



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Rimozione dei Residui di Pulimentatura da ZAMAK mediante Lavaggio a Ultrasuoni e Relativo Studio della Corrosione

Removal of Polishing Residues from ZAMAK using Ultrasonic Cleaning and Corrosion Study of the Metal Surface

Relatore

Prof. Pierandrea Lo Nostro

Correlatore

Dr. Moira Ambrosi

Candidato

Marco Lombardi

INDICE

- Abstract.....Pag 3
- Introduzione.....Pag 4
- Materiali e Metodi.....Pag 9
- Risultati e Discussione.....Pag 18
- Conclusioni.....Pag 55
- Bibliografia.....Pag 56

ABSTRACT

Il lavaggio ad ultrasuoni di superfici metalliche è una tecnica ampiamente usata sia per la sua rapidità sia per l'ottenimento di un grado di pulizia difficilmente raggiungibile con altre tecniche. Un bagno ad ultrasuoni necessita solitamente di una soluzione specifica a seconda del tipo di metallo che si intende lavare. La formulazione detergente impiegata in questo studio, permette di lavare molti metalli impiegati in processi industriali, ad eccezione della ZAMAK e dell'alluminio, i quali vanno incontro a una marcata corrosione in tempi relativamente brevi. Questo studio ha permesso di stabilire l'agente presente nella formulazione industriale che porta alla corrosione del metallo e quindi alle ipotesi alternative che possono essere avanzate per rimediare al problema.

INTRODUZIONE

L'oggetto di questo studio è la rimozione dei residui dovuti al processo di pulimentatura industriale, dalla superficie della ZAMAK (chiamata anche ZAMA). Quest'ultima è una lega costituita da zinco, rame, magnesio e alluminio che viene largamente impiegata nella produzione di vari oggetti di consumo come giocattoli e accessori per la moda, ma anche in settori più specifici come ad esempio nelle tubazioni degli impianti per lo sfruttamento dello Shale Gas. Esistono tre principali tipi di questa lega che differiscono leggermente per le percentuali di rame e alluminio contenute.

Tabella 1: composizione di alcune leghe ZAMAK (C. Ammen, 1999)

<i>Lega</i>	<i>% Al</i>	<i>% Cu</i>	<i>% Mg</i>
Zama 12	3,9 - 4,3	2,7 - 3,5	0,02 - 0,05
Zama 13	3,9 - 4,3	Max 0,03	0,03 - 0,04
Zama 15	3,9 - 4,3	1 - 1,25	0,03 - 0,04

La ZAMA 12 presenta la maggior durezza e resistenza alla trazione, la 13 presenta la maggior resistenza alla corrosione e all'urto, mentre la 15 riunisce in se i pregi delle altre due. Lo zinco comunque è l'elemento di gran lunga più presente nella lega, con percentuali oltre il 90% e di conseguenza le caratteristiche delle leghe ZAMAK sono molto simili a quelle dello zinco. La presenza

dell'alluminio e del magnesio migliora la resistenza alla corrosione, mentre il rame ne migliora la lavorabilità (C. Ammen, 1999). In soluzioni acquose, a meno di reazioni particolari, resistono a pH compresi tra 5 e 11,5. (X. G. Zhang, 2013)

La pulimentatura è un processo che viene solitamente svolto prima dei processi di galvanizzazione con lo scopo di rendere la superficie del metallo adatta ai successivi trattamenti. Viene svolta con macchine dette pulimentatrici che utilizzano grosse spazzole e apposite paste abrasive. Al termine di tale processo il metallo risulta ricoperto da residui di paste, mescolate a polveri del metallo stesso che ovviamente devono essere eliminati (Oberg E.,2000). Uno dei possibili metodi di eliminazione è il lavaggio a ultrasuoni, che in generale sfrutta vasche da circa 40 L riempite con una apposita soluzione pulente e un telaio in acciaio inox a cui vengono agganciati circa 50 pezzi di metallo, sui quali vengono lasciati agire gli ultrasuoni per circa 3 minuti a 65 °C. La stessa soluzione rimane operativa per numerosi cicli di lavaggio. Nel nostro caso la soluzione (per la composizione della soluzione si rimanda alla sezione materiali e metodi) è in grado di lavare efficacemente ogni tipo di metallo tranne la ZAMAK e l'alluminio. Infatti durante il lavaggio si forma una schiuma bianca molto fine proveniente dal metallo e dopo il decimo ciclo di lavaggio la soluzione perde la sua azione pulente. Si può facilmente intuire la

gravità del problema, in quanto per permettere la ripresa del processo di pulizia è necessario sostituire la soluzione, con grande spreco di tempo e risorse. Con nessun altro metallo si ha tale comportamento e la soluzione resta operativa per tutta la giornata. Scopo del presente lavoro è la comprensione dei fenomeni concorrenti durante il lavaggio con ultrasuoni di campioni di ZAMAK pulimentati ed eventualmente la proposta di soluzioni alternative.

Ipotesi e informazioni preliminari

Esperimenti precedenti a questo studio hanno mostrato che la soluzione è in grado di lavare con successo l'ottone, mentre con l'alluminio si ripresentava il fenomeno descritto in precedenza. Dato che l'ottone è composto prevalentemente da rame e zinco, elementi che ritroviamo anche nella ZAMAK, abbiamo inizialmente escluso questi due metalli dalle possibili cause del problema. Si è quindi supposto che la causa del problema fosse dovuta alla presenza di alluminio nella ZAMAK. Di seguito sono riportati gli spettri IR della pasta di pulimentatura e dell'acido stearico. Data la forte similitudine tra i due spettri si può concludere che la pasta di pulimentatura usata per la ZAMAK sia composta da stearati.

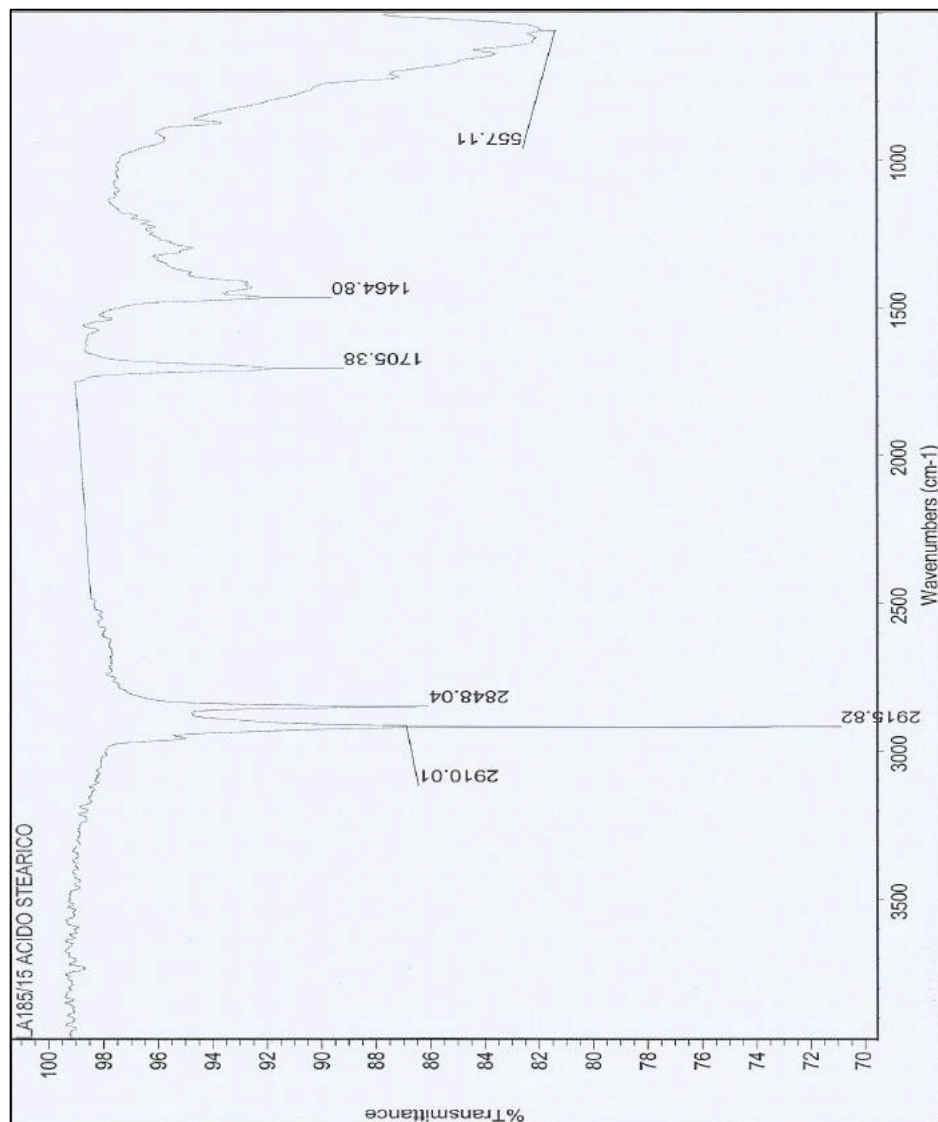


Figura 1: Spettro IR dell'acido stearico.

