficiente si ha riduzione del rendimento di corrente, surriscaldamento dei materiali con maggiore dispersione di energia e minor formazione di ossido anodico.

Collegamento: Sostegno - Materiale da anodizzare

Questo collegamento viene più propriamente chiamato agganciatura. I metodi ed i materiali utilizzati sono numerosissimi. Con i sostegni a rastrelliera si possono appendere diversi tipi di profilati aperti per semplici torsione e profili chiusi per piegamento a contrasto.

Tutto ciò senza bisogno di altro materiale o attrezzo per il bloccaggio. I materiali più diffusi per l’agganciatura sono i seguenti:

- Filo in alluminio AP 5, \varnothing 2-4 mm, semicrudo (tipo HX4), per uso universale. Ha lo svantaggio di poter essere impiegato per un solo ciclo.
- Pinze in materiale plastico resistente agli acidi, alle basi ed alle alte temperature.
- Anelle in tondo di alluminio in lega speciale, \varnothing 8-10 mm. Si utilizzano per parecchi cicli di lavoro (varie decine).
- Morsetti in materiale plastico termoresistente, con anima in metallo.
- Tappi ad L o ad Y per profilati di grosse dimensioni (zoccoli, sponde per camion, etc....).

Per materiali di piccole dimensioni e che non richiedano elevati spessori di ossido vengono anche impiegati sostegni e ganci in titanio (a meno che i pezzi non debbano essere elettrocolorati).

Questo metallo possiede il grosso vantaggio di non ossidarsi superficialmente e quindi di non richiedere un decapaggio tra un ciclo e l’altro. Rimane pressoché inalterato per moltissimo tempo. Accanto a questo aspetto positivo presenta però i seguenti limiti, che ne condizionano l’impiego:

- Scarsa conduttività elettrica (circa, 20 volte inferiore a quella dell’alluminio), con necessità di adottare sezioni utili molto maggiori e praticamente non convenienti per quantità di corrente piuttosto elevate.
- Notevole costo.
- Non idoneità a produrre alluminio elettrocolorato dopo l’ossidazione. Il titanio infatti, non ossidandosi superficialmente, provoca degli aloni più chiari (fa da ladro di colore) attorno alle zone di contatto con l’alluminio.

Tali difetti ne sconsigliano totalmente l’utilizzo per questo tipo di trattamento.

Scheda n. 4

Sgrassaggio

Sgrassaggio

Lo scopo di questo trattamento è quello di eliminare dalla superficie dell'alluminio ogni traccia di sostanze organiche, olii, grassi, paste provenienti generalmente dai pretrattamenti meccanici di pulitura e dalle varie manipolazioni che il materiale subisce in precedenza (imballaggio, scaricamento, agganciatura, etc.). E' di fondamentale importanza che l'alluminio si presenti alla fase di ossidazione con una superficie avente un elevato grado di pulizia onde evitare striature, macchie, risposte diverse al trattamento elettrochimico con conseguenti aumenti degli scarti di produzione.

Sgrassaggio alcalino

E' di gran lunga il più utilizzato per l'alluminio ad impiego architettonico. I compiti che deve svolgere una buona soluzione sgrassante sono vari:

- Bagnare bene il pezzo per venire in contatto con lo sporco
- Sciogliere lo sporco (per emulsione e saponificazione)
- Staccare il grasso dal pezzo e portarlo in soluzione
- Essere attiva ma non intaccare il materiale
- Eliminare la durezza dell'acqua (sali di Ca, Mg) per rendere efficace l'azione sgrassante

E' intuitivo che tutte queste funzioni non possono essere svolte da una singola sostanza e quindi gli sgrassanti sono in genere una miscela di prodotti chimici ciascuno dei quali svolge una ben precisa azione all'interno di questo trattamento. Elenchiamo alcune delle categorie di prodotti chimici che partecipano alla formulazione degli sgrassanti con indicata a fianco la loro caratteristica:

- SESQUI-CARBONATI: Mantengono l'alcalinità entro limiti non eccessivi
- FOSFATI: Buoni addolcitori e sequestranti per il calcio e il magnesio presenti nell'acqua. Alcuni tipi sono ottimi sgrassanti ed efficaci tensioattivi. Buoni tamponanti.
- SAPONI E DETERGENTI SINTETICI: Funzionano da tensioattivi, cioè abbassano la tensione superficiale sul pezzo e ne favoriscono la bagnabilità. Non devono generare troppa schiuma per non provocare macchie sul materiale. I detergenti possono essere cationici, anionici, non ionici. (anionici: es. Alchil Solfonati) I più utilizzati sono gli anionici ed i non ionici. Questi ultimi hanno il vantaggio di non essere influenzati dall'acidità o dalla basicità dell'ambiente (soluzione).
- GLUCONATI, ETANOLAMMINE: Aumentano l'efficacia dello sgrassaggio, ne riducono i tempi, inibiscono l'attacco del metallo, hanno elevata azione complessante e sequestrante.

Condizioni operative

Il materiale viene immerso in una apposita vasca ad una temperatura tra i 50 e i 60°C. Solo in casi particolari si usano temperature superiori. Il pH della soluzione è compreso tra 9 e 11. Il tempo di trattamento dipende dal grado di inquinamento in sostanze grasse od olii presenti sul materiale e varia generalmente dai 5 ai 10 minuti, fermo restando che tempi anche vistosamente più lunghi non devono causare intacco o opacizzazioni delle superfici trattate.

L'introduzione della pulitura meccanica con spazzole di acciaio lubrificate ad acqua, ha portato, per questo tipo di finitura, il notevole vantaggio della eliminazione delle paste di pulitura con conseguente

semplificazione del trattamento di sgrassaggio (che può essere effettuato a temperature inferiori). Dopo la sgrassaggio si consiglia di evitare il lavaggio ed andare direttamente in satinatura, a meno che non sia caldo. Se il materiale spazzolato con spazzole lubrificate ad acqua sosta molto a lungo prima di essere trattato si consiglia d'effettuare prima dello sgrassaggio a caldo , una disossidazione (indifferentemente in acido Nitrico o Solforico) al fine d'eliminare gli ossidi che si possono formare naturalmente.

Capita di sovente che questi ossidi, se non rimossi, col passaggio nello sgrassante caldo vengono "fissati" e, se la successiva fase di Decapaggio Alcalino è breve, non vengono rimossi dalla superficie e sono causa di macchie od alonature visibili dopo l'Ossidazione Anodica.

Controlli chimici

Il metodo sotto indicato si riferisce ad un prodotto comune sul mercato. Per rendere generale tale metodo, basta fare la titolazione di una soluzione a concentrazione nota simile a quella di esercizio e ricavare il fattore moltiplicativo FM da utilizzare nella titolazione della vasca di sgrassaggio.

Prelevare 50 ml di bagno raffreddato a temperatura ambiente, diluirli con 100 ml di acqua distillata. Titolare, sotto agitazione, con una soluzione di acido cloridrico 0,5 N usando Metilarancio come indicatore, finché la soluzione diventa rossa. Indicare con A i ml di HCl usati .

Calcoli:

$A \times FM = \text{g/l di sgrassante}$

dove FM è il fattore moltiplicativo fornito dal produttore o ricavato titolando una soluzione nuova a titolo noto come sopra indicato.

La concentrazione solitamente consigliata va da 30 a 50 g/l.

Frequenza consigliata dei controlli chimici:

2 volte alla settimana.

Scheda n. 5

Decapaggio e Satinatura

Abbiamo ritenuto di esaminare in un'unica scheda questi due trattamenti per i seguenti motivi:

- La composizione dei due bagni è simile
- I controlli chimici sono gli stessi
- In alcuni impianti meno attrezzati i due trattamenti vengono effettuati in un'unica vasca

Vediamo ora di descriverli separatamente.

Decapaggio alcalino

Lo scopo principale del decapaggio alcalino è quello di disossidare (asportare lo strato di ossido) i sostegni porta-pezzi in alluminio, i materiali usati nell'agganciatura (anelle, tappi, etc.), ed anche intere cariche di alluminio mal riuscite e che debbano essere sottoposte ad un nuovo ciclo di trattamento.

E' molto importante che il decapaggio avvenga nel modo più completo possibile poiché l'eventuale ossido presente, che è dielettrico (isolante elettricamente), impedirebbe un buon passaggio di corrente nella fase di anodizzazione. Il decapaggio si esegue generalmente in una vasca in ferro contenente una soluzione di soda caustica (NaOH) ad una concentrazione dai 40 ai 70 g/litro, (generalmente 50 g/l). La temperatura varia generalmente dai 50 ai 60 °C.

Nel caso del decapaggio dei pendini e soprattutto nel caso in cui si debbano ritrattare lamiere o estrusi di alluminio si consiglia di immergerli per qualche ora (i vecchi anodizzatori direbbero una notte) nella vasca di neutralizzazione acida per ammorbidire lo strato di ossido e renderlo immediatamente reattivo quando trattato in soda. Occorre ricordare che un ossido di buona qualità e ben fissato mostra una certa resistenza alla dissoluzione in soda anche perché alcuni tensioattivi usati come "antipolverino" nei bagni di fissaggio hanno un effetto filmante sulle superfici. Si corre quindi il rischio che si abbia, specialmente su lamiere, un attacco disomogeneo con formazione di chiazze più o meno satinata rovinando così il materiale. Il decapaggio, come detto, è un procedimento che richiede molta più cura di quanto potrebbe sembrare. L'ossido di alluminio, meglio se "ammorbidito" in acido, immerso nella soluzione di soda viene sciolto e passa in soluzione come sodio alluminato. La quantità di alluminio che si scioglie si può valutare in circa 5 g/m²/minuto a seconda delle condizioni operative del bagno.

La reazione fra alluminio e soda caustica è fortemente esotermica e la quantità di calore sviluppata è in genere sufficiente a mantenere in temperatura il bagno.

Se la concentrazione della soda caustica cala al di sotto dei 20 g/l oppure se il contenuto di alluminio in soluzione sale oltre certi valore (circa 40 g/l), l'alluminato di sodio si decompone e precipita l'idrossido di alluminio.

Un chilogrammo di alluminio corrisponde a circa 3 Kg di idrossido di alluminio.

Questo precipitato inizialmente è fioccoso, ma quello che si deposita sulle serpentine indurisce molto rapidamente per la parziale disidratazione dovuta all'alta temperatura, fino ad assumere nel tempo una vera e propria consistenza pietrosa sul fondo della vasca e sulle serpentine di riscaldamento.

Ciò provoca gravi inconvenienti, tra cui:

- Riduzione dello scambio termico tra serpentine e soluzione a causa delle incrostazioni che si

sono depositate su di esse e che sono cattive conduttrici di calore.

- Difficoltà di rimozione delle incrostazioni dal fondo della vasca quando si rimuove il bagno (non di rado si è dovuto ricorrere al martello pneumatico). Per evitare la formazione di incrostazioni dure si aggiungono alla soluzione di soda caustica opportune sostanze note sul mercato come additivi per la soda. L'aggiunta di additivi complessanti insieme ad un corretto rapporto fra alluminio disciolto e soda libera (solitamente circa 1.0), evitano l'idrolisi dello ione alluminato e, quindi, la formazione di alluminio idrossido, che per invecchiamento o riscaldamento perde molecole d'acqua diventando duro e roccioso.

E' opportuno mantenere la vasca di decapaggio in condizioni di attività tali da ridurre al minimo i tempi di disossidazione, che rappresentano una fase "passiva" nel ciclo di lavorazione, anche se delicata e da effettuarsi con molta cura. Solitamente, si calcolano 2-3 minuti dall'apparire di un evidente sviluppo di gas (idrogeno) nella soluzione di trattamento.

Satinatura chimica

E' il trattamento che serve a conferire all'alluminio un aspetto satinato o opaco. Nella vasca di satinatura viene immerso l'alluminio spazzolato o satinato meccanicamente, al fine di livellare ed uniformare la superficie trattata, con indubbi benefici sotto l'aspetto estetico e di riproducibilità della finitura.

La composizione della soluzione nella vasca di satinatura è paragonabile a quella del decapaggio: la sua particolarità è quella di avere una minore aggressività chimica atta a conferire una finitura superficiale opaca, omogenea, con grana di satinatura molto fine ed apprezzabile esteticamente.

La soluzione è costituita da soda caustica, la cui concentrazione deve essere rapportata a quella dell'alluminio disciolto, e da opportuni additivi idonei a complessare l'alluminio disciolto per evitarne la precipitazione come idrossido. Se la maggior parte della finitura è "spazzolata" la concentrazione dell'alluminio disciolto si stabilizzerà attorno ai 70-80 g/l e, quindi, è consigliabile tenere la concentrazione della soda libera attorno ai 70 g/l. Nel caso di una forte produzione di alluminio satinato (con tempi lunghi di immersione) l'alluminio disciolto raggiungerà i 150-180 g/l per cui conviene tenere la soda libera attorno almeno attorno a 100 g/l. Occorre ricordare che la velocità di intacco (dissoluzione) dell'alluminio è funzione del **rapporto soda libera/alluminio disciolto** e non della semplice concentrazione della soda. Una soluzione di satinatura mantenuta nei parametri corretti deve apparire nera quando in uso e chiarificarsi, diventando più o meno giallo-bruna, dopo qualche giorno di riposo.

In nessun caso deve apparire lattiginosa o biancastra perché significa che è in atto l'idrolisi dell'alluminato con conseguente precipitazione dell'alluminio idrossido. Quando dovesse accadere, conviene lasciare raffreddare la vasca e tenerla ferma per qualche giorno per lasciare decantare il fango prodotto.

Travasare la parte limpida in una vasca pulita (ad esempio uno dei lavaggi) prelevandola dall'alto con una pompa idonea. Mandare in depurazione quanto rimasto nella vasca originale. Pulirla accuratamente e riportare in vasca la soda recuperata ripristinando le corrette concentrazioni di soda libera (in rapporto all'alluminio disciolto) e dell'additivo.

Una soluzione di soda ben mantenuta non richiede tagli o rinnovi, se non forse l'eliminazione dei fanghi neri dovuti agli alliganti non solubili presenti nelle comuni leghe di alluminio. Per questo sono disponibili sul mercato degli ottimi prodotti "lunga vita". Non crediamo valga la pena avventurarsi in formulazioni "fai da te" in quanto eventuali risparmi sui prodotti non sarebbero in grado di bilanciare i danni causati da problemi di finitura. Un soda ben bilanciata ed un buon additivo devono permettere

finiture senza macchie o colature anche su superfici molto grandi quali lamiere o sponde perchè la reazione fra soda ed alluminio deve interrompersi appena questo, uscendo dalla soda, entra in contatto con l'aria.

Si consiglia una temperatura di 55-60 °C. Un sistema di raffreddamento diventa indispensabile se si prevedono tempi lunghi di trattamento ed elevata produttività, nel qual caso un semplice sistema di serpentine in cui far circolare acqua corrente è sufficiente a termostatare il sistema. Temperature più elevate sono rischiose perché di difficile controllo.

I tempi di trattamento possono variare tra i 2 minuti per una finitura spazzolata e i 15-20 minuti per una finitura satinata.

Controlli chimici

I metodi di analisi sono gli stessi sia per la vasca di decapaggio che per la vasca di satinatura. Si determina il contenuto in soda caustica libera (NaOH) e alluminio disciolto. Esistono diverse metodologie al riguardo; qui di seguito si riportano quelle maggiormente utilizzate:

- **Determinazione di NaOH e alluminio disciolto**

Reagenti necessari:

- Soluzione di acido cloridrico (HCl) 1 N.
- Soluzione alcoolica all'1% di fenolftaleina
- Sodio fluoruro per analisi, solido

Procedimento

Prelevare 5 ml di soluzione del bagno, raffreddata, e metterli in un bicchiere da 250 ml. Aggiungere 5 gocce di fenolftaleina e titolare con la soluzione di HCl 1 N fino a scomparsa della colorazione rosso-viola. Indicare con A i ml di acido cloridrico usati. Aggiungere circa 5 g di sodio fluoruro (NaF) solido (circa 2 cucchiaini da caffè) e la soluzione ritorna rosa-viola.

Agitare con una bacchetta di vetro per circa 1 minuto, titolare di nuovo con HCl 1 N fino a scomparsa totale della colorazione.

Indicare con B i ml di HCl 1 N usati nella seconda titolazione.

