

Scheda n. 12

Fissaggio



Scheda n. 12

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 oramai 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 (o acetato) 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 (MOPLÉN). 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 superficie 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

$A \times 1.051 = \text{g/l di nichel solfato (NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O)}$

Se invece si usa acetato,

$A \times 0.995 = \text{g/l di nichel acetato (Ni (CH}_3\text{COO)}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O)}$

oppure

$A \times 0.235 = \text{g/l di nichel (Ni}^{++}\text{)}$

Frequenza del controllo

2 volte alla settimana.

Fissaggio a bassa temperatura

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 "fioritura", 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 ed 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.