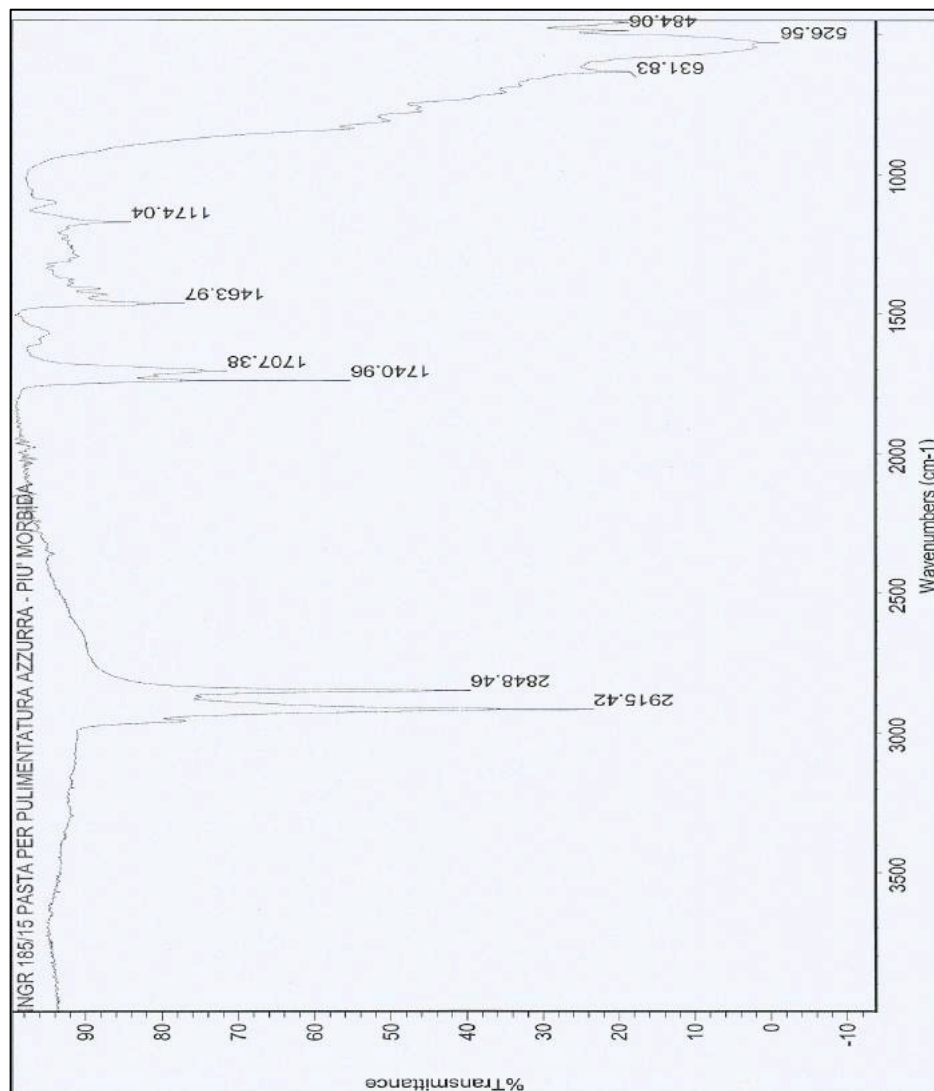


Figura 2: Spettro IR della pasta di pulimentatura usata per la ZAMAK.

MATERIALI E METODI

Prima di procedere con i dettagli tecnici delle operazioni svolte in laboratorio, reputo utile introdurre alcuni concetti sugli ultrasuoni e sul meccanismo con cui essi agiscono nel processo di lavaggio. Gli ultrasuoni sono onde sonore di frequenza superiore a 20 kHz, che è il limite superiore di sensibilità dell'orecchio umano. Per il lavaggio a ultrasuoni vengono comunemente impiegate frequenze che vanno dai 20 ai 100 kHz. Gli ultrasuoni vengono generati da vari tipi di trasduttori piezoelettrici che vibrano alla frequenza richiesta. Tali dispositivi vengono di solito posizionati sul fondo o ai lati del bagno. Esistono bagni di diverse dimensioni, dalle vasche industriali che possono contenere anche 400 L di soluzione fino ad arrivare a quelli usati nei laboratori che contengono comunemente dai 2 ai 4 L (F.J Fuchs, 1992). Il fenomeno alla base del lavaggio con ultrasuoni è detto "cavitazione".

Gli ultrasuoni generano all'interno della soluzione minuscole bollicine di gas dell'ordine di grandezza del micron che, una volta formate, assorbono energia dagli ultrasuoni stessi crescendo di dimensioni. Tale crescita si arresta quando tale "cavità" diventa troppo grande per continuare ad assorbire energia in modo efficiente e di conseguenza la bolla implode su se stessa. (figura 3). Tale implosione genera un "hot spot" con temperature che

raggiungono i 5000 °C e pressioni di circa 1000 atm. La vita di questo “spot” è dell’ordine dei microsecondi e non ha grossi effetti sulla temperatura della soluzione, che rimane prossima alla temperatura iniziale. L’effetto di questa implosione è di generare, localmente, un ambiente con temperature e pressioni difficilmente riproducibili che ad esempio viene sfruttato in sonochimica per accelerare la cinetica di reazioni come le organometalliche e le idrogenazioni catalitiche con nickel, platino o palladio. (S. Suslick, 1994).

L’implosione genera inoltre delle onde d’urto che a loro volta generano flussi di liquido di dimensioni circa 1/10 della cavità originale e che hanno velocità di propagazione di circa 400 km/h. Quando l’implosione avviene vicino a una superficie, tali flussi di liquido colpiscono la superficie rimuovendo per via meccanica eventuali residui presenti: il risultato è una pulizia molto rapida e difficilmente ottenibile con altre tecniche. (Cleaning Technologies Group, 2014).

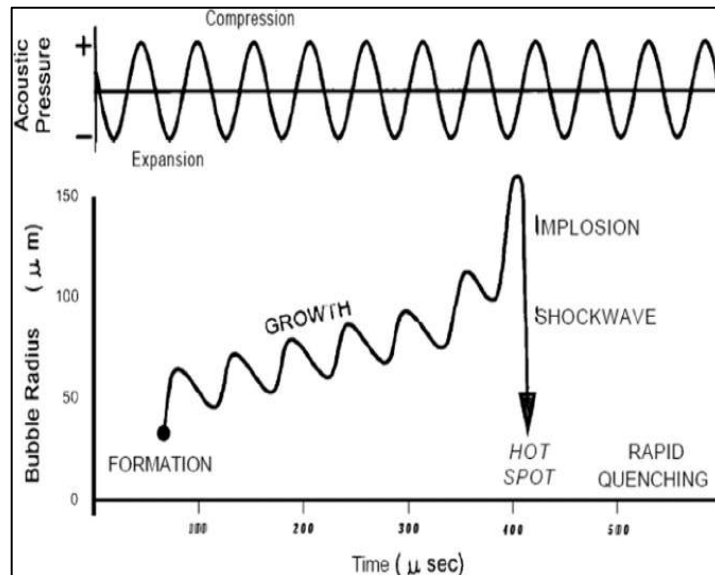


Figura 3: Crescita e implosione della cavità durante il processo di cavitazione.(S. Suslick, 1994).

Ovviamente è di fondamentale importanza la scelta di un'adeguata soluzione detergente, in modo da aggiungere un contributo di tipo chimico-fisico all'azione meccanica degli ultrasuoni. La soluzione verrà selezionata in base al tipo di materiale da rimuovere, comunque è preferibile usare soluzioni acquose poiché l'acqua è un'ottimo solvente, non infiammabile e non tossico. Alla soluzione acquosa si aggiungono comunemente dei tensioattivi che hanno lo scopo di permettere una miglior diffusione degli ultrasuoni (C. Wick, 1985). La soluzione scelta deve risultare efficace per la pulizia, ma allo stesso tempo innocua per la superficie da lavare. Il fenomeno della cavitazione

dipende principalmente da: viscosità della soluzione, presenza di gas in soluzione, temperatura, frequenza e intensità degli ultrasuoni. Soluzioni altamente viscosi impediscono la diffusione degli ultrasuoni e quindi il processo di cavitazione. Se è presente del gas disciolto esso assorbe tutta l'energia che sarebbe invece destinata all'accrescimento della cavità, impedendo del tutto il processo di cavitazione. Per questo motivo, prima di procedere con le operazioni di lavaggio, si lasciano agire gli ultrasuoni sulla soluzione per un tempo che può essere di pochi minuti per le vasche più piccole fino ad arrivare a più di un'ora per le vasche più grandi. In questo modo il gas inizialmente disciolto in soluzione viene eliminato. Generalmente maggiore è la temperatura maggiore è l'intensità della cavitazione, comunque in nessun caso va raggiunta la temperatura di ebollizione del liquido così da evitare la formazione di gas in soluzione. Infine l'intensità di cavitazione è inversamente proporzionale alla frequenza degli ultrasuoni e direttamente proporzionale alla loro intensità. Ad alte frequenze infatti si generano cavità più piccole che generano implosioni di minor portata (Cleaning Technologies Group, 2014). La cavitazione tuttavia risulta dannosa per la superficie del metallo, infatti le implosioni che avvengono vicino ad essa corrodono il metallo, a causa delle alte temperature e pressioni sviluppate e ai flussi di liquido che colpiscono la superficie.