Calcoli

$$B \cdot 1.8 = \text{g/l di alluminio disciolto.}$$

$$8 \cdot (A - B/3) = \text{g/l di NaOH libera.}$$

- **Determinazione dell'alluminio disciolto (metodo alternativo)**

Prelevare 2 ml di soluzione filtrata con carta filtro, introdurli in una beuta da 300 ml e aggiungere circa 75 ml di acqua distillata. Aggiungere poi 25 ml di potassio fluoruro soluzione (50%) da un cilindro



graduato e qualche goccia di fenolftaleina. Procedere a titolazione utilizzando acido solforico 1 N fino a colorazione trasparente della soluzione.

$$\text{ml utilizzati} = A \quad \text{Calcolo: } (5A - N) \times 0.73 = \text{g/l alluminio}$$

Frequenza del controllo chimico

1 volta a turno, predisponendo un'aggiunta oraria nel caso di elevata produttività della vasca. Raccogliendo dati statistici mensili in grammi per metri quadri trattati sarà possibile mantenere le concentrazioni in intervalli ben stretti e definiti. L'additivo viene aggiunto in proporzione al consumo di soda, con valori indicativi attorno al 30% sulla soda al 100% (ovviamente la percentuale scende aritmeticamente nel caso si usi soda in soluzione al 30 o al 50%).

Scheda n. 6

Neutralizzazione acida

Il materiale da anodizzare, dopo essere passato nei trattamenti alcalini di sgrassaggio e di satinatura chimica (seguiti dai relativi lavaggi), viene immerso brevemente nella cosiddetta vasca di neutralizzazione acida. Scopi del trattamento sono quelli di:

- Eliminare dalla superficie dell'alluminio gli idrossidi insolubili che sono stati portati allo scoperto dai pretrattamenti alcalini. Si tratta soprattutto di idrossidi di Mg, Fe, la cui presenza provocherebbe difetti nella successiva ossidazione anodica. Tali composti, non essendo i loro metalli anfoteri come l'alluminio, si sciolgono solamente in ambiente acido.
- Neutralizzare la basicità del materiale che, nonostante i lavaggi, conserva residui dei trattamenti alcalini subiti in precedenza. La presenza di idrossidi dei metalli alliganti (Mg, Mn, Fe, Cu), sull'alluminio potrebbe portare differenze di colore ed altri difetti che risulterebbero evidenti e difficilmente eliminabili dopo l'anodizzazione.

La incompleta neutralizzazione della basicità presente sul materiale porterebbe ad un maggior consumo di acido solforico e ad un accumulo degli elementi alliganti nella vasca di ossidazione con effetti inquinanti. La vasca di neutralizzazione (in acciaio inox AISI 316 o semplicemente in ferro rivestito di PVC) contiene solitamente acido solforico in concentrazioni simili a quelle delle vasche di anodizzazione e spesso a tale scopo si usano vasche di anodizzazione non più idonee allo scopo). L'aggiunta di additivi non risulta indispensabile. L'aggiunta di qualche punto percentuale di acido nitrico, con valori attorno al 5% per essere sicuri di non superare i limiti di legge per l'azoto nitrico nelle acque di scarico, diventa praticamente indispensabile se si devono trattare leghe contenenti rame (serie 2xxx o gran parte dei getti) o la soluzione stessa deve funzionare anche da depatinante dopo un trattamento di brillantatura chimica.

La funzioni della vasca di neutralizzazione sono le seguenti:

- Potere solvente nei confronti della patina scura di idrossidi metallici formati nei pretrattamenti alcalini
- Potere passivante nei confronti dell'alluminio che quindi non viene intaccato anche se permane nella vasca per un tempo piuttosto lungo (anche diverse ore)
- Buon potere emolliente nei confronti dell'ossido anodico e di taluni ossidi che l'attacco in soda non elimina. E' quindi ottimo come pretrattamento nei confronti della disossidazione dei ganci o anche di intere bagnate da rifare perchè mal riuscite

In alcuni impianti di ossidazione, al posto dell'acido nitrico, si è cercato di utilizzare acido solforico esausto recuperato dalle vasche di anodizzazione. Al riguardo occorre fare alcune precisazioni. Dal punto di vista della capacità di neutralizzare la basicità del pH, l'acido solforico si equivale all'acido nitrico. Ci sono però controindicazioni che riguardano altri aspetti e cioè:

- L'acido solforico ha un potere solvente inferiore all'acido nitrico nei confronti di certi ossidi e idrossidi di metalli
- Non ha il potere ossidante che ha l'acido nitrico, cioè la capacità di sciogliere certi elementi presenti nella lega allo stato metallico (es: Cu)
- Non passiva l'alluminio e quindi si corrono seri rischi di aggressione puntiforme se il

materiale permane nella vasca per un tempo eccessivo

Non conviene quindi speculare sull'acido nitrico, anche se il suo costo è superiore a quello dell'acido solforico. Basta che capiti qualcuno dei possibili inconvenienti sopracitati per annullare quello che si poteva ritenere un risparmio. Si può eventualmente mantenere la soluzione di acido nitrico un po' più diluita oppure integrarla con una piccola quantità di acido solforico (circa 1/4 dell'acido nitrico).

Controlli chimici dei bagni

Reagenti necessari:

- Soluzione di sodio idrossido (Na OH) 1 N.
- Fluoruro di potassio (KF) per analisi, solido.
- Soluzione alcoolica all'1% di fenolftaleina.

Controllo del bagno di acido solforico

Procedimento

Prelevare, con una pipetta tarata, 5 ml di soluzione di bagno e metterli in un bicchiere da 250 ml. Diluire con 100 ml circa di acqua distillata. Aggiungere circa 2 g di fluoruro di potassio (1 cucchiaino da caffè di KF) e alcune gocce di indicatore Blu Timolo. Titolare con NaOH 1 N fino al viraggio dell'indicatore dal rosso al blu.

Indicare con A i ml di NaOH usati.

Calcoli

$$A \cdot 9,8 = \text{g/l di H}_2\text{SO}_4$$

Il valore ottimale è di 150-200 g/l.

Frequenza del controllo

1 volta alla settimana.

Controllo del bagno di acido nitrico

Misurare 5 ml di soluzione del bagno di neutralizzazione e aggiungere circa 100 ml di acqua distillata. Aggiungere 1 ml di indicatore (fenolftaleina). Aggiungere circa 2 g di potassio fluoruro. Titolare con sodio idrossido 1 N finchè la soluzione diventa rosso persistente. Indicare con "B" i ml di titolante usati.

Calcoli

$$B \cdot 12,6 = \text{g/l di acido nitrico}$$

Controllo dell'alluminio disciolto

Misurare 5 ml di soluzione del bagno di neutralizzazione e aggiungere circa 100 ml di acqua distillata. Aggiungere 0,5 ml di indicatore (fenolftaleina). Titolare con sodio idrossido 1 N finchè la soluzione diventa rosa persistente. Indicare con "C" i ml di titolante usati.

Calcoli

$$(C - B) \cdot 1,8 = \text{g/l di alluminio disciolto}$$

Scheda n. 7

Anodizzazione all'Acido Solforico

Considerazioni generali.

E' il tipo di ossidazione anodica enormemente più usato nel caso dell'alluminio per impiego architettonico. Il trattamento consiste nell'immergere il materiale in una vasca contenente una soluzione di acido solforico, collegato al polo positivo (anodo) di un opportuno generatore di corrente continua. Sono state fatte parecchie esperienze sull'uso di corrente alternata o mista alternata e continua, ma tali modalità operative non hanno finora trovato una applicazione quantitativamente significativa.

Caratteristiche della vasca

La vasca di anodizzazione deve essere rivestita interamente in materiale antiacido (generalmente PVC). Il suo volume era in passato di circa 3 litri per ogni Ampère di corrente che si faceva passare in essa, ma attualmente tale valore può essere anche 2 litri/A, avendo potenziato sia i generatori di corrente che il sistema di raffreddamento dei bagni. I catodi (elettrodi negativi), un tempo generalmente in piombo, ora sono in lega di alluminio, per le limitazioni imposte all'uso del piombo sugli impianti industriali. I catodi in alluminio presentano il vantaggio di avere una maggiore conducibilità elettrica. Anche il peso specifico è largamente a favore dell'alluminio. Unico lato negativo riguardante l'impiego di tale materiale è la sua reattività in acido solforico a certe condizioni. Se la temperatura del bagno supera i 30°C (evento non raro se non si usa molta cura durante la preparazione del bagno, ad esempio, mettendo in funzione il sistema di raffreddamento quando si prepara la vasca nuova nel caso di significative aggiunte di acido) i catodi in alluminio possono venire corrosi in brevissimo tempo e troncarsi all'altezza della zona di immersione nel liquido. A tale proposito è regola generale quella di preparare la nuova vasca di ossidazione versando per ultimo l'acido nell'acqua e mai viceversa. La reazione fra acido solforico ed acqua sviluppa moltissimo calore quindi bisogna far sì che l'acido venga diluito subito nella maggiore quantità di acqua possibile per smaltire l'effetto termico. E' inoltre consigliabile mantenere in funzione il sistema di raffreddamento della vasca onde mantenere la temperatura sempre al di sotto dei 25°C.

Classi di Spessore dell'Ossido anodico

Lo spessore dell'ossido di alluminio viene espresso in micron (simbolo μm) cioè in millesimi di millimetro. La Normativa Europea (norma EN 12373-1) prevede attualmente 5 classi di spessore:

<i>Classe</i>	<i>Spessore medio minimo</i> μm	<i>Spessore locale minimo</i> μm
5	5	4
10	10	8
15	15	12
20	20	16
25	25	20

Lo spessore medio, se non diversamente concordato, deve essere determinato su ogni pezzo sottoposto a prova misurando lo spessore locale in non meno di cinque punti di misurazione sparsi sulla superficie significativa del componente. Ad ogni punto di misurazione, devono essere effettuate da tre a cinque letture, per determinare il valore medio dello spessore locale.

Per la maggior parte delle applicazioni dell'alluminio anodizzato, lo spessore dello strato è di grande importanza perché è un fattore chiave che controlla il comportamento.

Nelle applicazioni architettoniche esterne vengono generalmente utilizzati gli spessori della classe 15 e classe 20. Nei Regno Unito, ed in alcuni altri Paesi del nord Europa, vengono specificati spessori della classe 25, specialmente dove l'inquinamento industriale è alto oppure in ambienti industriali-marini.

Per applicazioni architettoniche interne e per molte applicazioni generali dell'alluminio anodizzato, generalmente sono specificati gli spessori di classe 15, classe 10 e classe 5. Nelle applicazioni speciali come i riflettori di calore o di luce, possono essere richiesti spessori minori di 5 μm . Questi spessori dovrebbero essere oggetto di accordo speciale tra acquirente e anodizzatore.

La scelta dello spessore va concordata con l'utilizzatore e dipende dal grado di aggressività dell'ambiente nel quale il materiale andrà collocato.

Parametri di processo

La qualità e le proprietà dell'ossido anodico dipendono grandemente dalle variabili che possono influenzarne le caratteristiche e cioè:

- 1) Concentrazione dell'acido solforico
- 2) Densità di corrente
- 3) Durata del trattamento
- 4) Temperatura del bagno
- 5) Contenuto in alluminio disciolto nella vasca
- 6) Agitazione del bagno
- 7) Aggiunta di additivi alla soluzione
- 8) Presenza di impurezze estranee

Passiamo ora ad esaminare in dettaglio questi fattori, senza dimenticare l'influenza reciproca che esiste tra i vari parametri precedenti citati.

Concentrazione dell'acido solforico

La concentrazione dell'acido solforico viene scelta generalmente tra 150 e 220 g/litro (14-20% in peso). All'interno di tale intervallo, più l'acido solforico è concentrato e maggiore è la conducibilità elettrica del bagno, con conseguente risparmio di tensione elettrica nel realizzare una determinata densità di corrente secondo la seguente legge di Ohm.

$$\text{Legge di Ohm: } I = V/R$$

Dove:

I = intensità di corrente

V = tensione applicata

R = resistenza del bagno

Diminuendo infatti la resistenza del bagno (cioè aumentandone la conducibilità) si ottiene una maggiore intensità di corrente a parità di tensione applicata. Tuttavia la scelta di una elevata concentrazione può essere controproducente perché l'acido solforico, mentre aiuta a formare l'ossido, nello stesso tempo lo aggredisce chimicamente e ne scioglie una parte. Si possono usare concentrazioni alte di acido solo aumentando la densità di corrente (per ridurre il tempo di contatto) e potendo contare su un'adeguata agitazione e raffreddamento della soluzione. Se la concentrazione è minore, diminuisce la conducibilità del bagno, ma anche il suo potere solvente nei confronti dell'ossido. Concentrazioni basse di acido e basse densità di corrente sono consigliate per materiali brillantati o lucidati meccanicamente. La scelta della concentrazione ottimale, quindi, va fatta tenendo presenti questi fattori, in collegamento con le altre caratteristiche dell'impianto (raffreddamento, ecc.)

Densità di corrente

La corrente che passa nel pezzo da anodizzare per unità di superficie varia generalmente da 1,4 a 1,8 Amp/dm². La scelta della densità di corrente da impiegare dipende da alcuni fattori:

- potenza del raddrizzatore in relazione alla quantità di materiale agganciato
- capacità di raffreddamento del bagno

Una elevata densità di corrente porta ad un maggiore sviluppo di calore nel bagno. Se il raffreddamento e l'agitazione del bagno non sono idonei si possono verificare "bruciature" sul materiale con disgregazione dell'ossido che diventa friabile e lattescente.

Lavorando a tensione costante, la densità di corrente varia sensibilmente al variare della temperatura del bagno. Per questa ragione, negli impianti moderni, si lavora a densità di corrente costante. Secondo la legge di Faraday, lo strato di ossido formato è funzione solo della quantità di corrente totale passata (Ampere x tempo). Conoscendo la superficie della carica e potendo disporre di un raddrizzatore di ultima generazione, si può definire lo spessore da produrre fermando la macchina al raggiungimento di un determinato numero di Ampere-ora.

Per leghe della serie 6xxx, ed operando in condizioni normali di concentrazione e temperatura, si ha la seguente relazione sperimentale

1 Ampere-ora / dm² produce 18 micron di strato d'ossido.

Durata del trattamento

Lo spessore di ossido cresce progressivamente nel corso della anodizzazione per un certo periodo di tempo (circa 1 ora in funzione anche del tipo di lega). Oltre tale tempo lo spessore rimane pressoché costante perché l'ulteriore ossido che si forma viene completamente distrutto dal potere solvente dell'acido. La formula empirica che permette di calcolare a priori lo spessore di ossido è la seguente:

$$s = k \times d \times t$$

dove :

s = spessore dell'ossido in micron

d = densità di corrente in A/dm

t = tempo in minuti

k = fattore di proporzionalità

Per la maggior parte delle leghe idonee per ossidazione anodica, quali le serie 6xxx, 1xxx e 5xxx, si è potuto ricavare sperimentalmente un valore di $k = 0.3$, per cui la formula diventa

$$s = 0,3 \times d \times t$$

Dalla formula si possono ricavare i tempi necessari per ottenere i vari spessori di ossido, supponendo di lavorare ad una densità di corrente di $1,5 \text{ A/dm}^2$

$$t = \frac{s}{0,3 \times 1,5} = \frac{s}{0,45}$$

Saranno, quindi, necessari:

Minuti	Spessore micron
11	05
25	11
35	16
45	20
55	25

Come detto sopra, un modo ancora più preciso di ottenere lo spessore desiderato è quello di operare in Ampere - ora invece che a tempo.

Dalla formula generale sopra indicata per semplice sostituzione si ricava:

$$s(\text{micron}) = 0,3 \times (A / \text{dm}^2) \times 60 \text{ min}$$

Se indichiamo con Ah (Ampere – ora) gli ampere che passano in 60 min (= 1 ora) si ha:

$$s = 0,3 \times 60 \times (Ah / \text{dm}^2) \quad \text{ovvero} \quad s = 18 (Ah / \text{dm}^2)$$

si ricava che 1 Ah/dm^2 produce uno spessore di 18 micron.

In questo modo, se l'alimentatore di corrente è dotato di un PLC, conoscendo la superficie "elettrolitica" immersa è possibile ottenere con buona precisione lo spessore desiderato.

Nota: Occorre fare attenzione nel calcolo della superficie immersa perché in presenza di sezioni tubolari, le parti terminali dei pezzi "sentono" la corrente e, quindi, sono anodizzate. Nel caso di profilati tubolari, quindi, una regola empirica prudentiale è quella di ottenere la superficie totale maggiorando del 20-30% la superficie esterna. Non bisogna neanche dimenticare che il valore che si ottiene è un valore MEDIO che potrebbe differire, anche significativamente, dai valori singoli a seconda di come sono agganciati i profilati e della loro relativa schermatura.

