

## Scheda n. 8

### Anodizzazione all'Acido Solforico



## Scheda n. 8

### 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  $\mu\text{m}$ ) cioè in millesimi di millimetro. La Normativa Europea (norma UNI EN ISO 7599) prevede attualmente 5 classi di spessore:

<b>Classe</b>	<b>Spessore medio minimo</b> $\mu\text{m}$	<b>Spessore locale minimo</b> $\mu\text{m}$
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 la sua resistenza alla corrosione in esterno.

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  $\mu\text{m}$ , a causa della riduzione di brillantezza all'aumentare dello spessore. 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/dm<sup>2</sup>. 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 / dm<sup>2</sup> 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	5
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  $1 \text{ Ah/dm}^2$  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  $15 \div 20$  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  $10 \div 12$  g/l. Tali

impianti essendo dotati anche di in 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 in uno dei modi seguenti:

- insufflando uniformemente aria lungo tutto il fondo della vasca
- mediante ugelli “Venturi”, con conseguente riduzione dell’overspray di acido solforico e aumento della conducibilità della soluzione, rispetto a quanto avviene con l’insufflazione d’aria

L’agitazione 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 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 m<sup>2</sup> 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. Esistono in commercio altri additivi, principalmente a base alcolica, che consentono di evitare gli inconvenienti, precedentemente citati, nel caso dell’utilizzo di acido ossalico.

### 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-0). 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*

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

#### 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 immergerli in un bicchiere da 250 ml. Diluire con circa 100 ml di acqua distillata, aggiungere 1 ml di  $H_3PO_4$  conc. e 20 ml di  $H_2SO_4$  1:1. Scaldare la soluzione fino a circa 70°C. Titolare a caldo con la soluzione di  $KMnO_4$  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*

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

*N.B. L'acido ossalico ha formula  $H_2C_2O_4 - 2H_2O$ .*

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  $m^2$  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*

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

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