Per questo motivo i tempi di immersione dei metalli nel bagno sono generalmente di pochi minuti. (Nuno L.P.A de Moraes, 2002)

Il lavaggio dei campioni è sempre stato realizzato in un bagno CEIA cp104 (figura 4) con i seguenti parametri di utilizzo:

- Intensità ultrasuoni: 99% (su scala da 0 a 99%)
- Temperatura della soluzione: 65 °C
- Frequenza ultrasuoni: 39 kHz
- Volume soluzione: 4 L

Il pHmetro utilizzato per le misurazioni è stato calibrato con soluzioni standard a pH 7 e a pH 9. Si ammette che la presenza degli altri soluti nella formulazione non interferisca con la calibrazione dello strumento. La soluzione pulente era composta da 3% di monoetanolamina (MEA) e 0,3 % di detergente UG6 (percentuali in peso).

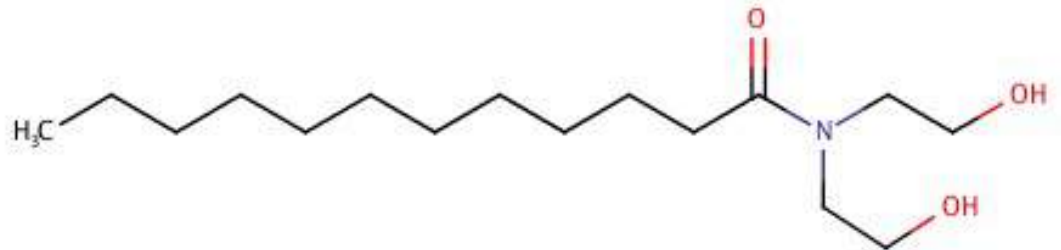
Tale detergente contiene:

- Monoetanolamina (MEA):
50% in peso, responsabile dell'azione pulente.



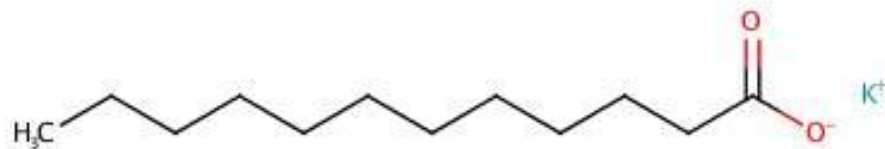
- Cocodietanolammide:

2,5% in peso, tensioattivo, conferisce brillantezza al metallo.



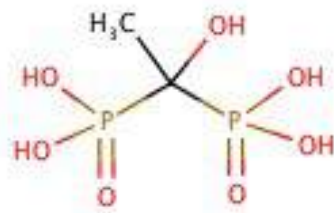
- Coccoato di potassio:

10% in peso, tensioattivo, rende la soluzione trasparente, limita la formazione di schiuma e rende il metallo facilmente risciacquabile. Deriva dall'olio di cocco che è una miscela di acidi grassi con il 42-53% di acido laurico(Thomas A.,2000).

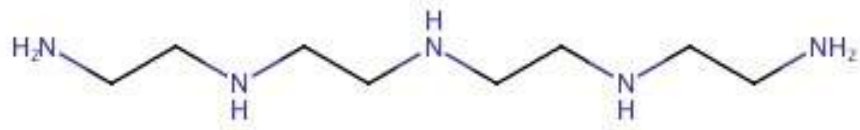


- Acido etidronico (HEDP):

25% in peso, complessante criptante, rimuove la patina di ossido di metalli.



- Tetraetilenpentammina (TEPA): 2,5% in peso, accelera l'azione pulente.



- Acido dodecilbenzensolfonico (ABDS): 10% in peso, tensioattivo, migliora la diffusione degli ultrasuoni.

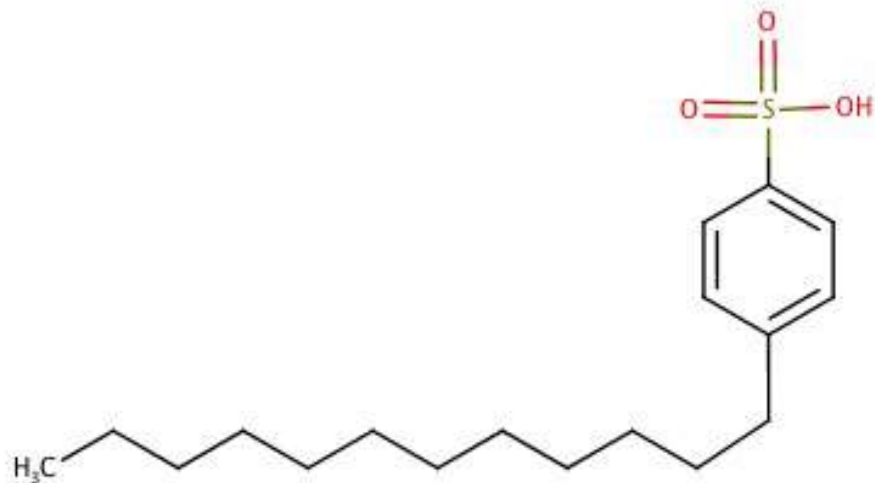




Figura 4: Bagno a ultrasuoni e pHmetro.

Metalli oggetto di studio:

- ZAMAK (vedi tabella 2 per la composizione fornita dal produttore)

% Al	% Cu	% Mg	% Pb	% Cd	% Sn	% Si	% Fe	% Ni	% Zn
4.025	0.773	0.041	0.0027	0.0002	0.0004	0.030	0.0127	0.0006	95.13

Tabella 2: composizione della ZAMAK nelle analisi.

- Alluminio: usato solo per valutarne il comportamento in relazione alla ZAMAK poiché ritenuto responsabile del problema descritto.

La superficie del metallo è stata studiata tramite misure di angolo di contatto e di microscopia elettronica a scansione (SEM).

Le misure di angolo di contatto sono state svolte in condizioni standard di temperatura e pressione, con uno strumento della Rame-Hart modello RHI 2001 e utilizzando 3 diversi liquidi: acqua, decano e decanolo.

Le misure di microscopia elettronica a scansione sono state svolte in condizioni standard di temperatura e pressione, utilizzando un FEG-SEM Sigma della Zeiss.

Le misure di massa e resistenza sono state svolte in condizioni standard di temperatura e pressione utilizzando rispettivamente una bilancia analitica Mettler AE163 e un multimetro Mitek MK 5001.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Filtrazione di una soluzione esausta

Dopo aver effettuato dieci cicli di lavaggio industriali su campioni di ZAMAK ed essere arrivati al punto in cui la soluzione non era più in grado di svolgere la sua azione, è stata effettuata una filtrazione per scongiurare la presenza di sospensioni tali da impedire la diffusione degli ultrasuoni. La soluzione è stata filtrata per gravità, dato che l'uso di una pompa da vuoto causava la formazione di quantità di schiuma tali da rendere impossibile l'operazione. Il risultato è stata l'assenza di sospensioni o precipitati.

Riproduzione in laboratorio del fenomeno industriale

Il bagno è stato riempito con una soluzione al 3% w/w di MEA e 0,3% w/w di detergente UG6, dopo di che sono stati lavati uno dopo l'altro singoli pezzi di ZAMAK e alluminio. La permanenza di ogni pezzo nel bagno è stata di circa 3 minuti. La soluzione tuttavia non ha mai perso il suo potere pulente. L'unico fenomeno osservato è stata la comparsa della schiuma bianca. In effetti in nessuno degli esperimenti messi in atto siamo mai riusciti a rendere la soluzione di partenza "non detergente". Sono stati fatti anche tentativi estremi prolungando i tempi di immersione fino a

più di un'ora e lavando anche 100 pezzi di metallo in successione. Il volume della vasca industriale è di 40 L e i pezzi lavati per ciclo prima che la soluzione cessi di agire sono 40. Lavorando con 4 L di soluzione era prevedibile che dopo 10 pezzi lavati il problema si presentasse. Tale approccio si è rivelato fallimentare e di conseguenza negli esperimenti successivi ci siamo concentrati sull'unico fenomeno che era possibile osservare: la comparsa della schiuma.

Durante i primi test la schiuma è stata osservata attentamente e, considerando sia la tipologia che il fatto che si generava dalla superficie del metallo, è stato ipotizzato che fosse un gas sviluppato dalla corrosione e probabilmente idrogeno. Questa ipotesi spiegherebbe perché non si riesca a riprodurre il problema. Infatti oltre al maggior numero di pezzi lavati per ciclo, nelle vasche industriali si accumulano molti più residui i quali contengono limatura di ZAMAK che continuerebbe a generare idrogeno anche quando non è in atto il lavaggio di "pezzi". La figura 5 mostra il fenomeno riscontrato.