Temperatura del bagno

L'anodizzazione è una reazione fortemente esotermica, cioè sviluppa una notevole quantità di calore

valutabile orientativamente con la seguente formula:

$$Q = 0,95 \times A \times V = \text{Kcalorie / ora}$$

dove:

- A = corrente che passa in Ampère
- V = tensione in Volt
- Q = quantità di calore sviluppato

Oltre al calore per effetto Joule si deve tener conto del calore di formazione dell'ossido (pari a circa il 10% del precedente).

Tutto questo calore deve venire asportato mediante un idoneo sistema di raffreddamento, dato che il bagno deve lavorare ad una temperatura di $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Il raffreddamento del bagno si può realizzare in vari modi:

- Facendo circolare acqua fredda in apposite serpentine poste sui lati interni della vasca
- Facendo circolare l'acido attraverso uno scambiatore di calore collegato ad un gruppo frigorifero raffreddato ad aria o ad acqua

La seconda soluzione è la più indicata ed è quella che maggiormente viene utilizzata negli impianti più moderni.

Una temperatura troppo elevata nel bagno di ossidazione provoca i seguenti inconvenienti:

- Ossido a pori troppo grandi e di più difficile fissaggio la cui qualità risulterà scadente e non passerà un test critico come quello di Clark
- Pericolo di "bruciature" sul materiale
- Aumento del potere solvente sull'ossido da parte dell'acido (diminuzione del rendimento)

Una temperatura troppo bassa all'inizio del turno lavorativo generalmente non deve preoccupare perché basta anodizzare una prima carica di materiale perché la temperatura raggiunga quella di esercizio. Ovviamente è consigliabile che le prime cariche siano di color naturale per evitare che uno strato di ossido prodotto a temperatura troppo bassa crei difficoltà di colorazione o sfumature più verdastre in elettrocolore a Sali di stagno.

Contenuto in Alluminio disciolto nella vasca

Abbiamo visto che l'acido solforico scioglie parte dell'ossido di alluminio mentre questo si forma. Quando il contenuto in alluminio disciolto nella vasca raggiunge i 20 g/litro occorre rigenerare il bagno. Generalmente non lo si scarta completamente ma solamente per circa i 4/5 del volume. Questo perché un bagno di anodizzazione lavora meglio se contiene 3-4 g/l di alluminio disciolto rispetto ad un bagno completamente esente da alluminio. In alcuni impianti viene impiegato con successo il sistema di rigenerazione del bagno attraverso resine a scambio ionico per mantenere costantemente basso il contenuto in alluminio disciolto. Con questo sistema che elimina l'alluminio dalla soluzione trattata rimandando in vasca l'acido solforico prima fermato e poi "eluito" al passaggio di semplice acqua di rete, è possibile mantenere la concentrazione dell'alluminio in un intervallo ottimale di 10÷12 g/l. Tali impianti essendo dotati anche di un filtro sabbia / carbone a monte della colonna a resine provvedono ad eliminare olio, sporco e materiali in sospensione nel bagno.

Agitazione del bagno

Il bagno di anodizzazione va continuamente tenuto sotto agitazione insufflando uniformemente aria

lungo tutto il fondo della vasca. L'agitazione con aria ha i seguenti scopi:

- Omogeneizzare la soluzione di acido solforico che, per diversa densità, tende a stratificarsi sul fondo
- Asportare il calore che si sviluppa sul materiale sottoposto ad anodizzazione
- Uniformare la temperatura in ogni punto della vasca.

Interruzioni anche temporanee dell'agitazione con aria porterebbero gravi danni sulla qualità del prodotto in quanto le conseguenti differenze di temperatura nelle diverse zone della vasca provocherebbero:

- Diverso potere solvente sull'ossido
- Diversi spessori di ossido
- Possibili bruciature o zone di ossido riattaccato

Aggiunta di additivi all'acido solforico

Il più comune è l'acido ossalico. Questo acido organico, aggiunto all'acido solforico ad una concentrazione di 10 - 20 g/litro (sotto i 10 g/l è praticamente inefficace e sopra i 20 g/l il suo uso diventa costoso perché si consuma sotto corrente), porta i seguenti vantaggi:

1. Riduce il potere solvente dell'acido solforico nei confronti dell'ossido
2. Permette di lavorare a temperature più alte (fino a 24°C) senza incorrere in "bruciature" del materiale
3. Consente l'adozione di densità di corrente maggiori
4. Forma un ossido più duro

Gli aspetti negativi dell'aggiunta di acido ossalico sono:

5. Tonalità dell'ossido leggermente giallognola anodizzando alcuni tipi di leghe
6. Elevati consumi (circa 60 g di acido per ogni m² di materiale anodizzato) e conseguenti costi

L'aggiunta di acido ossalico all'acido solforico viene generalmente adottata in quegli impianti nei quali si ha difficoltà a mantenere la temperatura al di sotto dei 21°C e diventa praticamente indispensabile per produrre classe 25 micron. Altri additivi non hanno un impiego quantitativamente significativo.

Presenza di impurezze estranee

Una presenza di cloruri superiore a 1g/l provoca una estesa puntinatura sul materiale. Oli e grassi possono depositarsi sul materiale e inibire la ossidazione in certe zone, provocando macchie. Sostanze solide in sospensione possono dar luogo a striature.

Onde evitare la presenza di oli e grassi provenienti dai compressori d'aria, è ormai generalizzato l'utilizzo di soffiatori d'aria ad aspi rotanti, esenti da parti lubrificante, per l'agitazione dei bagni. Tali apparecchi presentano anche il vantaggio di non riscaldare l'aria (e quindi il bagno di ossidazione) dato che non effettuano una compressione ma una semplice insufflazione. Nei bagni di ossidazione sono presenti solitamente degli schiumogeni (tensioattivi solitamente non ionici) che formano uno strato di schiuma col compito di impedire all'acido solforico di passare nell'atmosfera trasportato dall'idrogeno gassoso che si forma in prossimità dei catodi. Hanno anche la capacità di sequestrare eventuali oli e grassi accidentalmente entrati in soluzione, favorendone la eliminazione per schiumatura. Si consiglia tale procedimento ogni qualvolta il tappeto di schiuma sulla vasca in funzione presenta chiazze scure.

I limiti massimi permessi per alcuni dei più comuni contaminanti presenti sono:

Ferro	25 mg/l
Piombo	10 mg/l

Rame	10 mg/l
Cloruri	50 mg/l
Nitrati e nitriti	20 mg/l

Controlli chimici della vasca di anodizzazione

Vengono eseguite le seguenti determinazioni (analisi):

- Acido solforico libero
- Alluminio disciolto
- Acido ossalico (solamente se impiegato)

Di seguito illustriamo i 2 metodi più usati e cioè:

1. Metodo tradizionale
2. Metodo potenziometrico

Metodo tradizionale

Determinazione dell'Acido solforico libero

Reagenti

- Fluoruro di potassio (KF) per analisi, solido
- Soluzione alcoolica 1% di fenolftaleina, come indicatore
- Soluzione di sodio idrossido (NaOH) 1N.

Procedimento

Mettere 5 ml di soluzione del bagno in un bicchiere da 250 ml. Diluire con circa 100 ml di acqua distillata, aggiungere circa 2 g (1 cucchiaino) di fluoruro di potassio (KF-2H-O). Aggiungere 1 ml di soluzione di indicatore. Titolare con NaOH 1N fino a viraggio dal giallo al blu, indicando con A i ml usati.

Calcoli

$$A \times 9,8 = g / litro \text{ di acido solforico libero}$$

Determinazione dell'Alluminio

Reagenti

- NaOH, 1N
- Indicatore Fenolftaleina (soluzione idroalcolica all'1%)

Procedimento

Mettere 5 ml di soluzione del bagno in un bicchiere con circa 100 ml di acqua distillata. Aggiungere circa 2-3 gocce di Indicatore. Titolare sotto agitazione meccanica con NaOH 1N fino a colorazione rosa persistente. Indicare con B i ml di NaOH usati.

Calcoli

$$(B - A) \times 1,8 = g / l \text{ di Al disciolto}$$

Quando la concentrazione dell'alluminio raggiunge 20 g/l il bagno va cambiato, tutto o in parte

Determinazione dell'acido ossalico

Reagenti

- Soluzione di acido fosforico concentrato (H_3PO_4 con $d = 1,70$)
- Soluzione di acido solforico diluito 1:1
- Soluzione di permanganato di potassio ($KMnO_4$) 0,1N

Procedimento

Prelevare con pipetta tarata 50 ml di campione del bagno, diluire a 250 ml in pallone tarato e prelevare 50 ml di questa ultima soluzione e immetterli in un bicchiere da 250 ml. Diluire con circa 100 ml di acqua distillata, aggiungere 1 ml di H₃PO₄ conc. e 20 ml di H₂SO₄ 1:1. Scaldare la soluzione fino a circa 70°C. Titolare a caldo con la soluzione di KMnO₄ 0,1 N fino alla comparsa di un leggero colore rosa persistente per circa 1 minuto. Indicare con A i ml di permanganato usati.

Calcoli

$$A \times 0,63 = g / \text{litro di acido ossalico}$$

N.B. L'acido ossalico ha formula H₂C₂O₄ - 2H₂O.

La concentrazione dell'acido ossalico, se impiegato, deve essere di circa 15 g/litro di bagno. I consumi previsti di acido ossalico sono di circa 60 g per ogni m² di materiale anodizzato.

Frequenza dei controlli

- Acido solforico libero 1 volta per turno
- Alluminio disciolto ogni due giorni
- Acido ossalico se in uso, una volta per turno

Nota: Creata una statistica sperimentale, è possibile predisporre l'aggiunta automatica dell'acido solforico (e dell'ossalico se in uso) in base agli ampere-ora erogati dal raddrizzatore. Solitamente il PLC che lo gestisce può azionare una pompa dosatrice per l'acido. Analogamente, l'aggiunta può essere fatta manualmente calcolando i metri quadri trattati per turno o giornalmente. Le aggiunte devono essere fatte per turno di lavoro, al fine di tenere la concentrazione in un intervallo molto stretto per garantire la costanza delle caratteristiche dello strato di ossido.

Metodo potenziometrico

L'acido solforico libero viene determinato con un pH-metro titolando con idrossido di sodio fino a pH = 3,6, continuando la titolazione fino a pH = 10 si ricava il contenuto in alluminio per differenza tra i due valori.

Reagente

- Soluzione di idrossido di sodio (NaOH) 1N.

Procedimento

Prelevare, con una pipetta tarata, 5 ml di soluzione del bagno di ossidazione, metterli in un beker da 400 ml e diluire con circa 200 ml di acqua distillata. Titolare con la soluzione di NaOH 1N finché il pH non raggiunge il valore di 3,6. Indicare con A i ml usati. Continuare la titolazione finché il pH non raggiunge il valore di 10. Indicare con B i ml totali di NaOH 1N usati.

Calcoli

$$A \times 9,8 = g/l \text{ di acido solforico libero.}$$

$$(B - A) \times 1,80 = g/l \text{ di alluminio disciolto}$$

Scheda n. 8

Elettrocolorazione

Col termine “Elettrocolorazione” (o colorazione elettrolitica) viene comunemente indicato un procedimento di colorazione dell’alluminio anodizzato che ha avuto una enorme diffusione negli ultimi 25 anni in Italia ed in Europa. Il trattamento consiste nel sottoporre il materiale ad una opportuna corrente elettrica alternata in una vasca contenente una soluzione di sali metallici ed additivi chimici. Sotto l’effetto della corrente le particelle metalliche si vanno a depositare sul fondo del poro dell’ossido di alluminio. Si realizza una colorazione altamente resistente alle varie prove di collaudo e a tutte le condizioni di impiego sperimentate ormai da diversi lustratori. Il tipo di colore dipende dal metallo impiegato. La tonalità (chiaro, scuro, nero) dipende dalla durata del trattamento. Sono state sperimentate in laboratorio numerosissime formulazioni in grado di fornire una gamma molto ampia di colori, ma i colori più diffusi sono quelli della gamma dei bronzi (champagne, bronzo chiaro, medio, scuro, fino al nero). Questi colori vengono realizzati con soluzioni a base di sali di cobalto, nichel, stagno. I bagni di elettrocolorazione a base di nichel sono stati i primi ad apparire sul mercato, assieme a quelli a base di cobalto. Successivamente però sono stati soppiantati (soprattutto in Italia) dagli elettrocoloratori a base di sali di stagno.

La gamma dei colori rossi è ottenibile con soluzioni contenenti sali di rame. Colorazioni oro si ottengono operando in soluzioni acide di potassio permanganato.

Dagli inizi degli anni '90 sono disponibili sul mercato anche le cosiddette colorazioni per interferenza, ottenute con un passaggio elettrolitico intermedio fra l’anodizzazione propriamente detta e la successiva elettrocolorazione, preferibilmente a sali di stagno. Tali colorazioni: grigio, blu, verde giallo, arancio e viola, sono molto interessanti ma non hanno avuto dal mercato un adeguato apprezzamento. Per questa ragione limiteremo la nostra descrizione alla elettrocolorazione a sali di stagno.

Vediamone gli elementi essenziali:

Tipi di lega di alluminio

Le normali leghe per ossidazione anodica ad uso architettonico, quali le 6xxx, le 1xxx e le 5xxx danno tonalità di colore tra loro comparabili ed abbinabili che sono funzione solo della durata del trattamento, anche se è consigliabile predisporre, se possibile, cariche fra loro omogenee (es: solo fermavetro, lamiera, ecc...).

Spessore dell’ossido

Uno dei grandi vantaggi della elettrocolorazione è costituito dal fatto che la tonalità del colore è meno influenzata dallo spessore di ossido, come invece accade nelle colorazioni per adsorbimento. Ciò è spiegabile col fatto che l’elettrocolorazione parte dal fondo del poro dell’ossido e quindi non è influenzata dalla profondità dello stesso, purché sia sufficiente a contenere la quantità di metallo che si deve depositare. Anche i colori più scuri, compreso il nero, sono ottenibili con uno spessore minimo di ossido anodico intorno ai 10 micron (mentre per il nero organico occorrono almeno 20 micron di ossido). Eventuali differenze di spessore in diverse zone della “bagnata” non provocano diversità di colore se queste sono dell’ordine di qualche micron.

La vasca

E' di ferro rivestita interamente in materiale antiacido (PVC). Sulle pareti laterali vengono posti gli elettrodi che possono essere di vari materiali: grafite, metallo uguale a quello in soluzione, acciaio inox. Anche la forma può essere diversa: a tondi, a strisce lisce o sagomate. Per quanto riguarda la superficie degli elettrodi, è sufficiente che questa raggiunga il 75% di quella delle pareti laterali della vasca. Per aumentare la produttività del trattamento si è diffusa l'adozione di un contro-elettrodo centrale alla vasca, che permette di caricare una quantità maggiore di materiale. In questo modo è possibile caricare il profili anche su 4 file (due per ogni serie di pendini, sulle due parti dell'H porta pezzi.) La carica è così ripartita nelle due semi-celle in cui è divisa la vasca di elettrocolore

Apparecchiatura elettrica

Viene solitamente impiegato un trasformatore di corrente da 20 volt e amperaggio di circa il 60% di quello della vasca di anodizzazione. La elettrocolorazione si effettua con una tensione di 16-18 volt e una densità di corrente, a regime, di 0,3-0,5 Ampere/dm².

L'andamento della corrente assume un valore crescente e massimo entro il primo minuto di trattamento, per poi scendere e stabilizzarsi al valore di regime.

I trasformatori tradizionali per elettrocolore hanno una salita programmata della tensione e vari temporizzatori per prefissare la durata del trattamento. Apparecchiature elettriche apparse recentemente sul mercato adottano programmi tensione - corrente più sofisticati (variazione dell'ampiezza dell'onda, uso di corrente continua + alternata).

Tali macchine, pur nella maggiore complessità dell'impostazione di programmi di lavoro, permettono di colorare una maggiore quantità di materiale, anche affacciato, senza problemi di schermature e con buoni risultati come uniformità di colore. Con le macchine moderne, il programma di colorazione si compone di due fasi distinte, eseguite in sequenze, costituite da una fase in corrente continua (di circa 1-2 minuti inclusa la rampa con una tensione di 14.18 volt) ed una di corrente alternata (o variamente modulata in frequenza con una porzione positiva ed una negativa. La parte negativa di questa fase è quella responsabile della deposizione dello stagno all'interno dei pori dell'ossido e, quindi della conseguente colorazione.