Figura 5: Si nota il gas scaturire dal metallo.



Figure 6 & 7: ZAMAK prima e dopo un lavaggio a ultrasuoni.

Misura del pH e aspetti elettrochimici

Per aspetti elettrochimici si intende la corrosione bimetallica che è un tipo di corrosione galvanica che avviene tra due metalli posti in contatto elettrico tra loro in una soluzione corrosiva conduttrice (National Physical Laboratory, 2000). A causa dei diversi potenziali di riduzione, si avrà una corrente che fluisce dal metallo meno nobile (anodo) verso quello più nobile (catodo). Il risultato è un aumento della corrosione dell'anodo, che a seconda della differenza tra i potenziali può essere anche molto grave.

Tale corrosione si manifesta anche nelle leghe a causa dei diversi metalli di cui sono composte. (National Physical Laboratory, 2000). I supporti di acciaio inox usati per immergere i metalli nel bagno, avrebbero quindi aggiunto un ulteriore contatto tra metalli diversi. Nel caso dell'alluminio, in assenza del contatto con l'acciaio la corrosione bimetallica è assente, mentre per la ZAMAK data la presenza di zinco e alluminio si avrebbe comunque questo tipo di corrosione. Il contatto con l'acciaio non fa altro che aggiungere un terzo tipo di contatto metallico, incrementando la corrosione già presente.

Infatti l'acciaio inox si comporta da catodo sia nei confronti dell'alluminio sia dello zinco. (David R. Bonhoff, 2005).

Si è quindi ipotizzato che tale fenomeno potesse essere la causa o quantomeno contribuire allo sviluppo di idrogeno dalla superficie

del metallo, quindi per tenere conto di tale fattore la misura del pH è stata eseguita in due modalità: con i due metalli immersi con supporti isolanti e con supporti conduttori. Come prima operazione è stato effettuato un controllo del pH della formulazione al 3% di MEA e 0,3% di detergente UG6 durante un lungo lavaggio durato 2 ore fatto su un singolo pezzo di ZAMAK. All'inizio dell'esperimento il pH della soluzione era di poco superiore a 11. Il grafico 1 mostra i risultati di tale esperimento: il pH subisce un calo subito dopo l'inizio della sonicazione per poi rimanere praticamente costante.

A questo punto è iniziata una lunga serie di prove mirate a far scomparire il flusso di gas tramite modulazioni del pH. Per acidificare si è preferito usare l'HEDP in quanto acido più forte a disposizione, per alcalinizzare si è scelta la MEA in quanto componente maggioritario della soluzione.

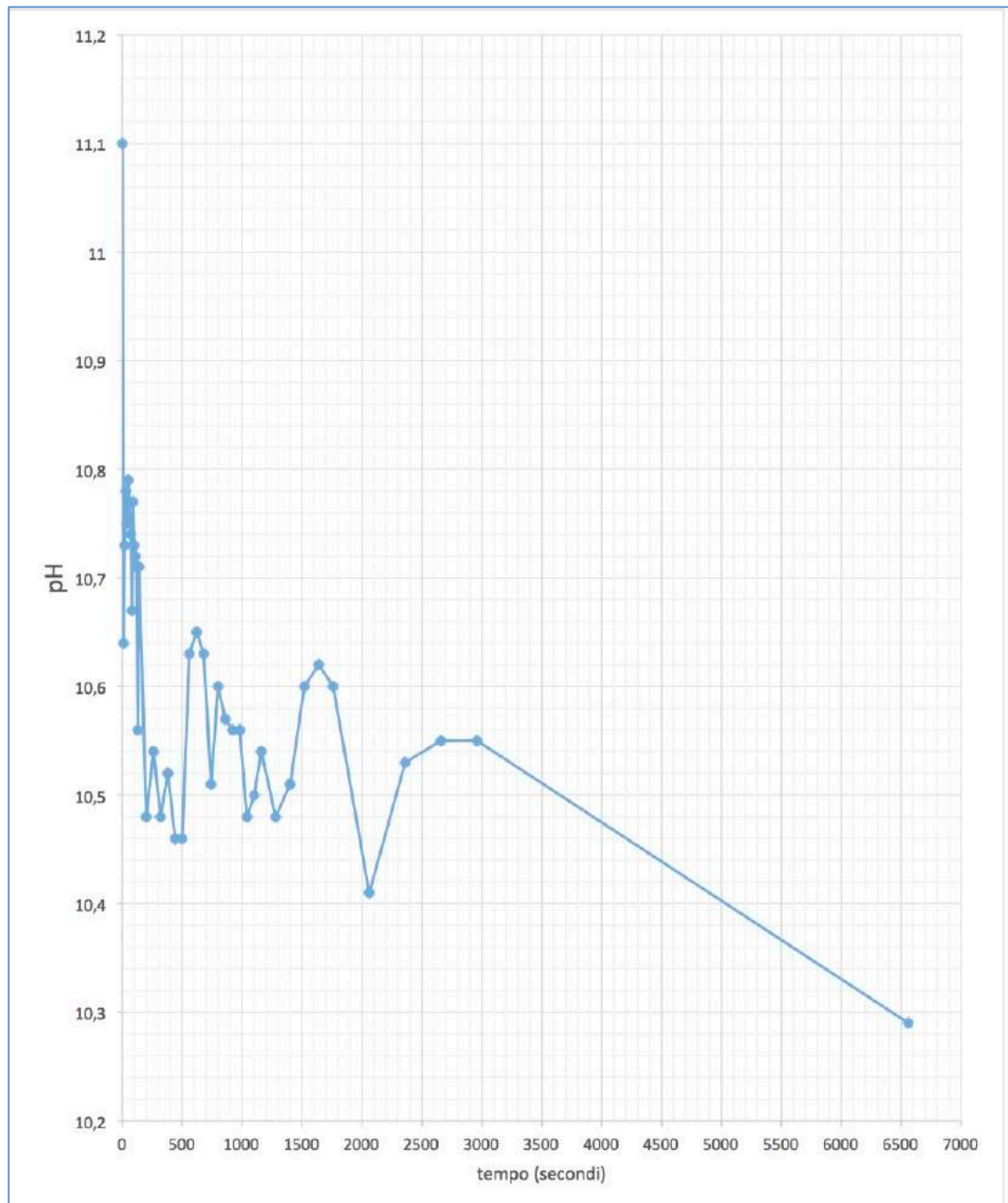


Grafico 1: andamento del pH durante il lavaggio.

Nel corso di tali prove è stato osservato che una maggior concentrazione di HEDP conduceva ad una più rapida comparsa del flusso di gas dalla ZAMAK, nonché a una maggiore intensità dello stesso. L'aggiunta di HEDP al contrario impediva la comparsa del gas dall'alluminio. Per capire se la causa era la maggior presenza di HEDP o semplicemente la diminuzione di pH, è stata effettuata la seguente prova di lavaggio: la soluzione originale è stata acidificata con HEDP fino a pH 7 per poi essere riportata a pH 11 con MEA. Se il fattore scatenante fosse stato il pH il flusso di gas proveniente dalla ZAMAK avrebbe avuto le stesse caratteristiche di quello che compariva nella soluzione originale, al contrario il flusso si formava con la stessa rapidità e intensità della soluzione a pH 7. Quindi è stata preparata una nuova soluzione contenente solo MEA e ADBS tale da dare un pH 8.5 se messa al 3% in peso. Si è scelto tale pH per cercare di conservare un minimo di alcalinità che è necessaria per la pulizia. Per riferirci in modo più chiaro alle varie soluzioni in gioco, d'ora in poi indicheremo con:

- “HEDP pH 11” la soluzione originale
- “HEDP pH 8,5” e “HEDP pH 7” soluzioni originali rispettivamente acidificate con HEDP fino ai pH indicati.
- “NO HEDP pH 8,5” la soluzione composta solo da MEA e ABDS a pH 8,5

- “NO HEDP pH 11” e “NO HEDP pH 7” soluzione precedenti acidificate/alcalinizzate con ABDS/MEA fino ai pH indicati.

Con le soluzioni precedentemente indicate sono state eseguite le prove indicate in tabella 3 dove :

- (is) indica che i metalli avevano supporti isolati.
- (c) indica che i metalli avevano supporti conduttori.
- v indica che si verifica la comparsa di gas.
- x indica che non si verifica la comparsa di gas.

Tali esperimenti consistevano di un lavaggio di un'ora per ogni metallo, nelle condizioni di pH indicate in tabella. Da questi primi esperimenti è risultato evidente che la ZAMAK genera flusso di gas solo in presenza di HEDP, mentre per l'alluminio si può ipotizzare che il responsabile sia il pH oppure un qualche altro componente in soluzione che ha un effetto su di lui simile a quello che ha l'HEDP sulla ZAMAK. Un altro importante risultato è stato quello di evidenziare come la corrosione della ZAMAK e dell'alluminio non fossero connesse e quindi la nostra ipotesi iniziale relativa all'alluminio presente in lega è stata smentita dalle evidenze sperimentali. Il ruolo del contatto elettrico è risultato essere secondario rispetto alla presenza dell'HEDP, sembra però che se presente acceleri non di molto la formazione del flusso di gas.

4 L pH	HEDP (is) Al	HEDP (is) zamak	HEDP (c) Al	HEDP (c) zamak	No HEDP (is) Al	No HEDP (is) zamak	No HEDP (c) Al	No HEDP (c) zamak
11	V	V	V	V	X	X	X	X
8,5	X	V	X	V	X	X	X	X
7	X	V	X	V	X	X	X	X

Tabella 3: mostra in quali esperimenti è comparso il flusso di gas.

Studio di soluzioni concentrate dei singoli componenti

L'esigenza di effettuare tale studio è nata dalla necessità di confermare definitivamente l'effetto dell' HEDP sulla ZAMAK, di confermare che effettivamente si corrode lo zinco e non altri elementi in lega e possibilmente di spiegare la corrosione dell'alluminio. Gli esperimenti si sono svolti nella seguente modalità: ogni componente è stato messo in un becker diverso con poca acqua, dopo di che vi sono stati inseriti un pezzetto di ZAMAK e uno di alluminio. Tali prove sono state svolte in condizioni di temperatura e pressione standard e senza l'uso degli ultrasuoni, il tempo di permanenza dei metalli nei becker è di 24 ore.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

- L'HEDP causa la produzione di un intenso flusso di gas proveniente dalla ZAMAK, la quale dopo breve tempo diventa nera e alla fine delle 24 ore risulta ricoperto da un composto bianco. L'alluminio invece non risente della presenza di tale acido.
- La TEPA genera un flusso di gas proveniente dalla ZAMAK meno intenso di quello generato dall' HEDP. L'alluminio non risente della presenza di tale componente.
- Il potassio coccoato genera un flusso di gas proveniente dall'alluminio di intensità paragonabile a quello della TEPA

sulla ZAMAK. Quest'ultima al contrario non risente della presenza del coccoato.

- La cocodietanolammide, la MEA e l' ADBS non generano nessun flusso di gas.

Dopo questi primi esperimenti, si è indagato l'effetto sinergico dei vari componenti, combinando in tutti i modi possibili i reagenti in vari becker e ponendo in ogni becker un pezzetto di alluminio e ZAMAK. L'unica differenza con i comportamenti osservati nei precedenti esperimenti è stata riscontrata nel comportamento della cocodietanolammide nei confronti dell'alluminio: essa se mescolata con coccoato, con MEA o con entrambi, genera un flusso di gas proveniente dal metallo simile a quello che genera il coccoato. Per capire quale, tra gli elementi che compongono la ZAMAK, generasse tale flusso di gas, si è analizzato il comportamento dello zinco e del rame puri in soluzioni concentrate di HEDP e TEPA, anche stavolta i due metalli sono rimasti nei becker per 24 ore. Il rame non dava origine a nessun tipo di fenomeno, rimanendo immutato. Lo zinco invece dava immediatamente un intenso flusso di gas, assumendo un colore analogo a quello assunto dalla ZAMAK e presentando alla fine lo stesso composto bianco in superficie. Tutta questa serie di esperimenti ha permesso di individuare definitivamente i responsabili della corrosione dei due metalli e inoltre ha

confermato l'ipotesi che l'elemento all'interno della ZAMAK che si corrode è lo zinco. Ricordando che eravamo sempre riusciti a lavare con successo l'ottone, si è deciso di ripetere tutte le precedenti prove su pezzi di ottone ed effettivamente non si è mai rilevato sviluppo di gas. Dato che anche l'ottone è una lega di zinco, si è cercata una spiegazione a questa sua resistenza verso i reagenti che invece attaccavano sia lo zinco puro che la ZAMAK. La risposta sta nella composizione della lega, in particolare nella percentuale di zinco presente. Il fenomeno più comune che causa la corrosione dell'ottone è la "dezincificazione" ovvero la corrosione selettiva dello zinco nella lega. Tale fenomeno si verifica quando il tenore di zinco è superiore al 15% e può avvenire in condizioni di utilizzo anche molto blande. Quindi agli ottoni commerciali, che spesso per esigenze di lavorabilità devono avere percentuali di zinco più alte, vengono aggiunti in lega altri elementi (alluminio, arsenico, stagno) proprio per impedire la "dezincificazione". (Yaofu Zhang, 2009)

Di seguito alcune immagini che chiariscono gli esperimenti effettuati.

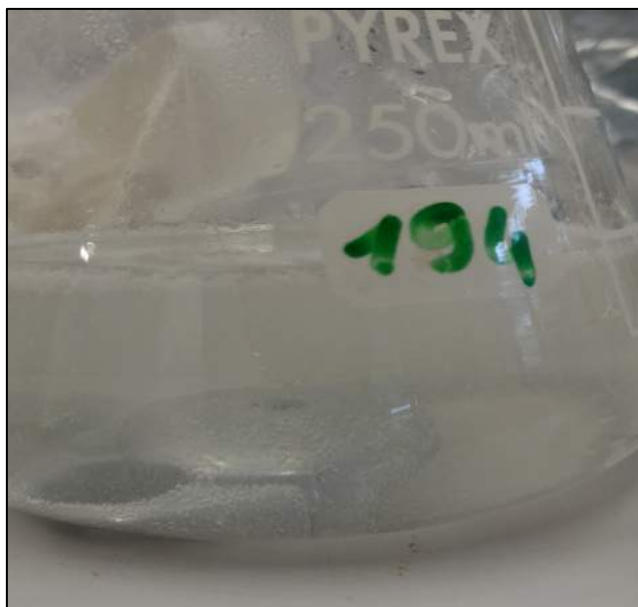


Figura 7: ZAMAK in TEPA, flusso di gas minore che con HEDP.

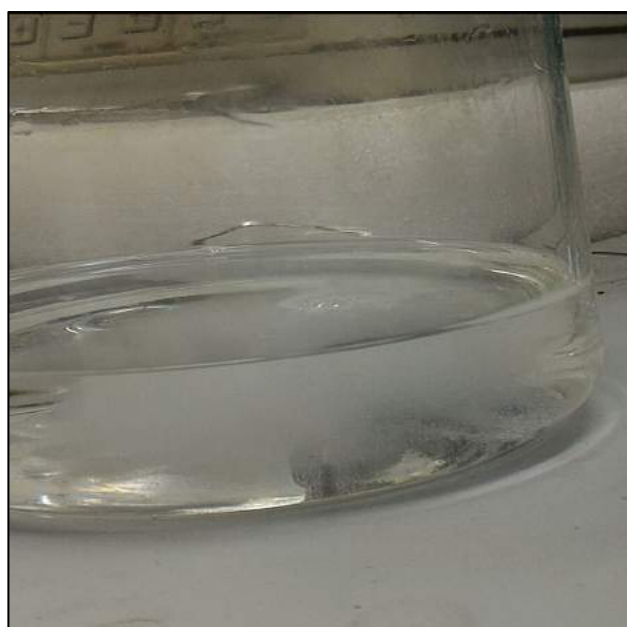


Figura 8: ZAMAK in HEDP, si nota l'ingente sviluppo di gas.

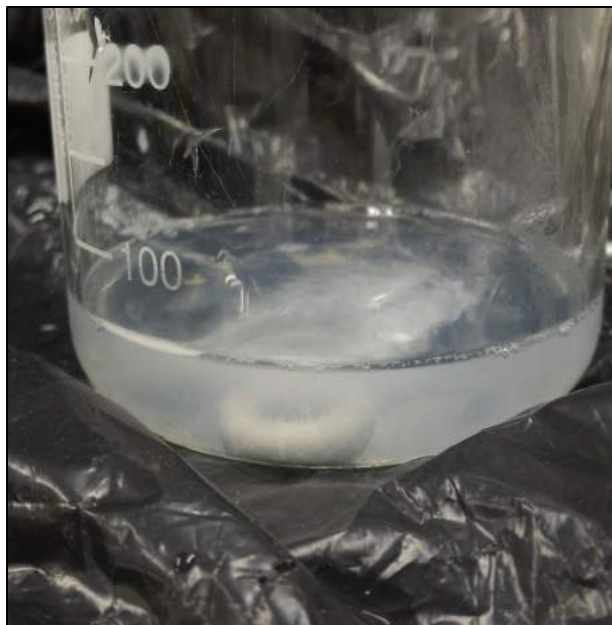


Figura 9: Alluminio in coccoato di potassio

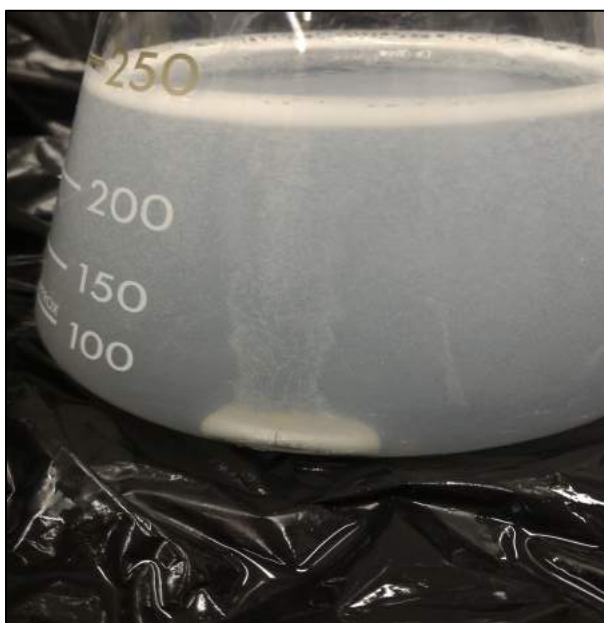


Figura 10: Alluminio in soluzione di MEA, coccoato di potassio e cocodietanolammide.