Agganciatura

Il materiale va saldamente ancorato ai sostegni porta-pezzi. Se dopo l'ossidazione il contatto si sposta su un punto ossidato (non conduttore), nella fase di elettrocolorazione quel pezzo rischia di rimanere di colore più chiaro o addirittura di non colorarsi affatto. Nella elettrocolorazione non possono venire utilizzati sostegni o ganci in titanio. Questo metallo infatti, non ossidandosi, fa da ladro di corrente durante la colorazione provocando aloni più chiari in prossimità dei punti di contatto con l'alluminio.

Composizione chimica del bagno

Il bagno di elettrocolorazione allo stagno è generalmente costituito da una soluzione di solfato stannoso (SnSO₄) in acido solforico e altri additivi.

La concentrazione in solfato di stagno va dai 14 ai 18 g/l. La concentrazione in acido solforico può variare dai 15 ai 25 g/l.

Gli additivi hanno diverse funzioni:

- stabilizzare il bagno mantenendo lo stagno bivalente e regolarne la deposizione all'interno

dell'ossido

- complessare l'alluminio disciolto presente in soluzione, rendere inerti gli altri metalli (Fe, Ca, Mg) provenienti dall'acqua impiegata per l'allestimento del bagno e per i reintegri della soluzione.
- Nelle formulazioni più moderne sono previsti anche agenti bagnanti e coadiuvanti della flocculazione per facilitare la filtrazione di possibili torbidità causate dalla precipitazione di idrossidi complessi di stagno e di altri ioni

I prodotti chimici impiegati per i suddetti scopi sono numerosi e di varia natura anche se attualmente si preferiscono prodotti esenti da fenoli o aril-derivati che solitamente sono tossici ed inquinanti. Ogni produttore ha una sua formulazione proprietaria, ma gli additivi presenti sul mercato hanno funzioni e costi simili. Il nostro consiglio è di scegliere tra quelli che evitano l'intorbidimento dal bagno (solitamente perché includono coadiuvanti per la flocculazione della torbidità facilitandone la filtrazione). Una soluzione ben mantenuta non richiede ricambio.

La scelta degli additivi può influenzare la tonalità del colore. Migliora, però, la sua penetrazione anche in parti geometricamente complesse e la durata del bagno intesa come costanza di risultati tra una correzione e l'altra in seguito ai controlli chimici. L'analisi del bagno consiste nel determinare il contenuto in stagno solfato ed acido solforico libero. Per la determinazione degli additivi occorrono apparecchiature sofisticate disponibili solamente presso laboratori d'analisi specializzati. Un problema che presentano tutti i bagni di elettrocolorazione a base di sali di stagno è la tendenza ad intorbidirsi per la formazione di idrossidi complessi che in modo più o meno rapido porta alla formazione di sali di Sn (IV) insolubili. A tale scopo è assolutamente controindicato sottoporre il bagno ad agitazione con aria, che favorirebbe l'ossidazione dello stagno (II) e la precipitazione di composti di Sn (IV).

E' consigliabile mantenere una costante filtrazione del bagno con una idonea pompa filtro antiacida onde eliminarne i composti insolubili in sospensione o giacenti allo stato fangoso sul fondo della vasca. Una eccessiva torbidità del bagno può influenzare sulla uniformità e sulla penetrazione del colore.

Stabilità della soluzione

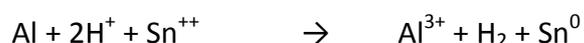
Se la soluzione è mantenuta limpida per filtrazione, può essere usata per anni senza particolari problemi.

Occorre fare molta attenzione agli inquinamenti soprattutto se l'impianto è situato in zone di mare. I cloruri sono tra i peggiori inquinanti della soluzione di elettrocolore in quanto "catalizzano" la precipitazione dello stagno ed il sodio che ostacola la colorazione. L'inquinamento da cloruri è irreversibile e porta alla eliminazione della soluzione.

Se si è in vicinanza del mare occorre che la soluzione di elettrocolore sia preparata con acqua demineralizzata e che anche il lavaggio precedente sia fatto ed alimentato con acqua demineralizzata.

Esiste un modo semplice ed intuitivo per vedere se la vasca è inquinata da cloruri.

Mettere una porzione di bagno in un bicchiere ed immergervi un pezzo di alluminio grezzo sgrassato con alcool. In presenza di cloruri, nell'arco di qualche ora, il pezzo si ricoprirà di stagno metallico per la seguente reazione evidenziata anche dallo sviluppo di idrogeno gas.



Con valori di cloruri superiori a 150 ppm la stabilità e funzionalità della vasca sono compromesse. In zone marine, legata alla presenza dei cloruri, c'è anche quella dello ione sodio. Lo ione Na^+ è piccolo e mobile per cui sotto corrente durante la fase negativa diventa antagonista allo ione Sn^{++} ostacolandone

l'entrata e la precipitazione nel fondo dei pori. La conseguenza è una colorazione difficoltosa e con scarsa penetrazione in zone mascherate.

Altri inquinanti pericolosi per la stabilità sono i nitrati, che oltre i 100 ppm alterano la colorazione probabilmente perché attaccano le superfici. Tale inquinamento può essere solo conseguente a errore umano.

Tempi di colorazione

La tonalità del colore (chiaro, medio, scuro, nero) dipende essenzialmente dalla durata del trattamento. Diamo dei tempi orientativi:

champagne:	45	sec
bronzo chiaro:	1	min
bronzo medio:	3	min
bronzo scuro:	4-6	min
nero:	8-12	min

Nota: Gli alimentatori in grado di fornire forme di corrente complesse in cui può prevalere la porzione di corrente negativa, sono in grado di accelerare significativamente la velocità di colorazione.

I tempi di colorazione dipendono entro certi limiti dalla quantità di materiale immerso nella vasca, a parità di tutte le altre condizioni. Per fare un esempio estremo, se noi mettiamo a colorare una sola barra di alluminio otterremo il colore nero in 5 minuti.

Se mettiamo a colorare una carica di 30 barre otterremo il colore nero in 15 minuti.

E' quindi consigliabile predisporre delle "bagnate" di superficie (e amperaggio) equivalenti per non dovere intervenire sui tempi di colorazione. Nel caso che il colore ottenuto risulti troppo chiaro si può inscurire con un ulteriore periodo di colorazione. Se il colore è leggermente troppo scuro si può schiarire lasciando il materiale qualche tempo (da 30 secondi a 1 minuto) nel bagno, senza sottoporlo a corrente elettrica.

Temperatura

Il bagno di elettrocolorazione funziona bene per temperature dai 15 ai 25 °C. E' tuttavia consigliabile lavorare nell'intorno dei 20°C perché grosse escursioni termiche provocano variazioni nella conducibilità della soluzione e quindi nei tempi di colorazione.

Essendo la corrente utilizzata estremamente bassa, l'effetto termico è generalmente irrilevante e la temperatura non varia apprezzabilmente nel corso della lavorazione.

Se nel periodo invernale la temperatura del bagno scende al di sotto dei 12-15 °C è necessario provvedere a portarla a valori ottimali con un opportuno riscaldamento. Una volta raggiunta la temperatura di esercizio, la soluzione, lavorando, mantiene questa temperatura pressoché costante nel tempo.

Controllo del colore

Con gli alimentatori di corrente moderni gestiti da PLC, la colorazione e la riproducibilità del colore è molto semplice se vengono tenuti sotto controllo i parametri chimici (concentrazioni) e fisici (temperatura e tensione) e se si cerca di preparare cariche omogenee per tipo di profilo e dimensione

o si predispongono 2 o 3 programmi diversi per la stessa tonalità in funzione della dimensione della carica stessa. Il metodo migliore per identificare un colore è quello di definirlo mediante una forcella di massimo e minimo entro la quale il colore deve stare.

Si consiglia di cambiare spesso il pezzo di profilo / lamiera con cui si controlla il colore perché con l'uso la tonalità può alterarsi. Esistono sul mercato strumenti anche di semplice uso ed affidabilità, soprattutto se il parametro da controllare è la intensità del colore intesa come chiaro - scuro e non la tonalità. Molto più complessa è la determinazione della tonalità come nel caso dei colori per interferenza. I limiti della diffusione di tali strumenti sono il costo e la loro delicatezza se usati massivamente a bordo vasca.

Controlli chimici

Determinazione dello stagno solfato

Reagenti

- Acido cloridrico (HCl) concentrato (37%) puro per analisi
- Soluzione di iodio 0,1 N
- Salda d'amido come indicatore

Procedimento

Mettere circa 100 ml di acqua distillata in un bicchiere da 400 ml. Aggiungere con una pipetta tarata 10 ml di soluzione del bagno, 5 ml di HCl concentrato e 2 ml di salda d'amido. Titolare con la soluzione di iodio 0,1N finché la soluzione non diventa di colore blu-nero. Indicare con A i ml usati.

Calcoli

$$A \times 1,0739 = g / l \text{ di stagno solfato (oso)}$$

Il valore consigliato va da 14 a 18 g/l, mantenuto in un intervallo ristretto con aggiunte giornaliere una volta definito il valore ottimale per il tipo di impianto e produzione..

Determinazione dell'acido solforico

Versare 50 ml di acqua distillata in un beker da 400 ml. Aggiungere, con una pipetta tarata, 50 ml di soluzione del bagno. Immergere nella soluzione l'elettrodo del pH-metro precedentemente tarato con una soluzione tampone a pH=3 o pH=4.

Titolare, sotto agitazione, con sodio idrato (NaOH 1N) finché il pH raggiunge il valore uguale a 2,1.

Indicare con A i ml di NaOH usati.

Calcoli

$$A \times 0,98 = g / l \text{ di acido solforico}$$

Il valore consigliato è di 15-25 g/litro, mantenuto in un intervallo ristretto con aggiunte giornaliere una volta definito il valore ottimale per il tipo di impianto e produzione.

Determinazione dell'additivo.

Sebbene ogni fornitore abbia una propria formulazione, è possibile indicare un metodo d'analisi che permetta di apprezzare la quantità di additivo presente.

Metodo 1

Il presente metodo consente la determinazione di additivi a base di composti chimici che contengano, variamente sostituiti, anelli benzenici, ma non può essere applicato per determinare composti inorganici (acido solfamminico) o acidi organici (ad es. acido tartarico, acido citrico, ecc.).

Ovviamente per un corretto calcolo della concentrazione conviene effettuare una titolazione “in bianco” dell’additivo utilizzato al fine di ottenere il fattore di moltiplicazione più preciso per il prodotto usato.

Reagenti

- acido cloridrico concentrato (37%)
- iodio, soluzione 0,1N
- potassio bromuro
- potassio bromato, soluzione 0,1N
- potassio ioduro
- sodio tiosolfato, soluzione 0.1N
- salda d’amido, come indicatore

Procedimento

In un bicchiere da 300 ml mettere circa 100 ml di acqua distillata, 20 ml di acido cloridrico al 37%, 10 ml della soluzione da analizzare, 2 spatolate (3 g) di potassio bromuro e 40 ml di soluzione di potassio bromato. La soluzione acquista una colorazione gialla (se così non fosse, aumentare la quantità di potassio bromato). Lasciare al buio per circa 10 min.

Aggiungere una spatolata (1,5 g) di potassio ioduro e 1 ml di salda d’amido. Titolare con la soluzione di sodio tiosolfato 0,1N (di cui deve essere stato fatto di recente il fattore, perché poco stabile) fino a scomparsa della colorazione bluastra.

Ricordando, dalla titolazione precedente, che A corrispondeva ai ml di soluzione di iodio 0,1N usati nella determinazione dello stagno solfato, indichiamo con B i ml di soluzione di tiosolfato usati.

Calcoli

$$(40 - B - A) \times FM = \text{g/l di additivo}$$

Dove il fattore moltiplicativo FM è ricavato analizzando una soluzione a concentrazione nota in stagno acido ed additivo col metodo sopra indicato. Il calcolo è il seguente:

$$FM = (\text{g/l di additivo pesati}) / (40 - B' - A')$$

dove:

A' = ml di soluzione di iodio 0,1N usati nella determinazione dello stagno solfato, e

B' = ml di soluzione di tiosolfato usati nella titolazione dell’additivo nella soluzione a titolo noto

Metodo 2

Prelevare 1 ml di soluzione del bagno in esame e portarlo a 100 ml con acqua distillata in pallone tarato. Facendo uso di uno spettrofotometro UV, effettuare una scansione da 320 a 210 nm in modo da



determinare eventuali massimi di assorbimento, prendendo nota della corretta lunghezza d'onda degli stessi.

Preparare una soluzione madre con le quantità di acido solforico e stagno solfato solitamente presenti nella soluzione di elettrocolore e, variando opportunamente l'additivo (ad es. 5-10-15-20-30-40 g/l), preparare le soluzioni standard mediante le quali sarà fatta la curva di taratura per l'additivo in esame effettuando le letture dell'assorbanza ad una lunghezza d'onda nell'intorno dei massimi di assorbimento sopra evidenziato. Qualora la scansione precedente avesse messo in evidenza più massimi, conviene effettuare le letture anche nelle vicinanze degli altri massimi.

Ponendo in grafico, per ogni singola lunghezza d'onda e alla stessa diluizione, sulla soluzione del bagno di elettrocolore e portando il valore di assorbanza letto sulla curva di taratura prima ottenuta, si ottiene la concentrazione dell'additivo in esame, indicare con B la concentrazione in g/l così determinata.

Frequenza dei controlli

Tutti i giorni lavorativi.

Scheda n. 9

Colorazione per Assorbimento

Sono colorazioni che si realizzano per semplice immersione dell'alluminio anodizzato in opportune soluzioni coloranti, senza corrente elettrica.

A seconda del tipo di sostanza che genera il colore vengono suddivise in:

- 1) Colorazioni organiche
- 2) Colorazioni inorganiche

Colorazioni organiche

Si impiegano per questo trattamento dei coloranti organici, solubili in acqua, aventi elevata solidità alla luce (oltre la scala 8 di riferimento). Queste sostanze chimiche entrano nei pori dell'ossido di alluminio (non fissato) e formano dei veri e propri legami chimici di vario tipo:

- sostituendo con anioni gli ossidrili presenti nello strato di ossido ;
- formando legami covalenti
- venendo adsorbiti da forze elettrostatiche (tipo Van Der Waals)

La bontà del risultato ottenibile con questo trattamento dipende da diversi parametri:

- a) spessore dell'ossido
- b) solidità alla luce del colorante impiegato
- c) condizioni operative: (concentrazione, pH, tempo, temperatura)

Spessore dell'ossido

Per eseguire queste colorazioni, soprattutto nelle tonalità più scure, sono necessari spessori di ossido elevati, solitamente non inferiori ai 20 micron.

Ciò è dovuto anche al fatto che la sostanza colorante, penetrando dall'esterno nel poro di ossido, difficilmente riesce a riempirlo completamente, dovendosi sostituire alla soluzione acquosa che già lo impregna.

Solidità alla luce del colorante

Non sono molto numerosi i coloranti organici idonei per l'alluminio per uso architettonico e decorativo in esterni. Il più conosciuto e sperimentato è certamente il nero MLW della Sandoz. Alcuni altri coloranti apparsi negli ultimi anni sul mercato (serie Sanodal) offrono anch'essi ottime garanzie in quanto a solidità alla luce e resistenza agli agenti atmosferici.

Per l'alluminio per impieghi all'esterno è richiesta una solidità alla luce superiore a 8.

Condizioni operative: (concentrazione, pH, tempo, temperatura)

Concentrazione

Può variare, a seconda del colorante, da 1 a 20 g/litro. È importante mantenere la concentrazione nell'intorno del valore ottimale consigliato dalla casa produttrice. Il controllo della concentrazione si fa per via colorimetrica confrontando, in un cilindro graduato da 500 ml, 100 ml di bagno con 100 ml di soluzione campione a concentrazione ottimale nota. Se quest'ultima risulta più intensa come colore, la si diluisce con acqua distillata fino a renderla uguale all'altra. Dalla variazione in volume (acqua

aggiunta) si risale alla quantità di colorante da aggiungere. Ad esempio, se si è dovuto raddoppiare con acqua il volume della soluzione standard per renderla dello stesso colore di quella del bagno, vuol dire che la concentrazione di colorante nel bagno è la metà di quella ottimale e quindi va corretto in tal senso.

pH

E' importantissimo perché influenza sia la quantità di colorante adsorbito che la sua solidità. Molti coloranti organici hanno un ristretto intervallo di pH nel quale operano perfettamente. Al di fuori di questo intervallo la loro azione decade rapidamente fino a non colorare affatto o a dare un colore con una solidità alla luce insufficiente.

N.B. La correzione del pH si effettua prelevando 1 litro di bagno, raffreddandolo a temperatura ambiente e immergendovi l'elettrodo del pH-metro precedentemente tarato con una soluzione tampone a pH=4. Il pH viene quindi innalzato o abbassato fino al valore ottimale aggiungendo rispettivamente una soluzione di ammoniaca o di acido acetico. Moltiplicando il volume di acido o di base per il volume in litri della vasca si calcola la quantità di reagente necessaria per la correzione totale del bagno.

Tempo

Se è troppo breve si ha un adsorbimento insufficiente (solo superficiale) con conseguenze sulla solidità alla luce. Se si protrae eccessivamente la colorazione non si hanno solitamente effetti negativi, se non una perdita di produttività.

Temperatura

Se è troppo bassa si ha un adsorbimento insufficiente con riflessi negativi sulla solidità alla luce e la tonalità del colore. Se si colora a temperatura troppo alta si può provocare un parziale fissaggio dell'ossido con chiusura ed inertizzazione dei pori e conseguente inadeguato adsorbimento del colorante. Ad esempio, per il Nero MLW si consigliano i seguenti parametri operativi:

Il colorante organico, anziché per immersione, può anche essere applicato a spruzzo. Se l'impianto è ben progettato i risultati sono altrettanto soddisfacenti.

I parametri ottimali per questo processo di colorazione sono i seguenti:

concentrazione	=	10 g/l
pH	=	4,2 + 0,2
temperatura	=	40 – 50°C

Colorazioni inorganiche

Il principio sul quale si basano è la precipitazione di composti metallici (generalmente idrossidi) all'interno dei pori di ossido di alluminio. Non offrono una gamma di tonalità di colore così ampia come i coloranti organici, però presentano generalmente una maggiore solidità alla luce ed al calore. Le colorazioni inorganiche più diffuse nel settore dell'alluminio per impieghi architettonici e decorativi per

esterni sono le seguenti:

- Oro - usando una soluzione di ferro ammonio ossalato
- Bronzo - usando un doppio passaggio, prima in una soluzione di sali cobalto e poi in potassio permanganato.

Vediamo di esaminarli separatamente.

Oro

Il bagno di colorazione è costituito da una soluzione acquosa a 15 -25 g/l di ossalato ferrico ammonico:
 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tale composto è piuttosto delicato per i seguenti motivi:

- E' fotosensibile, quindi tende a decomporsi per effetto della luce. La vasca dell'oro va quindi mantenuta coperta quando non viene utilizzata
- E' stabile fino a pH 5,5 circa
- A pH superiori si decompone precipitando idrossido di ferro e ossalati basici di ferro
- A pH inferiori a 4 riesce difficile la colorazione perchè l'eccessiva acidità ostacola la precipitazione dell'idrossido ferrico (che dà il colore oro) all'interno dei pori di ossido di alluminio
- Temperature troppo elevate (superiori a 60°C) decompongono il sale e danneggiano la soluzione
- La presenza di ioni calcio nell'acqua (elevata durezza) fa precipitare l'ossalato di calcio con intorbidimento della soluzione. Anche una elevata concentrazione in ioni fosfato presenti nell'acqua provoca inconvenienti nella colorazione, favorendo la decomposizione del bagno.

Tenendo presenti le osservazioni sopra esposte, le migliori condizioni per praticare la colorazione oro al ferro ammonio ossalato sono le seguenti:

- 1) Vasca in ferro rivestita internamente in PVC
- 2) Soluzione preparata con acqua demineralizzata
- 3) Concentrazione: 15 - 25 g/litro
- 4) pH: 4,5 - 5
- 5) Temperatura: 35 – 45 °C
- 6) Tempi: da 1 a 10' a seconda della tonalità del colore oro desiderato.

Per eventuali aggiustamenti del valore del pH del bagno si effettua la correzione su 1 litro di soluzione usando acido ossalico o ammoniaca diluita rispettivamente per abbassare o innalzare il pH. Dalla quantità di correttivo usata per 1 litro si risale alla quantità totale da aggiungere moltiplicando per il volume in litri della vasca. La colorazione oro all'ossalato di ferro e ammonio, se bene eseguita, è pressoché inalterabile al sole ed agli agenti atmosferici.

La stabilità e la durata della soluzione dipende da molti fattori:

- Qualità del prodotto chimico utilizzato. Produrre ferro ammonio ossalato è facile, produrlo bene, molto meno. Preferire un prodotto a cristallo grosso (eventualmente macinato) ad uno a cristallo fine separato per centrifugazione
- Esiste sul mercato un prodotto commerciale che contiene nella sua formulazione anche altri ossalati doppi di ferro, la cui efficienza e durata nel tempo è sensibilmente migliore del semplice

ferro ammonio ossalato

- Tenere coperta la vasca quando non in uso
- Tenere sotto controllo il pH anche quando non in uso
- Non eccedere nel riscaldamento

Controlli chimici

Determinazione del contenuto in ossalato ferrico ammonico

Principio della determinazione:

l'acido ossalico viene ossidato con KMnO_4 e successivamente si titola il ferro con EDTA in presenza di acido solfosalicilico come indicatore.

Reagenti

- Soluzione di potassio permanganato (KMnO_4 1N)
- Acido solforico diluito 1:1 (H_2SO_4)
- Sodio gluconato puro, solido
- Idrossido di ammonio (NH_4OH) diluito 1:1 V/V
- Soluzione al 5% di acido solfosalicilico in acqua
- E.D.T.A. 0,1M

Procedimento

Prelevare 20 ml di bagno e metterli in un bicchiere da 400 ml. Aggiungere 10 ml di H_2SO_4 1:1 e circa 50 ml di acqua distillata.

Riscaldare la soluzione fino a 90°C e titolare a caldo gli ossalati con una soluzione di permanganato di potassio (KMnO_4 1N) fino a leggera colorazione rosa persistente per almeno 30''.

Aggiungere un cucchiaino (2 – 3 g) di sodio gluconato per complessare l'alluminio presente nel bagno.

La colorazione rosa dovuta al KMnO_4 scompare.

Raffreddare la soluzione e portare il pH a circa 2,5 con ammonio idrossido (NH_4OH 1:1).

Aggiungere 1 ml di acido solfosalicilico al 5% e titolare con E.D.T.A. 0,1 M fino a viraggio del colore da rossastro a giallastro. Indicare con A i ml di EDTA usati.

Calcoli

$$A \times 2,14 = \text{g/l di ossalato ferrico ammonico.}$$

Frequenza del controllo

2 volte alla settimana (se utilizzato)

Bronzo inorganico

Prima di eseguire questa colorazione occorre eliminare completamente l'acido solforico dai pori del materiale anodizzato. A tale scopo si immerge per qualche minuto la bagnata in una apposita vasca contenente una soluzione a 10 g/l di bicarbonato di sodio (NaHCO_3), pH 8-9, a temperatura ambiente. Successivamente si risciacqua e la si immerge in una soluzione a 5-10 g/l di acetato di cobalto, a pH 6-7, temperatura ambiente, per circa 1-2 minuti. Si risciacqua e si immerge quindi in una soluzione di permanganato di potassio a 10 g/l, pH 6-7, temperatura ambiente per circa 1-5 minuti.

La permanenza nelle soluzioni di cobalto e permanganato dipende dalla intensità del colore bronzo che si vuole ottenere. Se la tonalità di colore risulta troppo chiara si può ripetere il ciclo con le stesse

modalità facendo in modo che l'ultima immersione sia sempre fatta nel permanganato di potassio. Per realizzare una buona colorazione bronzo è necessario uno spessore di ossido di almeno 15 micron. La colorazione è generata dalla precipitazione di ossidi di cobalto e manganese all'interno dei pori dell'ossido di alluminio. La colorazione è dovuta essenzialmente alla formazione di biossido di manganese all'interno dei pori.

Questo tipo di colorazione è facile ma non semplicissima quando si vogliono fare colori medio scuri; si possono dare alcune indicazioni derivate dall'esperienza.

- Mantenere concentrazioni a valori medio alti della vasca del cobalto soprattutto se si devono ottenere tonalità medio scure
- Molti anodizzatori preferiscono utilizzare cobalto acetato ma utilizzando solfato si ottengono risultati analoghi ed il sale chimico costa meno
- Mantenendo la vasca del cobalto sotto filtrazione, la soluzione rimane limpida e molto più efficiente. La soluzione tende leggermente ad intorbidire perché è inevitabile trascinare permanganato dal relativo lavaggio dovendo ritornare una o più volte nella vasca per regolare il colore alla tinta desiderata
- Solitamente tinte medie si fanno in 2 passaggi più un eventuale ritocco
- Se si devono produrre tinte medio scure conviene tenere la vasca a 20-25 °C riscaldandola d'inverno. La temperatura rallenta significativamente la colorazione se inferiore ai 15 °C
- La dissoluzione del potassio permanganato è difficoltosa e la sua solubilità scarsa. Sciogliere sempre il prodotto a parte prima di aggiungerlo un vasca. Se buttato direttamente la maggior parte finirà sul fondo della vasca e non si scioglierà più
- Non agitare la soluzione in vasca ma tenere mossa la carica di profili
- Usare dei tempi di immersione in permanganato più lunghi di quelli in cobalto, per essere sicuri che la reazione sia completamente finita prima del successivo lavaggio. Questo aiuta ad evitare le colature
- Lavare sempre prima di passare dal cobalto al permanganato e viceversa nei passaggi successivi
- Non è necessario tornare una seconda volta nella vasca del bicarbonato
- Tenere sotto controllo il pH del permanganato perché tende ad abbassarsi
- Pulire il fondo della vasca del permanganato almeno una volta l'anno

Questo tipo di colorazione, a differenza di quella elettrolitica, è influenzata dallo spessore dell'ossido. Differenze significative in diverse zone della carica possono causare differenze nella tonalità del colore ottenuto.

Anche l'agitazione con aria delle soluzioni di cobalto e permanganato può rivelarsi controproducente perché riporta in sospensione eventuali precipitati dovuti ad inquinamenti o parziale decomposizione dei prodotti chimici.

Per quanto riguarda la resistenza di questo tipo di colorazione, pur riaffermando che essa dipende, come tutte le altre, dalla bontà della successiva operazione di fissaggio, c'è da rilevare che le tonalità medie sono solitamente più resistenti di quelle più scure.

Molte comunque delle difficoltà che si possono manifestare nella fase di colorazione sono il più delle volte riconducibili a cause che hanno origine più a monte, cioè nella vasca di anodizzazione (spessore e forma dell'ossido in relazione alle variabili che lo influenzano).

L'eventuale correzione del pH delle due soluzioni di cobalto e permanganato si esegue con acido acetico o con ammoniaca diluita, nelle modalità indicate per la vasca dell'oro.

Determinazione dell'acetato di cobalto

La sua formula chimica è $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Reagenti

- Indicatore MURESSIDE (mescolare 99 g di sodio cloruro finemente macinato con 1 g di Muresside).
- Soluzione di EDTA 0,1M
- Soluzione di idrossido di ammonio (NH_4OH conc.) con $d=0,9$

Procedimento

Introdurre con una pipetta tarata, 10 ml di bagno in un bicchiere da 400 ml. Diluire con circa 100 ml di acqua distillata. Aggiungere rapidamente, sotto agitazione, 30 ml di NH_4OH e 0,1 g circa di muresside.

Titolare lentamente con EDTA 0,1 M fino al viraggio viola porpora persistente per 5 minuti.

Indicare con A i ml di EDTA 0,1 M usati.

Calcoli

$$A \times 2,49 = \text{g/l di acetato di cobalto.}$$

La concentrazione consigliata va da 5 a 10 g/litro.

Determinazione del permanganato di potassio

La sua formula chimica è KMnO_4

Reagenti

- Soluzione di acido ossalico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1N)
- Soluzione di acido solforico diluito (H_2SO_4 1:1)

Procedimento

Prelevare, con una pipetta tarata 20 ml di soluzione di acido ossalico 0,1N e metterli in un beker da 250 ml. Diluire con circa 100 ml di acqua distillata ed aggiungere 20 ml di H_2SO_4 1:1 . Riscaldare fino a circa 70°C. Titolare a caldo con la soluzione di permanganato del bagno facendola scendere da una buretta graduata, fino a comparsa di una tenue colorazione rosa, persistente per 2-3 minuti.

Indicare con A i ml di permanganato usati.

Calcoli

$$63.22/A = \text{g/l di permanganato di potassio.}$$

La concentrazione consigliata è di 4÷6 g/l.

Controllo analitico della vasca del bicarbonato

Solitamente è sufficiente un controllo del pH, in quanto i consumi di prodotto, se non si ha un eccessivo trascinarsi di acido (dovuto a cattivo lavaggio precedente) è molto limitato, ma per una maggiore accuratezza forniamo anche il metodo d'analisi della concentrazione del sodio bicarbonato.

Reagenti e strumentazione

- acido cloridrico, soluzione 1N
- arancio di metile, soluzione 0.1%, come indicatore
- pH-metro

Procedimento

In un bicchiere da 200 ml mettere 100 ml di soluzione da analizzare e alcune gocce di arancio di metile, come indicatore. Titolare con HCl 1N fino a viraggio rosso. Indicare con A i ml impiegati. Per una più corretta determinazione è possibile fare uso di un pH-metro e terminare la titolazione a pH 6.3

Calcoli

$$A \times 0.84 = \text{g/l di sodio bicarbonato}$$

Frequenza dei due controlli

2 volte alla settimana.

Scheda n. 11

Fissaggio

E' l'operazione finale ed è sicuramente la più importante e determinante dell'intero ciclo dell'anodizzazione dell'alluminio.

Un buon fissaggio è fondamentale per la buona qualità del prodotto finito.

La resistenza (nel tempo) del materiale sottoposto ad ossidazione anodica dipende in maniera essenziale dalla efficacia di questo trattamento. Un cattivo fissaggio porta inevitabilmente ad un precoce decadimento nel tempo del materiale, con comparsa di corrosione ed alterazione di eventuali colorazioni impartite.

Teoria del fissaggio

Il fissaggio consiste in una chiusura dei pori dell'ossido anodico dovuta generalmente ad una idratazione dello stesso ad alta temperatura.

Processi di recente acquisizione realizzano la inertizzazione dell'ossido mediante reazione con particolari sostanze a temperature di poco superiori a quella ambiente.

L'idratazione dell'ossido trasforma l'allumina (Al_2O_3) in pseudo-boehmite avente formula indicativa:



Con l'idratazione si ha un aumento di volume dell'ossido che man mano chiude le sue porosità finendo col diventare solidamente sigillato. Le conseguenze principali sulle caratteristiche del materiale sottoposto a fissaggio sono le seguenti:

- Annullamento delle capacità di adsorbimento nei confronti di sostanze coloranti, oli e liquidi in genere. Il materiale diviene quindi insensibile alle impronte digitali ed alle macchie di vario genere
- Aumento della resistenza alla corrosione ed agli agenti atmosferici, quindi all'invecchiamento
- Aumento della resistenza elettrica dello strato anodico
- Riduzione della durezza e della resistenza all'abrasione

Vari tipi di fissaggio

Il trattamento di fissaggio dell'ossido di alluminio si può realizzare in diversi modi:

- 1) In acqua bollente
- 2) In vapore saturo
- 3) Con sali di nichel
- 4) A bassa temperatura

Vediamo di esaminarli singolarmente

Fissaggio in acqua bollente

Per questo trattamento si immerge il materiale anodizzato in acqua deionizzata o distillata vicina alla temperatura di ebollizione. L'aggiunta di speciali additivi detti "anti-polverino" evita, appunto la formazione della caratteristica polvere dovuta alla formazione di pseudo-boehmite fuoriuscita dai pori.

Su materiale elettrocolorato, tale polverino conferisce un aspetto vellutato che altera il colore costringendo, come accadeva negli anni '80 alla pulizia con olio di vaselina dei profili prima dell'imballaggio e successiva spedizione. Gli additivi per fissaggio sono estremamente efficaci anche se la durata della vasca è dell'ordine delle 4 settimane. La eliminazione della soluzione non presenta alcuna difficoltà essendo molto bassa la concentrazione (in principio attivo) dei tensioattivi presenti. Le condizioni operative sono le seguenti:

Vasca

In acciaio inox AISI 316 con serpentine di riscaldamento sui lati interni o sul fondo. La capacità di riscaldamento deve essere tale da portare il materiale alla temperatura di esercizio entro 10 minuti dall'immersione.