Immissione di gas nel bagno in funzione

Per confermare definitivamente l'ipotesi che, gas sviluppato nel bagno durante il lavaggio potesse inibire l'azione degli ultrasuoni, è stato fatto gorgogliare azoto all'interno del bagno. Inizialmente è stato fatto gorgogliare nella soluzione HEDP pH 11 senza metalli nel bagno e subito si è registrato un forte calo del rumore generato dal bagno e la scomparsa delle tipiche increspature sulla superficie della soluzione generate dagli ultrasuoni. Dopo di che si è provato a lavare un pezzo di ZAMAK "sporco" col flusso di azoto attivo, ma fintanto che tale flusso era presente il metallo non veniva lavato. Chiudendo la valvola dell'azoto, il rumore proveniente dal bagno tornava ad essere intenso e l'azione pulente si ripresentava.

Appare quindi evidente che gas sviluppato nella soluzione, blocca il lavaggio a ultrasuoni.

Angolo di Contatto

Le misure di angolo di contatto si sono svolte su 5 campioni di ZAMAK di cui 4 provenienti dagli esperimenti riassunti nella tabella di pagina 15 e uno proveniente dagli esperimenti nei becker. Sono stati scelti solo campioni di ZAMAK e non di alluminio, in quanto l'alluminio è stato oggetto di indagine solo perché inizialmente si pensava essere la causa della corrosione della ZAMAK. Una volta smentita tale ipotesi, l'alluminio non è stato più preso in considerazione per analisi successive.

I campioni sottoposti a misure di angolo di contatto sono quindi:

- ZAMAK HEDP pH 11
- ZAMAK HEDP pH 8,5
- ZAMAK NO HEDP pH 8,5
- ZAMAK proveniente dal becker con HEDP concentrato
- ZAMAK non trattata

Le misure si sono svolte nel seguente modo: 30 misure in totale per ogni campione e tipo di liquido depositato, ogni 5 misure veniva cambiata la zona di deposito della goccia, in modo da avere risultati il più possibile rappresentativi della superficie del campione. I liquidi depositati sono acqua, decano e decanolo.

Sono stati ottenuti i seguenti risultati: con decano e decanolo tutti i campioni hanno dato angoli di 0° , nel senso che la goccia si disperdeva completamente sul metallo.

Con acqua invece: (risultati espressi in media e deviazione standard)

- ZAMAK non trattata $77,4^\circ$; $\sigma = 0,3^\circ$; $\sigma \% = 0,4\%$
- ZAMAK NO HEDP pH 8,5 $65,3^\circ$; $\sigma = 4,9^\circ$; $\sigma \% = 7,5\%$
- ZAMAK HEDP pH 11 $59,1^\circ$; $\sigma = 8,8^\circ$; $\sigma \% = 15\%$
- ZAMAK HEDP pH 8,5 $39,3^\circ$; $\sigma = 9,8^\circ$; $\sigma \% = 25\%$
- ZAMAK BECKER 0°

I risultati ottenuti con acqua sono interessanti: osservando i valori dell'angolo, si vede come incrementando la concentrazione di HEDP la bagnabilità del metallo aumenta, effetto dovuto alla maggior corrosione e quindi alla presenza di fratture sulla superficie del metallo. Sul secondo campione, nonostante l'assenza dell'HEDP, una corrosione si registra comunque anche se meno intensa; essa è di tipo meccanico derivante dall'azione degli ultrasuoni. Interessanti anche i valori delle deviazioni standard che sono stati interpretati come indice dell'omogeneità della superficie.

Infatti per il secondo campione, che dovrebbe per ipotesi aver subito una corrosione più blanda rispetto ai campioni successivi,

la deviazione standard risulta almeno la metà di quella dei campioni seguenti, segno che la corrosione non ha generato delle grosse differenze tra i diversi punti della superficie.

Al contrario negli ultimi due abbiamo valori molto più alti, indice della possibilità di trovare in diversi punti della superficie fratture di profondità diverse. (K.J. Kubiak, 2011)

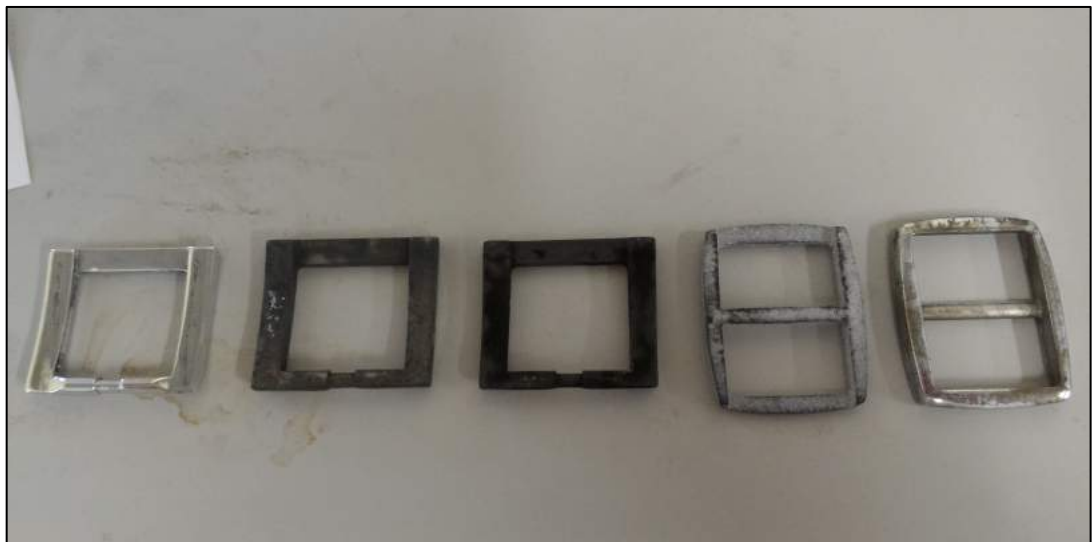


Figura 11: campioni di ZAMAK sui quali si sono svolte le misure di angolo di contatto, di resistenza e di massa.

Da sinistra a destra: ZAMAK non trattata; ZAMAK HEDP pH 11; ZAMAK HEDP pH 8,5 ; ZAMAK becker HEDP concentrato; ZAMAK no HEDP pH 8,5.

Misure di massa e resistenza elettrica

Questi dati sono stati raccolti per caratterizzare ulteriormente la corrosione e lo strato di materiale che ricopre il metallo. Le misure di massa sono state effettuate con una bilancia analitica e quelle di resistenza con un multimetro. I campioni analizzati sono gli stessi dell'angolo di contatto. Sono state fatte tre misure per campione e ne è stata fatta la media. I risultati sono riassunti in tabella 4 dove per ogni campione vengono riportate la massa iniziale, la massa finale, la perdita o il guadagno di massa in percentuale e la resistenza elettrica. I risultati indicati rappresentano le condizioni in cui il pezzo si trova dopo un'ora di trattamento nella soluzione indicata. Per il campione nel becker il tempo di trattamento è di 24 ore. La comune corrosione chimica dei metalli si svolge in vari cicli di formazione e distruzione di strati di ossido superficiali che alla fine consumano completamente il metallo (Piippo J., 1997). Ovviamente la formazione del primo strato di ossido determina inizialmente un aumento della massa. La successiva rimozione di tale strato determina poi una diminuzione di massa rispetto alla situazione iniziale poiché vengono rimossi insieme agli atomi di ossigeno anche gli ioni superficiali del metallo.

<i>Campione</i>	<i>Massa iniziale (g)</i>	<i>Massa Finale (g)</i>	<i>% persa/guadagnata</i>	<i>Resistenza (Ω)</i>
ZAMAK non trattata	7,8775 $\pm 0,0110$	//	//	0,6 $\pm 0,2$
ZAMAK pH 8,5 NO HEDP	7,4493 $\pm 0,0105$	7,9335 $\pm 0,0105$	+ 7,9	90 ± 17
ZAMAK HEDP pH 11	7,8764 $\pm 0,0107$	8,9965 $\pm 0,01$	+ 14,2	43500 ± 6974
ZAMAK HEDP pH 8,5	7,8782 $\pm 0,0113$	8,2491 $\pm 0,0102$	+ 4,7	105000 ± 18330
ZAMAK BECKER	7,4480 $\pm 0,0120$	5,9622 $\pm 0,0117$	- 20	infinita

Tabella 4: misure di massa e resistenza

Dai dati acquisiti si vede che un simile meccanismo avviene anche nelle nostre condizioni sperimentali, anche se per ora non possiamo dire se lo strato superficiale che si forma sia ossido o meno. Infatti per fenomeni di corrosione che scaturiscono da

particolari reazioni chimiche, come ad esempio quelle di complessazione, è probabile che lo strato superficiale che si forma contenga non solo ossido ma anche complessi del metallo (Florian B. Mansfeld, 1986). Il terzo campione, che è sottoposto ad una concentrazione di HEDP molto più bassa di quella del quarto campione, presenta un incremento di massa superiore a quest'ultimo. Si può ipotizzare che nel terzo campione il processo di accrescimento del primo strato di materiale sia ancora in corso, mentre nel quarto campione tale processo non solo è terminato, ma è anche iniziata la distruzione di tale strato e di conseguenza la massa di tale campione risulta minore di quella del precedente. Per quanto riguarda l'ultimo campione, la grande perdita di massa evidenzia il fatto che si sono susseguiti una serie di cicli di formazione e distruzione di strati di materiale. Per il secondo campione, che non è sottoposto all'azione dell'HEDP, si vede che comunque c'è la formazione di uno strato superficiale anche se non è detto che la sua natura sia la stessa rispetto a quella dei campioni precedenti. (Piippo J. ,1997) I dati sulla resistenza danno una prima informazione sul materiale che ricopre il metallo. Si vede che l'ultimo campione, che rappresenta il caso estremo della corrosione, si comporta come un isolante, mentre nei campioni intermedi la resistenza aumenta con la concentrazione di HEDP. Per una caratterizzazione più precisa dello strato

superficiale bisognerà attendere le analisi SEM, però intanto si può ipotizzare che sia ossido di zinco. Esso infatti è un semiconduttore che tuttavia in condizioni standard si comporta come un isolante data la sua grande “band gap” (Anderson Janotti, 2009).

Analisi SEM (Scanning Electron Microscopy)

Le analisi sono state effettuate su campioni ricavati tagliando i pezzi di ZAMAK usati per le misure precedenti in modo che potessero entrare nel portacampione. Per ogni campione si sono ottenute molte immagini, di cui in seguito verranno riportate le più significative. Inoltre è stato possibile effettuare l'analisi elementare della superficie con l'ausilio del detector EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) dello strumento, da cui si sono ottenuti spettri di emissione e percentuali degli elementi che compongono la porzione di superficie analizzata. Per ogni campione saranno quindi presentate immagini della superficie e i dati EDX relativi a diverse zone del singolo campione.

ZAMAK non trattata: figure 12 e 13

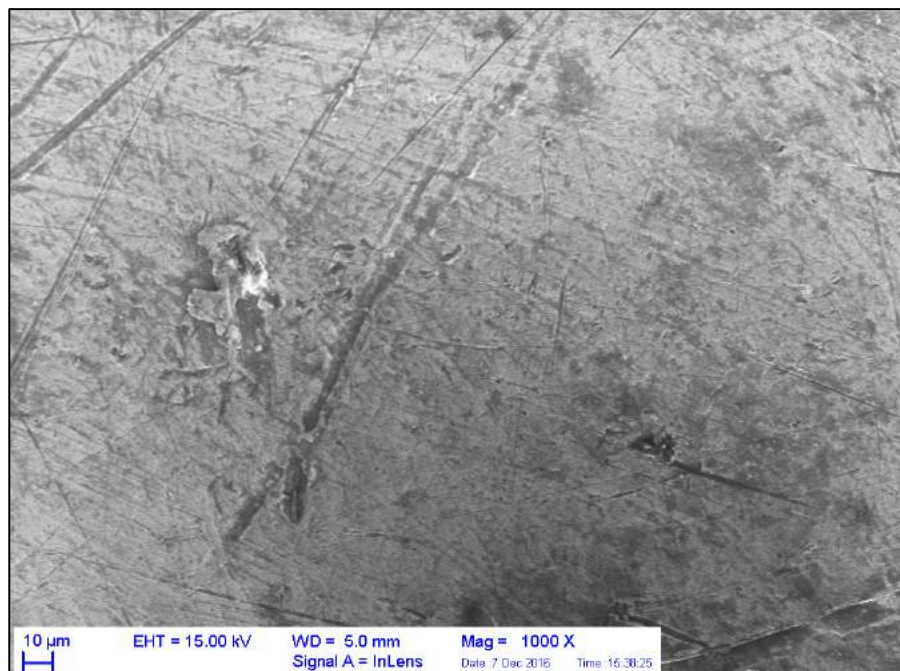
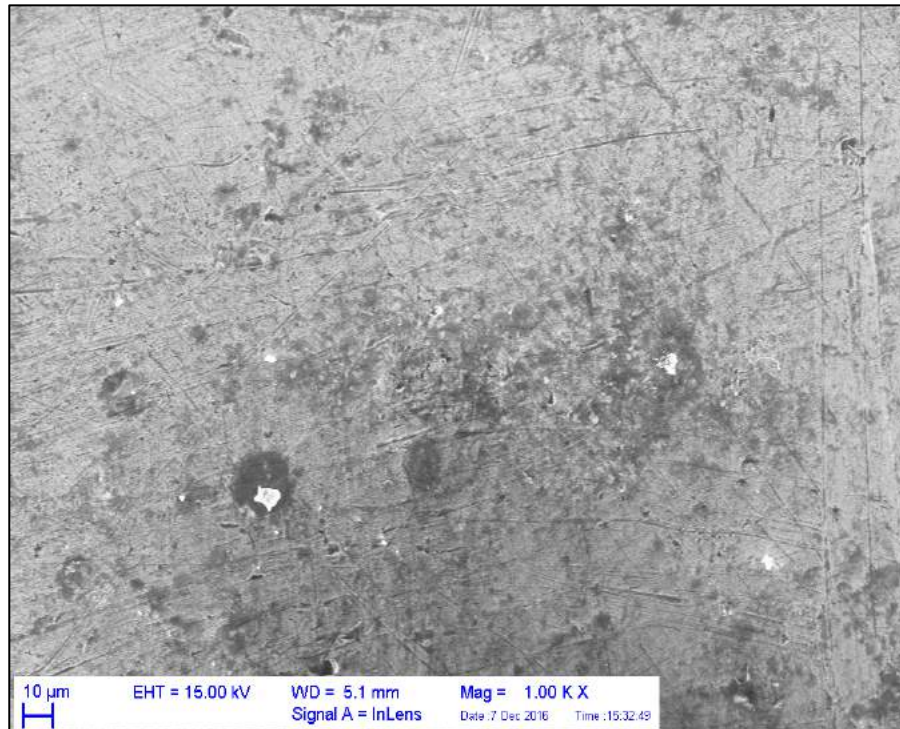


Tabella 5: composizione elementare zona 1, ZAMAK non trattata.

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	19,58	48,76
O	8,49	15,87
Al	3,56	3,95
Cl	0,32	0,27
Cu	0,83	0,39
Zn	67,22	30,76

Tabella 6: composizione elementare zona 2, ZAMAK non trattata.

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	14,92	42,09
O	6,66	14,11
Al	4,09	5,14
Cl	0,23	0,22
Cu	0,84	0,45
Zn	73,26	37,98