Condizioni di esercizio

Concentrazione additivo	1.3 g/l
pH	5,5 ± 6.5
Temperatura	95-100°C
Tempo di immersione	2.5-3.0 min/micron di spessore di ossido
Controllo	2 volte la settimana
Rinnovo della soluzione	Una volta al mese

Nota: Concentrazioni e pH sono indicativi e si riferiscono ad alcuni prodotti sul mercato

Analisi dell'additivo antipolverino

E' ovvio che ogni produttore ha una sua formulazione proprietaria, ma quasi sempre c'è la presenza di un tensioattivo anionico che può essere analizzato con relativa facilità.

Reagenti e strumentazione

- Hyamina 0,004 N
- Cloroformio
- indicatore misto per tensioattivi anionici

Procedimento

In un cilindro graduato da 100 ml mettere 25 ml di soluzione del bagno, 25 ml di cloroformio e 10 gocce di indicatore misto. Chiudere il cilindro con il tappo ed agitare per 10 secondi. Procedere alla titolazione con Hyamina. La titolazione è conclusa quando la soluzione assume una colorazione celeste chiaro. Indicare con A i ml di Hyamina utilizzati.

$$A \times FM = g/l \text{ prodotto anti polverino}$$

Il fattore moltiplicativo *FM*, quando non fornito dal produttore dell'additivo, può essere ricavato titolando una soluzione a concentrazione nota, appositamente preparata pesando con precisione la quantità di additivo usata.

Determinazione del pH

Strumentazione

- pHmetro

Attendere che la soluzione prelevata dalla vasca raggiunga una temperatura di massimo 65°C. Rilevare, tramite lo strumento, il pH della soluzione.

Impurezze nell'acqua

Il fissaggio in acqua deionizzata è influenzato negativamente da una serie di ioni che possono essere presenti in soluzione. I limiti ammessi per alcuni di essi sono i seguenti:

Fosfati:	PO_4^{3-}	5 mg/l
Silicati:	SiO_3^{2-}	5 mg/l
Fluoruri:	F^-	5 mg/l
Rame:	Cu^{2+}	10 mg/l
Ferro:	Fe^{3+}	10 mg/l

Mentre l'effetto negativo della presenza di metalli è solitamente di carattere estetico (macchie), gli anioni (fosfati, fluoruri, silicati) provocano una vera e propria inibizione del processo di idratazione e quindi di chiusura dell'ossido, con grave pregiudizio sulla qualità del risultato.

Al fine di evitare l'accumulo di impurezze nella vasca di fissaggio con acqua deionizzata bollente è consigliabile adottare i seguenti accorgimenti:

- Riciclo continuo dell'acqua filtrata
- Usare acqua deionizzata per i rabbocchi
- Effettuare il lavaggio precedente il fissaggio in una vasca contenente acqua deionizzata
- Evitare con cura ogni inquinamento del bagno

Fissaggio in vapore saturo

E' un metodo molto efficace. Presenta alcuni aspetti vantaggiosi ed alcuni limiti se confrontato con il fissaggio in acqua bollente.

Aspetti positivi

- Non è influenzato dal grado di purezza dell'acqua e dal pH
- L'azione idratante è più rapida, potendo lavorare a temperature superiori ai 100°C
- Minor tendenza a scolorire il materiale

Gli svantaggi sono

- Costo maggiore dell'impianto
- Necessità di lavorare con vasche chiuse che devono essere aperte solamente per l'introduzione e l'estrazione del materiale
- Possibilità di colature di acqua di condensa che possono lasciare macchie soprattutto su lamiere colorate

Condizioni di esercizio

- Temperatura: 100 – 110 °C
- Tempo: 3 minuti per ogni micron di ossido anodico.
- Pressione: 1-3 atmosfere.

Nota: Il fissaggio a vapore provoca la formazione di evidente polverino ed il suo uso è ormai scomparso se non per specifici impieghi

Fissaggio con acqua e sali di nichel

E' il metodo largamente più utilizzato in Italia, a partire dagli anni 70-80. Consiste nell'immergere il materiale in una vasca contenente una soluzione acquosa di sali di nichel ad alta temperatura.

In queste condizioni, oltre alla idratazione dei pori, avviene una precipitazione di idrossido di nichel all'interno dell'ossido anodico con ulteriore contributo all'azione di sigillatura del materiale anodizzato. Il sale di nichel più usato era il solfato: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ oppure $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ad una concentrazione di 10 g/litro.

Questo sale, pur dando degli ottimi risultati, può tendere a decolorare leggermente i materiali colorati con coloranti organici. In tal caso, in alternativa al solfato di nichel, si possono impiegare:

- Acetato di nichel: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a 5-10 g/l.
- Formiato di nichel: $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ a 5 - 10 g/l.
- Formulazioni proprietarie contenenti essenzialmente nichel acetato e tensioattivi che agiscono da anti-polverino

Il bagno al formiato ha il vantaggio di essere più stabile e di non tendere a precipitare e ad intorbidirsi. Il pH non deve comunque superare 5,5 altrimenti il sale può idrolizzare e decomporsi.

Il grande pregio di tutti i fissaggi a base di sali di nichel è quello di non essere influenzati, nella loro efficacia, da tutti quegli ioni inquinanti (soprattutto fosfati, silicati, fluoruri) che inibiscono e danneggiano il fissaggio in acqua deionizzata. Ne consegue che i bagni di fissaggio al solfato di nichel non richiedono necessariamente l'impiego di acqua deionizzata, ma si possono preparare e rabboccare anche con acqua di pozzo, purché la durezza (contenuto in sali di calcio e magnesio) non superi i 20 gradi Francesi.

Condizioni di esercizio

- Concentrazioni del sale: 10 g/litro
- Temperatura: minimo 95°C
- Tempo del trattamento: 3 minuti per ogni micron di ossido realizzato
- pH: 5,5 - 6,5. Qualora il pH sia al di fuori dei valori consigliati si può correggere con ammoniaca diluita o con acido acetico. Naturalmente la correzione si fa prima su 1 litro di soluzione raffreddata e quindi sull'intero bagno

E' buona norma ricoprire la superficie delle vasche di fissaggio ad alta temperatura con uno strato di sfere di plastica (MOPLen). Tali sfere funzionano da coperchio mobile, riducono l'evaporazione e consentono un sensibile risparmio di calore nel mantenere la vasca alla temperatura di esercizio. Va rilevato che se la temperatura dei fissaggi a caldo scende al di sotto dei 95°C si ha una notevole riduzione nella velocità di idratazione dell'ossido con grave pregiudizio sulla bontà del trattamento (potere assorbente e resistenza alla corrosione).

Il vero problema di questo tipo di bagno è la formazione di un evidente polverino soprattutto sul materiale colorato, che richiede la pulizia della superfici per poter vedere il colore reale. Il polverino, come dicevano i vecchi anodizzatori è sintomo di buon fissaggio. Ovviamente, il mercato non accetta più materiale “sporco” o trattato con olio perché poco estetico e a rischio di incidenti sulle linee automatiche di taglio ed assemblaggio serramenti.

Il problema è stato risolto sfruttando le migliori qualità del *nichel acetato* come effetto coadiuvante per il fissaggio aggiungendo specifici tensioattivi ad effetto anti-polverino. Tale formulazione consente di ridurre i tempi di fissaggio.

I parametri indicativi per questo tipo di soluzione sono i seguenti:

Nichel acetato	5 -7 g/l (o 1.0 – 1.2 g/l come Ni ⁺⁺)
Additivo antipolverino	200 - 300 ppm come principio attivo
pH	5,5 – 6.5
Temperatura	90 – 92 °C
Tempo di immersione	1 minuto / micron.

Note:

- Questo tipo di formulazione è molto comune in USA, disponibile ma poco proposto in Europa.
- Se si riesce a stare con tempi di immersione dell'ordine del minuto / micron, il suo costo di esercizio è paragonabile a quello del fissaggio a freddo dove il nickel fluoruro ha raggiunto prezzi troppo elevati.

Controlli chimici

Reagenti

- EDTA, soluzione 0.1M
- Ammoniaca conc. (28-32%, d=9)
- Soluzione tampone pH 10
- Muresside, indicatore, preparato macinando 0.1 g con 9.9 g di NaCl

Procedimento

Prelevare con una pipetta graduata 25 ml di soluzione raffreddata del bagno e versarla in un bicchiere con circa 100 ml di acqua distillata, 10 ml di soluzione di ammoniaca concentrata (o di soluzione tampone a pH 10) e una piccola quantità di muresside come indicatore. La soluzione diventa gialla. Titolare con EDTA 0.1M fino a colorazione porpora, indicando con A i ml di soluzione impiegati.

Calcoli

A x 1.051 = g/l di nichel solfato (NiSO₄ x 6H₂O)
 Se invece si usa acetato,
 A x 0.995 = g/l di nichel acetato (Ni (CH₃COO)₂ x 4 H₂O)
 oppure
 A x 0.235 = g/l di nichel (Ni⁺⁺)

Frequenza del controllo

2 volte alla settimana.

Fissaggio a bassa temperatura

E' di recente acquisizione, essendo apparso sul mercato Italiano intorno al 1981. Il principio sul quale si basa è diverso dai fissaggi tradizionali. Qui infatti non avviene una chiusura dei pori per idratazione, ma per riempimento mediante reazione chimica con opportune sostanze. Generalmente si tratta di soluzioni a base di fluoruro di Nichel più altri additivi.

Da studi compiuti sembra che oltre all'assorbimento e precipitazione del nichel all'interno dei pori di ossido (massimo a pH circa 6) si abbia una vera e propria reazione chimica con formazione di idrossi-fluoruri di alluminio aventi formula generale $Al OH F$. Prove di laboratorio riguardanti la resistenza alla luce, alla corrosione e di invecchiamento accelerato hanno dato risultati positivi anche in comparazione con materiali fissati coi metodi tradizionali.

Condizioni di esercizio

Concentrazione

Ni^{++} 1,5±0,3 g/l

F^- 0,5±0,25 g/l

Temperatura 25-30 °C

Tempo di immersione 0.8-1.2 min./micron

Le attuali specifiche QUALANOD e le norme europee prescrivono una successiva immersione a caldo per accelerare la reazione di chiusura dei pori

Controllo della soluzione

Si consiglia di analizzare separatamente Ni^{++} ed F^- in quanto i loro consumi sono disgiunti. Il consumo reale di fluoruro può essere influenzato in modo evidente dalle condizioni operative, dai trascinamenti e dalla qualità dell'acqua.

Per il metodo del controllo del nichel si può usare quello sopra indicato.

Per il controllo dei fluoruri il metodo più corretto è quello dell'elettrodo iono-selettivo a fluoruri e la metodica è molto semplice. Si fa una curva di taratura a concentrazione nota e a questa si fa riferimento una volta letto il valore della soluzione della vasca di processo (dopo aver effettuato una opportuna diluizione)

I vantaggi di questo trattamento rispetto ai fissaggi tradizionali sono:

- Riduzione dei tempi di immersione
- Risparmio energetico nel mantenere il bagno a 30°C anziché a 95°C
- Assenza di vapore nell'atmosfera circostante

I suoi limiti principali sono:

- Accuratezza nella gestione della soluzione in quanto il consumo di fluoruri non è stechiometrico a quello del nichel (solitamente un 10% più alto. L'ideale, quindi, è meglio utilizzare uno dei prodotti formulati presenti sul mercato, piuttosto che usare semplice nichel fluoruro
- La gestione della concentrazione dei fluoruri e del pH richiede esperienza
- Si consiglia di mantenere la vasca sotto filtrazione

Patina di fissaggio

E' un involontario effetto collaterale del fissaggio ad alta temperatura. Si presenta sotto forma di un sottile strato polverulento che rimane invisibile finché il materiale non è asciutto. In America e Canada viene indicato col termine di "gessatura", in Francia si suole chiamarlo "sfarinatura". Questo fenomeno

non deve essere confuso con lo sbiancamento che si ottiene su materiale malamente fissato dopo alcuni mesi di esposizione. La patina di fissaggio è una forma di ossido idratato che si espande sulla parte esterna dei pori. Non costituisce più dell'1-2% in peso dell'ossido anodico, col quale fa corpo unico. L'aspetto positivo della formazione della patina di fissaggio è che essa non appare mai se il fissaggio non è ben completato e quindi è una garanzia di buon fissaggio. Tuttavia l'ineestetismo che talora essa provoca sul materiale fa ricercare le modalità per eliminarla ad impedirne la formazione.

Eliminazione della patina

Si può eliminare unguendo il materiale con olio di vasellina, che la rende invisibile per un certo tempo. Si può tentare di rimuoverla manualmente pulendo il materiale con un fine abrasivo (ossido di magnesio, allumina, polvere di pietra pomice). Talvolta la patina di fissaggio viene eliminata per immersione in acido nitrico a temperatura ambiente per circa 10 minuti. Tutte queste soluzioni sono però molto delicate perchè si potrebbe arrivare ad intaccare l'ossido sottostante con notevole danneggiamento della qualità del trattamento. Bisogna cioè fare attenzione che il rimedio non sia peggiore del male; soprattutto con l'immersione in acido nitrico.

Prevenzione della formazione della patina

Si può realizzare cercando di interrompere il fissaggio prima della formazione della patina, dato che questa si genera quando l'idratazione è già più che sufficiente. A tal fine bisogna agire accorciando i tempi, riducendo la temperatura, abbassando il pH o una combinazione di tutti e tre questi rimedi. Bisogna anche qui fare attenzione a non eliminare la patina eliminando il fissaggio stesso. Esistono degli additivi che possono essere impiegati, con molta cautela, a tale scopo:

- Fosfati: da 3 a 5 mg/l, altrimenti a concentrazioni superiori inibiscono il fissaggio
- Sali di sodio di acidi policarbossilici: possono essere impiegati come additivi all'acqua deionizzata o come pretrattamento in vasca (per 10 minuti, a 5 - 10 g/l e 60 - 85°C) prima del fissaggio a vapore

Va detto, da ultimo, che i metodi di fissaggio a bassa temperatura non provocano formazione della patina.

Scheda n. 17

Controllo di qualità e norme

1. Metodi di prova e requisiti di accettabilità

I metodi qui di seguito riportati sono stati estratti dalle direttive tecniche del marchio internazionale QUALANOD. I limiti di accettabilità sono riferiti in particolare alle applicazioni in architettura (porte, finestre, facciate continue, etc.) e per esposizione delle superfici anodizzate all'esterno.

1.1 Aspetto e colore (secondo UNI EN 12373-1)

Il materiale anodizzato deve essere, sulla superficie(i) significativa(e), privo di difetti visibili ad una distanza di 5 m (se si prevede un'applicazione in esterno), o di 3 m (se è prevista un'applicazione in interno) o di 0,5 m (applicazioni decorative).

Le massime variazioni ammesse sia per l'aspetto che per l'uniformità devono essere concordate mediante campioni allestiti con la stessa classe di spessore e accettati da entrambe le parti. Si può ricorrere anche a sistemi di misurazione ottici, se ciò si ritiene necessario.

Il colore potrà essere verificato confrontando il materiale anodizzato con i campioni di riferimento. Durante il confronto sia il materiale che i campioni di riferimento dovranno essere sullo stesso piano ed esaminati orientandoli tutti secondo le linee di maggior deformazione plastica (direzione di laminazione, estrusione o lavorazione).

1.2 Misura dello spessore

1.2.1 Prove non distruttive

a) Metodo a correnti indotte secondo la UNI EN ISO 2360

È il metodo più usuale per misurare lo spessore. In caso di diatriba si deve far ricorso al metodo di riferimento (v. sezione 2.2.3).

Procedura.

Su ciascun pezzo da controllare occorre rilevare lo spessore in minimo cinque zone di misura (0,5 cm²), tranne nei casi in cui le dimensioni dei pezzi da misurare non lo consentano, effettuando da 3 a 5 letture su ogni zona. La media di queste letture valutata per ogni zona di misura fornisce il valore della misurazione (spessore locale) che dovrà essere registrato sui rapporti di ispezione.

Verrà quindi calcolata la media di queste misurazioni che fornirà il valore dello spessore medio del pezzo in controllo.

Requisiti

Il valore dello spessore medio del pezzo in controllo, espresso in microns, dovrà essere almeno uguale al valore di spessore della classe.

Tutti i valori di spessore registrati sulle zone di misura anch'essi espressi in microns dovranno essere non inferiori all'80 % del valore previsto della classe. In caso contrario il pezzo in controllo verrà dichiarato non conforme a causa dello spessore dell'ossido anodico.

A seguire 4 esempi di valutazioni di spessore su pezzi anodizzati classe 20.

Esempio 1.

Valori delle misurazioni in μm :

20, 22, 23, 21, 20 (media = 21.2)

Questo pezzo è ottimo.

Esempio 2.

Valori delle misurazioni in μm :

20, 23, 22, 22, 18 (media = 21.0)

Questo pezzo è buono in quanto ha una media oltre 20 μm e nessuna delle misurazioni è inferiore a 16 μm (= 80% di 20 μm).

Esempio 3.

Valori delle misurazioni in μm :

18, 20, 19, 20, 18 (media = 19.0)

Questo pezzo è non conforme poiché ha una media inferiore a 20 μm e dovrà essere considerato nella

colonna dei pezzi fuori standard della tabella 5.1.1.3.

Esempio 4.

Valori delle misurazioni in μm :

20, 24, 22, 22, 15 (media = 20.6)

Questo pezzo è non conforme benché abbia una media oltre i 20 μm , in quanto una delle misurazioni è risultata inferiore a 16 μm (= 80% di 20 μm). in questo caso l'esito dell'ispezione è da considerarsi negativa.

b) Metodo mediante microscopio a sezione ottica secondo la UNI EN 12373-3

1.2.2 Prove distruttive

a) Metodo mediante sezione microscopica secondo UNI EN ISO 1463

b) Metodo gravimetrico secondo UNI EN 12373-2

1.2.3 Prova di riferimento

Il metodo a sezione microscopica (UNI EN ISO 1463) viene considerato come metodo di riferimento.

1.3 Prove per la valutazione della qualità del fissaggio

La massima prudenza è di rigore quando si impiegano additivi nei bagni di fissaggio, destinati ad impedire la formazione di polverino.

Una particolare attenzione dovrà essere data ai risultati ottenuti con il metodo distruttivo mediante perdita di peso e, se è impiegabile, mediante la prova alla goccia.

1.3.1 Prova alla goccia di colorante secondo UNI EN 12373-4.

I valori da 0 a 2 sono accettabili. I valori da 3 a 5 sono insufficienti.

La prova deve sempre essere eseguita sul pezzo avente il maggior valore di spessore di ossido anodico.

Questa prova risulta meno selettiva per il fissaggio a base di sali di nichel o di cobalto oppure con additivi tipo detergenti organici. La prova non è adatta per l'alluminio colorato.

1.3.2 Prova di misura dell'ammittenza secondo UNI EN 12373-5

L'ammittenza raccomandata per spessori dello strato di 20 μm è pari a massimo 20 μS .

Questa prova non può essere applicata su pezzi anodizzati realizzati con leghe aventi più del 2 % di silicio, 1.5 % di manganese o 3 % di magnesio né per pezzi fissati per fissaggio a freddo.

Il limite, espresso in μS , per anodizzazione incolore, per anodizzazione colorata sia per assorbimento o mediante elettrocolorazione è:

$$400/e \text{ (e = spessore del film anodico in } \mu\text{m)}$$

Tale limite non si applica ai pezzi elettrocolorati bronzo medio, scuro o nero, per i quali non è stato ancora trovato un metodo non distruttivo.

Come soluzione transitoria, la qualità del fissaggio può essere controllata applicando il seguente procedimento:

Si misura prima l'ammittenza del lotto da controllare. Sul pezzo sul quale si è rilevato il valore più alto dell'ammittenza si applicherà il metodo di riferimento secondo 2.3.3.

Se il risultato della prova di riferimento (EN 12373-7) è soddisfacente, il lotto è in ordine, altrimenti la prova deve essere considerata come insoddisfacente.

1.3.3 Prova della perdita di massa dopo immersione in soluzione di acido cromico e acido fosforico e preattacco acido secondo UNI EN 12373-7.

Questa prova costituisce la prova di riferimento per valutare la qualità del fissaggio.

Il valore massimo di perdita di massa consentito è **30.0 mg/dm²**.

Durante l'ispezione di un lotto si dovrà sempre eseguire la prova di perdita di peso sul pezzo che ha fatto registrare il valore più elevato di ammettenza o, nel caso di fissaggio a freddo, sul pezzo che ha fatto registrare il valore più elevato di spessore d'ossido.

1.4 Resistenza all'abrasione

1.4.1 Metodo di prova di resistenza all'abrasione.

Questa prova si basa sulla norma BS 6161 – parte 18 del 1991 (v. Appendice IV).

Si dovrà disporre di un'adatta carta vetrata a grado di abrasione 00 (molto fine).

Il formarsi, durante la prova, di un notevole quantitativo di polverino bianco denota che lo strato anodico è più tenero dell'abrasivo e il pezzo dovrebbe essere scartato.

1.4.2 Prova di riferimento.

In caso di diatriba, i campioni dovrebbero essere provati mediante il metodo di abrasione con la ruota (UNI EN 12373-9). I campioni con indice di usura inferiore a 1.4 sono considerati conformi (soddisfacenti).

1.5 Resistenza alla luce

Per pezzi per applicazione in esterno, il colorante deve aver dimostrato una buona resistenza in esercizio e deve raggiungere o superare il grado di resistenza 8 sulla scala internazionale dei blu, secondo ISO 2135.

1.6 Resistenza alla nebbia-salino-acetica secondo UNI ISO 9227

Durata della prova UNI ISO 9227: 1000 ore. Le valutazioni vengono effettuate sulla base della UNI EN 12373-18 o UNI EN 12373-19.

1.7 Prova di immersione in acido nitrico

Questa prova consiste nel valutare la perdita di peso dopo immersione in soluzione di acido nitrico (50 % in vol.) per la durata di 24 ore a temperatura di 20°C.

Scheda n. 18

Difetti dell'alluminio anodizzato: cause e rimedi

Come tutti i prodotti ottenuti industrialmente, esistono manufatti che possono presentare difetti superficiali. Tra questi anche l'alluminio anodizzato può presentare, in forma più meno accentuata, taluni difetti superficiali che, nelle forme più gravi, rendono il manufatto inadatto all'uso a cui era destinato. L'obiettivo da perseguire risulta quindi quello di migliorare progressivamente la qualità del trattamento di anodizzazione in modo da ridurre al minimo gli inconvenienti che si possono verificare.

I difetti che si presentano sul materiale anodizzato possono dipendere dalle caratteristiche del metallo base o dal trattamento superficiale. Spesso le origini del difetto si concatenano mentre in altri casi difetti uguali possono avere cause diverse. Occorre quindi grande esperienza per valutare le origini e perfetta conoscenza delle caratteristiche (operative e strutturali) dell'impianto nel quale il materiale è stato trattato. Il controllo deve essere fatto da personale specializzato: non ci si improvvisa "esperti" dell'alluminio se non si sanno valutare nell'insieme le concause che possono aver portato ad un determinato risultato.

Questo lavoro vuole essere soltanto un primo contributo che si spera di incrementare al crescere delle conoscenze sulle cause dei difetti.

Nelle pagine seguenti si esamina il processo di anodizzazione; un esame più dettagliato dei difetti sul prodotto è riportato nella "Scheda Difetti" pubblicata nei siti www.aital.eu e www.qualital.eu.

I difetti che possono generarsi nel corso di tutto il trattamento di anodizzazione possono suddividersi in due categorie:

- 1 - Difetti Accidentali o Temporanei
- 2 - Difetti Sistemati o Continui

Difetti Accidentali

Sono provocati da cause temporanee e spesso imprevedibili.

Ne elenchiamo le principali.

- Variazione nei parametri operativi di un bagno (composizione chimica, temperatura).
- Guasti temporanei a strumenti di rilevazione (termostati, amperometri, voltmetri, pH-metri).
- Guasti improvvisi di macchinari (sistema di raffreddamento dei bagni, generatore di calore).
- Cambio temporaneo dell'operatore addetto ad un certo trattamento.

Difetti Sistemati

Si ripetono con continuità nel tempo e derivano da inefficienze nell'impianto e da imperizia nelle modalità di condurlo.

Per quanto riguarda l'aspetto esteriore del materiale trattato, elenchiamo di seguito i principali difetti che si possono riscontrare con le relative cause:

Puntinature dopo anodizzazione

Si nota generalmente dopo l'anodizzazione:

Possibili cause:

- Eccesso di cloruri nella vasca di ossidazione.
- Presenza superficiale di elevate concentrazioni di composti intermetallici
- Lega non bonificata correttamente.
- Lavaggio dopo neutralizzazione con H_2SO_4 .

Materiale grigio dopo anodizzazione

Possibili cause:

presenza elevata nella lega di metalli i cui componenti tendono a rimanere inglobati nello strato di ossido (Fe, Mn, Si).

Macchie o colature

Possibili cause:

a) Dopo il decapaggio o la satinatura:

- Temperatura troppo elevata con conseguente troppo rapido essiccamento dei pezzi (soprattutto lamiera).
- Bagno vecchio o inquinato.

b) Dopo la colorazione:

- Concentrazione di colorante troppo elevata (cobalto e permanganato).
- Carro-ponte troppo lento in senso verticale.

Estremità (punte) più chiare o più scure

Si nota dopo qualsiasi tipo di colorazione.

Possibili cause:

- Insufficiente agitazione del bagno di ossidazione.
- Insufficiente sezione dei sostegni porta-materiale.
- Insufficiente solidità dell'agganciatura.
- Eccessiva densità di corrente.

Calo di colore (schiarimento) dopo il fissaggio

Possibili cause:

- Insufficiente spessore di ossido.
- pH troppo basso del bagno di fissaggio.

Difficoltà a colorare il bronzo inorganico

Possibili cause:

- Scarso spessore di ossido.

- Troppo alluminio disciolto nella vasca di ossidazione.
- Scarsa neutralizzazione in bicarbonato di sodio.
- Scarsa concentrazione del cobalto e del permanganato.
- pH non idoneo nelle vasche.
- Bagno di ossidazione troppo freddo con struttura di ossido più compatta.
- Incompleta eliminazione dell' H_2SO_4 dai pori di ossido.

Bordi di colore più scuro

Possibili cause:

- Trattamenti termici del materiale non omogenei.
- Insufficiente lavaggio del materiale.
- Vedi "punte più chiare o più scure".

Materiale eccessivamente rugoso

Possibili cause:

- Condizioni inadeguate nelle vasche di decapaggio e satinatura con eccessiva aggressività nei confronti del materiale (temperatura o concentrazione troppo elevata).

Bruciature (superossido)

Polvere bianca sul materiale che, rimossa con pasta abrasiva, si riforma poco dopo.

Possibili cause:

- Temperatura di ossidazione troppo alta.
- Insufficiente agitazione del bagno.
- Eccessiva densità di corrente.

Elettrocolore grigio anziché nero

Possibili cause:

- Tipo di lega (% di Fe, Mn, Si).
- Scarsa conduttività del bagno di elettrocolorazione.
- Errata composizione chimica del bagno.

Patina bianca sull'elettrocolore nero

Vale per i bagni allo stagno solfato.

Possibili cause:

- Tempo di colorazione eccessivo in relazione allo spessore di ossido.
- Deposito di biossido di stagno (SnO_2) sulla superficie del materiale.

La patina bianca si può rimuovere manualmente con una spugna o mediante breve immersione nella vasca di neutralizzazione all'acido nitrico.



Gli esempi di difetti portati precedentemente sono quelli maggiormente ricorrenti nel processo di anodizzazione; altre tipologie di difetti vengono riportati nelle tabelle che seguono. Di ciascun difetto si forniscono note in merito alle loro cause ed ai possibili rimedi affinché non si manifestino e/o per la loro rimozione. Di alcuni di essi si riportano schede difetti più dettagliate.

Ossidazione Anodica dell'Alluminio (1)

Difetti	Cause	Rimedi
1. Corrosione del metallo-base	Fusione difettosa. Lega con alta percentuale in metalli pesanti.	Usare materiale più idoneo.
	Pezzi uniti con saldatura tenue.	Effettuare saldature autogene.
2. Pellicole attaccate.	Bagno eccessivamente concentrato. Tempo di elettrolisi eccessivo.	Diminuire la concentrazione del bagno e la durata del processo.
3. Attacco al fondo delle cavità.	Agitazione insufficiente.	Aumentare l'agitazione del bagno.
	Sospensioni errate.	Migliorare gli attacchi ai telai.
4. Corrosione durante il decapaggio.	Durata eccessiva del decapaggio.	Diminuire la durata del decapaggio.
	Temperatura del decapaggio troppo elevata.	Diminuire la temperatura.
	Materiale molto sensibile al decapaggio.	Sostituire il decapaggio chimico con altro tipo (per esempio elettrolitico). Usare inibitori di attacco nel bagno di soda caustica.
5. Pezzi di fusione che alla spazzolatura risultano difettosi.	Fusione difettosa.	Migliorare la fusione.
6. Difficoltà nell'eliminare l'elettrolita dai pori della fusione.	Fusione porosa.	Immergere i pezzi in soluzioni leggermente alcaline e lavarli a fondo.
7. Dopo il decapaggio alcalino appaiono pellicole scure.	Leghe o alluminio di bassa qualità.	Breve immersione in acido nitrico diluito (1:1)
8. Anodizzazione scura.	Pulitura grossolana.	Migliorare la pulitura.
9. La colorazione non resiste alla luce.	Colorante non adatto.	Cambiare il colorante.
10. La colorazione perde tonalità nel lavaggio.	Colorante non resistente all'acqua.	Cambiare il colorante.
11. Colorazioni deboli.	Anodizzazione insufficiente.	Anodizzazione con maggior spessore.
12. Necessità di un tempo eccessivo di coloritura.	Soluzione colorante troppo fredda oppure poco concentrata.	Elevare la temperatura o concentrare la soluzione.

Segue 

Segue **Ossidazione Anodica dell'Alluminio**

Difetti	Cause	Rimedi
13. Strati colorati irregolarmente.	Insufficiente durata dell'anodizzazione o della coloritura.	Aumentare il tempo del trattamento.
	Contatti elettrici insufficienti.	Migliorare i contatti.
	Zone riscaldate per eccessiva o inadeguata pulitura.	Pulire con maggior cura.
14. Coloritura cosparsa di macchie.	Acqua di lavaggio sporca.	Rinnovare l'acqua di lavaggio.
	Permanenza eccessiva nell'acqua di lavaggio.	Ridurre la durata del lavaggio.
15. Colorante non assorbito.	Impronte di grasso dovute al sudore delle mani.	Non toccare le superfici prima della colorazione. Usare guanti di gomma.
	Dissoluzione imperfetta del colorante.	Sciogliere meglio il colorante.
	Ritenzione di pasta da pulitura o piccoli resti di bagno nei fori o nei pori superficiali.	Eliminare ogni residuo della pulitura, del bagno di anodizzazione e di ogni sostanza estranea.
16. Macchie puntiformi.	Dissoluzione imperfetta del colorante.	Sciogliere meglio il colorante.
17. Decolorazione nelle saldature.	Differenza di omogeneità nelle saldature.	Saldare di preferenza autogeno. Procurare che le saldature non siano visibili.
18. Differenze di tono di colore di diversi pezzi trattati nello stesso bagno.	Differenza nella qualità del metallo-base.	Controllare i tipi di alluminio impiegato.
19. Varietà di toni in distinte cariche.	Materiale di qualità diverse. Diversa densità di corrente. Temperatura non uniforme del decapaggio. Temperatura diversa nell'anodizzazione o nella coloritura. Spessore diverso di ossido. Trattamenti preliminari distinti. Decapanti diversi. Bagni di coloritura cambiati. Variazioni nel corso dell'anodizzazione.	Usare lo stesso processo per tutti i pezzi. Mantenere costanti tutte le condizioni di lavoro.

Segue 

Segue Ossidazione Anodica dell'Alluminio

Difetti	Cause	Rimedi
20. Punti incolori nel film di ossido.	Presenza nella superficie di particelle di altri metalli.	Usare per la smerigliatura o la pulitura dischi che non devono essere serviti per il trattamento di altri metalli; possono trattenere particelle di quest'ultimi.
21. Persistenza nella differenza dei toni di colore sul materiale di fusione.	Fusione difettosa.	Migliorare la fusione.
22. Zone chiare e punti senza colore dopo colorazione.	Materiale poroso.	Impiegare materiale migliore.
	Neutralizzazione insufficiente dopo l'anodizzazione.	Neutralizzare più accuratamente.
23. I bordi del materiale sono di colore meno intenso che il resto della superficie.	Lavorazione meccanica non omogenea del materiale, che risulta più compatto negli spigoli e nei bordi.	Migliorare i trattamenti meccanici, dividendoli in varie fasi, evitando di sottoporre il materiale ad eccessivo sforzo.
	Lavaggio insufficiente prima della colorazione	Migliorare il lavaggio prima della colorazione
24. Eccessivo svolgimento gassoso durante l'anodizzazione.	Alto contenuto in metalli di lega nel materiale.	Usare leghe di alluminio adatte all'ossidazione anodica.
25. Attacco dei punti di contatto della superficie anodizzata.	Contatti inadeguati o insufficienti.	Migliorare il tipo di contatto.
	Decapaggio insufficiente dei ganci dopo ogni anodizzazione.	Decapare i ganci con soda caustica e acido nitrico. Quando i ganci mostrano forte logorio, devono essere sostituiti.
26. Malgrado un contatto corretto, il punto di unione risulta molto visibile dopo l'anodizzazione.	Ganci di qualità inadatta.	Usare ganci di qualità adatta.
27. Anodizzazione uniformemente scura.	Qualità della lega.	Questo risultato è inevitabile nelle leghe ricche di rame e silicio.
	Bagno torbido e impuro.	Cambiare il bagno, decantarlo o filtrarlo.
28. Strato anodico molto tenue.	Bagno imperfetto.	Analizzare e correggere il bagno.
	Tempo di anodizzazione insufficiente.	Prolungare l'anodizzazione.
	Bassa densità di corrente.	Elevare la densità di corrente.
	Concentrazione eccessiva del bagno.	Diluirlo.
	Temperatura troppo alta del bagno.	Migliorare il sistema di refrigerazione.

Segue →

Segue **Ossidazione Anodica dell'Alluminio**

Difetti	Cause	Rimedi
29. Deformazione o alterazione dimensionale dei pezzi.	Soluzioni decapanti troppo concentrate.	Diluirle.
	Durata eccessiva di decapaggio.	Ridurre il tempo di decapaggio.
	Temperatura eccessiva nel decapaggio.	Diminuire la temperatura di decapaggio.
	Trattamento eccessivo di anodizzazione.	Ridurre il tempo di anodizzazione.
	Temperatura alta nel bagno di anodizzazione.	Refrigerare il bagno.
	Materiale inadatto. Alcune leghe si attaccano inevitabilmente durante l'anodizzazione.	Usare materiale classificato per ossidazione anodica.
	Alta densità di corrente.	Abbassare la densità di corrente.
	Bagno eccessivamente diluito o torbido.	Migliorare le condizioni del bagno.
30. Comparsa di righe o striature sulla superficie anodica.	Contenuto eccessivo di alluminio nel bagno.	Cambiare il bagno.
31. Gli strati anodici presentano screpolature o pori.	Qualità difettosa o inadatta del materiale. La maggior parte delle screpolature e dei pori sono resi evidenti e non provocati dall'anodizzazione.	Cambiare materiale.
	Trattamenti preliminari inadatti o insufficienti.	Usare altri metodi di preparazione e di decapaggio.
32. L'anodizzazione non raggiunge determinati interni.	Accumulo di gas nelle cavità.	Sospendere i pezzi in modo da favorire il distacco del gas.
33. Anodizzazione ruvida al tatto.	Pretrattamento inadeguato; eccessiva azione corrosiva.	Migliorare o sostituire le soluzioni dei trattamenti preliminari.
	Sgrassatura inadeguata.	Impiegare la sgrassatura elettrolitica in luogo del decapaggio con soda caustica.
34. Pellicola di ossido ruvida malgrado una esatta densità di corrente nella sgrassatura elettrolitica.	Bagno di anodizzazione torbido e impuro.	Filtrare o sostituire il bagno e eliminare i residui del fondo della vasca.
	Bagno di anodizzazione troppo diluito.	Aumentare la concentrazione del bagno.

Segue 

Segue Ossidazione Anodica dell'Alluminio

Difetti	Cause	Rimedi
35. Pellicola di ossido di aspetto nebuloso.	Trascinamento nel bagno di particelle di olio a mezzo dell'aria di agitazione.	Verificare il filtro dell'aria dal compressore.
	Sgrassatura insufficiente.	Modificare la sgrassatura.
	Lavaggio con acqua torbida.	Cambiare più frequentemente l'acqua di lavaggio.
	Eccessiva lucidatura meccanica della superficie.	Lucidare meccanicamente con azione meno intensa.
36. Apparente mancanza di azione anodica durante il processo.	Tempo di anodizzazione eccessivo.	Ridurre la durata dell'anodizzazione.
	Eccessiva densità di corrente.	Ridurre la densità di corrente.
	Eccessiva temperatura del bagno di anodizzazione.	Migliorare il sistema di refrigerazione.
37. Spessore dello strato anodico insufficiente malgrado una durata di elettrolisi normale.	Composizione imperfetta del bagno di anodizzazione.	Analizzare il bagno e correggerlo.
38. Anodizzazione perfettamente grigia.	Può risultare principalmente su pezzi trattati con sabbia secca.	Sostituire la sabbatura a secco con quella ad umido o con altro sistema di matatura.
39. Anodizzazione opaca.	Lucidatura insufficiente prima dell'anodizzazione.	Migliorare il sistema di lucidatura e sostituirlo possibilmente con quello elettrolitico.
	Alluminio impuro o lega inadeguata.	Usare alluminio 99,99 o leghe adatte.
40. Necessità di tensioni più alte delle normali a parità di densità di corrente.	Bagno non corretto.	Rigenerare o cambiare il bagno.
41. Zone vicine alla saldatura attaccate nell'ossidazione anodica.	Ritenzione di prodotti usati nella saldatura.	Lasciar raffreddare le parti saldate e spazzolarle a umido con una soluzione di acido nitrico al 10%; indi lavare abbondantemente.

Segue →

Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

- Il segno + sta per: più alto o troppo alto del normale se riferito ad un valore.
 più lungo o troppo lungo del normale se riferito ad un tempo.
- Il segno — sta per: più basso o troppo basso del normale se riferito ad un valore.
 più breve o troppo breve del normale se riferito ad un tempo.
- Il segno E sta per: errato.
- Il segno R sta per: regolare.
- Il segno C sta ad indicare che la causa del difetto dipende dalla voce nella cui colonna tale segno si trova.

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
L'ossido non si forma e quindi il pezzo non si colora.	R	R	R	R	R	C	R	R	R	R	R	R	R	R	Il pezzo non ha ricevuto corrente. Verificare se il circuito è stato chiuso; verificare tutti i contatti; verificare se la sospensione è stata disossidata prima dell'inserimento del pezzo su di essa.
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	—	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Dà origine a spessori di ossido inferiori al necessario.
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	—	—	R	R	R	R	R	R	R	R	Dà origine a spessori di ossido inferiori al necessario.
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	—	R	R	R	R	R	R	R	Dà origine ad ossido di minore porosità e quindi, a parità di tempo di immersione nel bagno di tintura, si ha un assorbimento più lento ed inferiore.
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	R	—	R	R	R	R	R	R	Dà origine ad ossido di minor porosità e quindi con potere di assorbimento più lento ed inferiore.

Segue

segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	R	R	E	R	R	R	R	R	Provoca lo scarso montare della tinta. Può provocare la precipitazione del colorante (floculazione).
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	—	R	R	R	R	Il colorante non monta o monta troppo lentamente.
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	—	R	R	R	Essendo la soluzione del colorante troppo diluita e pur essendo imbibito completamente lo strato di ossido, si ha una intensità di colorazione inferiore.
Il pezzo si colora con intensità inferiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	—	R	R	Il colorante è assorbito solamente dalla parte esterna dello strato e non penetra in profondità.
Il pezzo si colora con intensità superiore al voluto.	R	R	R	+	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Dà origine a spessori di ossido superiori al necessario.

Segue →

Segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo si colora con intensità superiore al voluto	R	R	R	R	+	+	R	R	R	R	R	R	R	R	Dà origine a spessori di ossido superiori al necessario.
Il pezzo si colora con intensità superiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	+	R	R	R	R	R	R	R	Dà origine ad ossido di maggior porosità e perciò con potere di assorbimento maggiore e più rapido il che determina, a parità di tempo di immersione nella soluzione colorante, una tonalità di tinta più intensa.
Il pezzo si colora con intensità superiore al voluto.	R	R	R	R	R	R	R	+	R	R	R	R	R	R	Essendo, in tali condizioni, il bagno più aggressivo nei confronti dell'ossido, si hanno pori più grandi. Si può avere anche l'effetto contrario in quanto ad un certo punto l'aggressione del bagno può essere più forte della velocità di formazione dell'ossido.

Segue →

Segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo si colora nell'intensità voluta, però, dopo che è asciugato ha un aspetto opaco e l'ossido si presenta in forma farinosa e si stacca facilmente anche per leggero sfregamento sia allo stato umido che asciutto.	R	R	R	+	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	E' necessario ridurre il tempo in ossidazione. Si è superato il punto limite.
Il pezzo si colora nell'intensità voluta, però, dopo che è asciugato, ha un aspetto opaco e l'ossido si presenta in forma farinosa e si stacca facilmente anche per leggero sfregamento sia allo stato umido che asciutto.	R	R	R	R	R	R	+	R	R	R	R	R	R	R	Il punto critico viene raggiunto prima essendo maggiore l'aggressività del bagno.
Il pezzo presenta, dopo colorazione, delle macchie bianche di solito ben delimitate.	R	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	La sgrassatura è stata eseguita male e sono rimasti sul pezzo residui di grasso, olio, ecc.
Il pezzo presenta delle zone superficiali di aspetto biancastro.	R	R	E	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Il decapaggio è stato imperfetto e non sufficientemente spinto a fondo. Ciò può avvenire anche per tracce di ossido precedente nel caso che il pezzo sia stato già ossidato e quindi disossidato e sottoposto alla nuova ossidazione.

segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo, dopo la colorazione, presenta delle macchie bianche o più chiare a contorni non ben definiti e sfumati.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	C	È dovuto alla presenza di olio o comunque di grasso od unto nel bagno di ossidazione che va, specialmente all'atto dell'estrazione del pezzo dal bagno, a contaminare la superficie ossidata e che viene da essa quindi assorbito impedendo così il successivo assorbimento del colorante. Tale inconveniente si può verificare in forma simile anche se l'olio od il grasso si trovano alla superficie delle acque di lavaggio o delle vasche di tintura o di qualunque altra vasca in cui il pezzo debba essere immersa.
Il pezzo si colora con una tinta di "nuance, diversa dal solito.	R	R	R	R	R	R	R	R	C	R	R	R	R	C	Il bagno si è arricchito di impurezze, specialmente acide, dovute a cattivo lavaggio, il che, oltre che alterarne il pH, ha causato una decomposizione chimica del colorante.
Il pezzo presenta delle zone in cui la colorazione è più intensa.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	C	Lo strato di ossido non è uniforme ed in tali zone la struttura è diversa dal resto. In genere ciò è dovuto a maggior porosità dello strato di ossido causata da surriscaldamenti locali determinati da cause varie come scarsa agitazione del bagno, presenza di metalli estranei, ecc.

Segue 

Segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo presenta, dopo colorazione, delle macchioline più scure come di spruzzatura.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	C	L'inconveniente è dovuto a cattiva soluzione del colorante. Sono rimaste delle particelle indissolte che si sono posate sulla superficie del pezzo dando origine appunto a tale specie di spruzzatura. Un inconveniente analogo si ha pure quando sulla superficie della soluzione colorante vi sono schiume o pellicole formatesi con il riposo della soluzione stessa.
Il pezzo presenta fenomeni di corrosione specialmente nelle vicinanze del punto di attacco alla sospensione.	R	R	R	R	+	R	R	R	R	R	R	R	R	C	E' stata applicata una tensione troppo alta rispetto a quella di esercizio del bagno. In qualche caso tale inconveniente può essere dovuto a cattivo contatto tra il pezzo e la sua sospensione o meglio ad un contatto oscillante, senza che venga ad interrompersi completamente il passaggio della corrente tra il pezzo e la sospensione il che determina un notevole surriscaldamento locale coadiuvato da un eventuale scintillio.
Il pezzo presenta, specialmente dopo la colorazione, delle macchie inconfondibili riproducibili fedelmente impronte di dita.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	C	Ciò è dovuto al fatto che dopo l'ossidazione il pezzo è stato toccato con le mani il che ha permesso all'ossido di assorbire anche la leggera untuosità delle dita con il risultato di precludere la colorazione nei punti corrispondenti.

Segue 

Segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo finito, toccato con le mani, tende a trattenere indelebilmente l'impronta delle dita.	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	C	R	<ul style="list-style-type: none"> • Durata troppo breve del fissaggio. La cosiddetta chiusura dei pori non è avvenuta o non è avvenuta completamente. • pH errato del bagno di fissaggio. La cosiddetta chiusura dei pori non è avvenuta od è avvenuta soltanto parzialmente. • Il bagno di fissaggio è esaurito o comunque la concentrazione dei componenti non è regolare perciò la cosiddetta chiusura dei pori non è avvenuta od è avvenuta soltanto in minima parte. • Il bagno di fissaggio ha la temperatura troppa bassa. Non si può quindi verificare la cosiddetta chiusura dei pori.
Il pezzo presenta delle striature parallele nel senso della lunghezza.	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	<p>Tale difetto si riscontra specialmente in pezzi estrusi ed interessa, in genere tutto lo spessore del metallo. Esso è dovuto ad uno scorrimento non regolare del materiale e ad arricchimenti locali di composti diversi per inglobamento della pellicola superficiale ricca di materiale alterato durante il processo di estrusione. Esso è più facilmente riscontrabile su profilati a sezione tubolare. Non è difetto eliminabile da chi effettui l'ossidazione anodica, sebbene talvolta possa, in parte, venir ridotto.</p>

Segue

Segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo presenta delle piccole cavità a forma irregolare, in genere imbutiforme ed a bordo frastagliato.	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Ciò sta a significare che il materiale ha subito una incipiente corrosione ad opera di umidità od altro; corrosione che l'ossidazione anodica ha posto ben in evidenza. Non sempre è eliminabile con una buona e profonda pulitura meccanica.
Il pezzo presenta zone a diverso aspetto estetico	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Ciò accade in profilati di lega ed è causato da diverse situazioni termiche nelle varie zone della matrice di estrusione e da imperfetto trattamento termico che ha impedito una diffusione regolare, in seno al metallo, dei com-posti di tempr.
Il pezzo presenta delle fitte venature chiare o scure a guisa di marmorizzazione.	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Anche in questo caso ciò è dovuto a mancanza di omogeneità del trattamento termico che ha determinato una soluzione irregolare dei composti di tempr.
Il pezzo presenta sulla sua superficie delle linee più o meno fitte ad andamento irregolare ed intersecantesi tra loro in modo da formare una specie di reticolo.	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Tale difetto deriva dal fatto che la lastra di alluminio da cui è stato ricavato l'oggetto, ha avuto origine da placche metalliche che non sono state sottoposte a fresatura oppure sono state laminate con cilindri a superficie difettosa. L'ossidatore non ha mezzo, in tal caso, di ovviare all'inconveniente.

Segue

segue Difetti, errori e loro cause nel processo di Ossidazione Anodica

Difetti	Stato del materiale	Sgrassatura	Decapaggio	Durata dell'ossidazione	Tensione	Densità di corrente	Temperatura del bagno di ossidazione	Conc. in H ₂ SO ₄ del bagno di ossidazione	pH del bagno di tintura	Temperatura del bagno di tintura	Concentrazione del bagno di tintura	Durata della tintura	Fissaggio	Altri fattori	Cause
Il pezzo presenta, dopo ossidazione, una superficie fittamente puntinata.	C	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	Tale effetto è causato da polvere esistente sui cilindri o nell'ambiente durante il processo di laminazione. Tale polvere, durante i successivi passaggi al laminatoio è stata pres-sata nel metallo ed il successivo distacco dei suoi granuli durante le varie operazioni eseguite nel corso del processo di ossidazione, determina appunto tale diffusa, minutissima punteggiatura. Questo difetto può essere talvolta eliminato con una pulitura meccanica profonda.

BIBLIOGRAFIA

Bertorelle E. "Trattato di Galvanotecnica", IV edizione, vol. II, Milano, Hoepli 1977

A.K. Graham "Electroplating Engineering Handbook" 3a Edizione.

Pittator "Guida alla progettazione di impianti di pretrattamento e di verniciatura" Parte VII. La Rivista del Colore -Verniciatura Industriale 10, ri. 107, Marzo 1977.

Von D. Scherf Hochtemperature - Wärmepumpen für die Galvanotechnik". Galvanotechnik D 7968 Sanlgan 70 (1979) n.11