ZAMAK no HEDP pH 8.5: figure 14,15 e 16

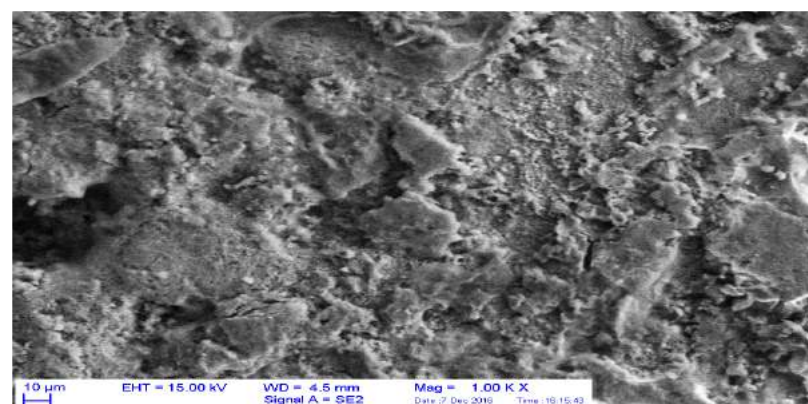
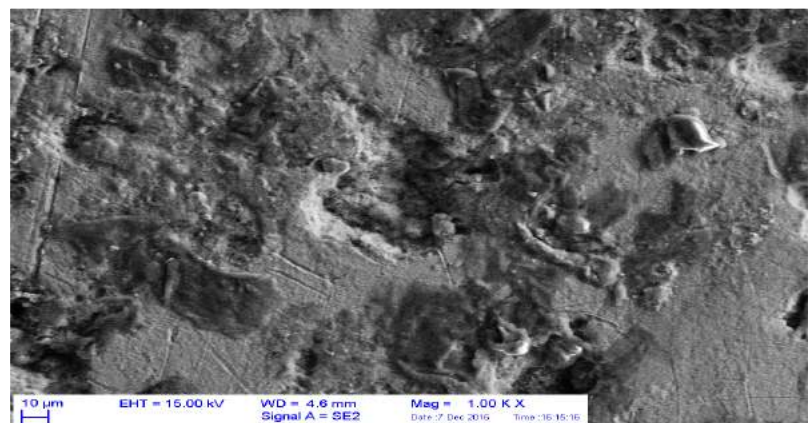
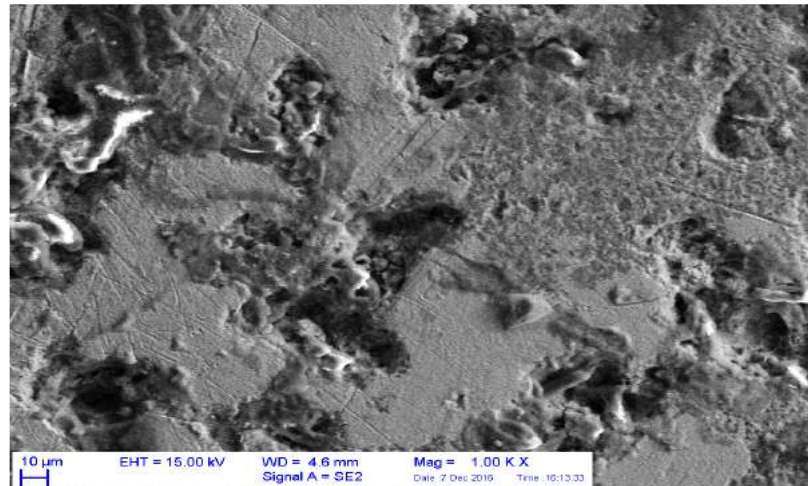


Tabella 7: composizione elementare zona 1, ZAMAK no HEDP
pH 8,5

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	29,80	50,64
O	27,01	34,46
Al	2,16	1,63
S	0,84	0,53
Ca	0,23	0,12
Cu	0,42	0,13
Zn	39,20	12,24

Tabella 8: composizione elementare zona 2, ZAMAK no HEDP
pH 8,5

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	35,10	56,32
O	25,92	31,22
Al	1,31	0,94
S	0,50	0,30
Ca	0,59	0,28
Cu	0,46	0,14
Zn	35,63	10,50

ZAMAK HEDP pH 11: figure 17,18 e 19

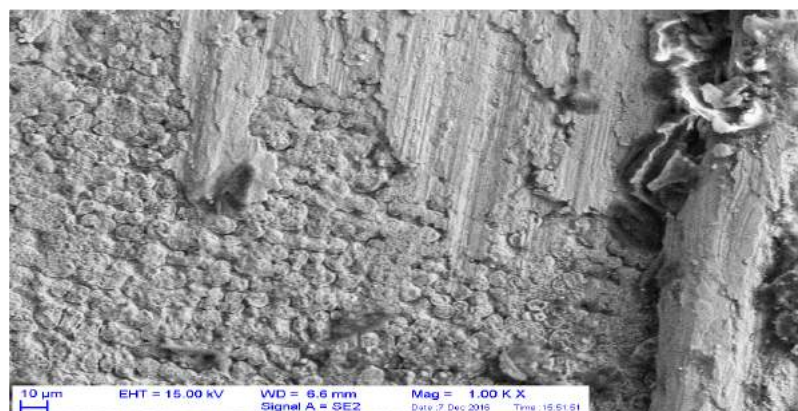
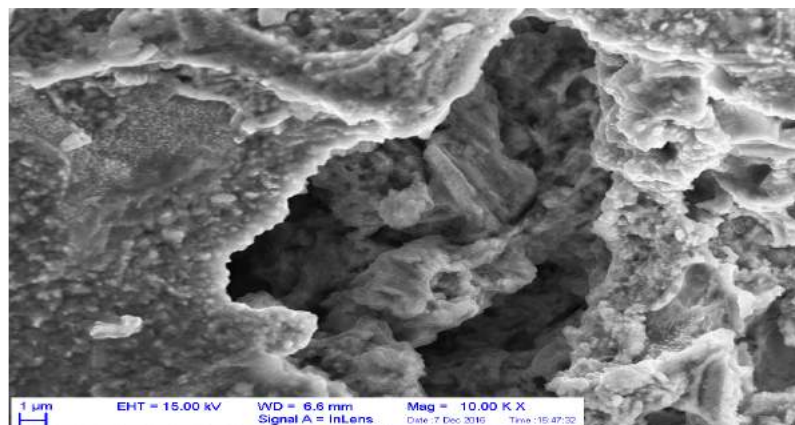
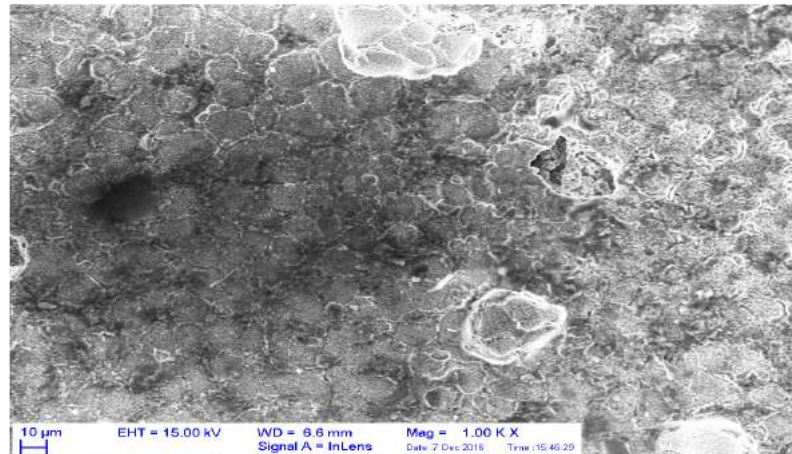


Tabella 9: composizione elementare zona 1, ZAMAK HEDP pH 11

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	33,23	62,30
O	12,45	17,53
Al	1,45	1,21
P	0,19	0,14
Cu	3,35	1,19
Zn	47,49	16,36

Tabella 10: composizione elementare zona 2, ZAMAK HEDP pH 11

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	34,11	61,69
O	15,19	20,63
Al	0,64	0,51
P	0,20	0,14
Cu	2,57	0,88
Zn	45,88	15,24

ZAMAK HEDP pH 8.5: figure 20,21 e 22

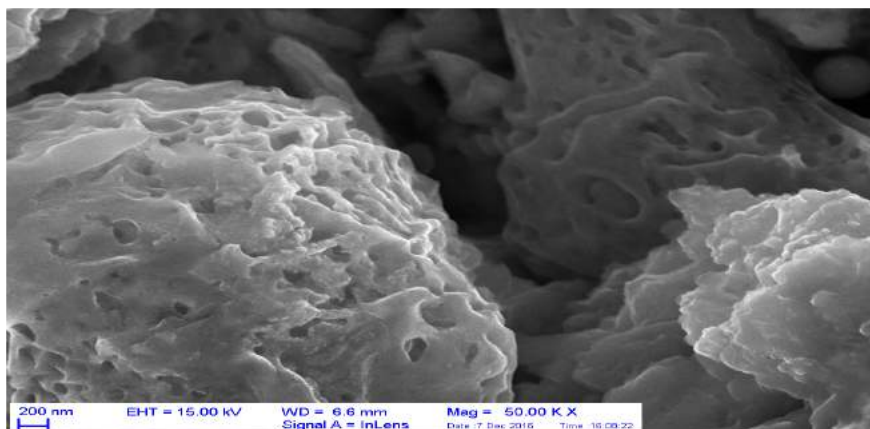
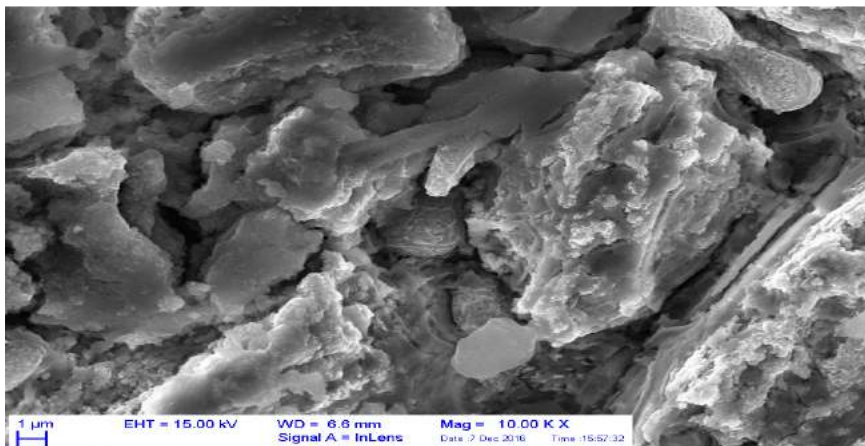
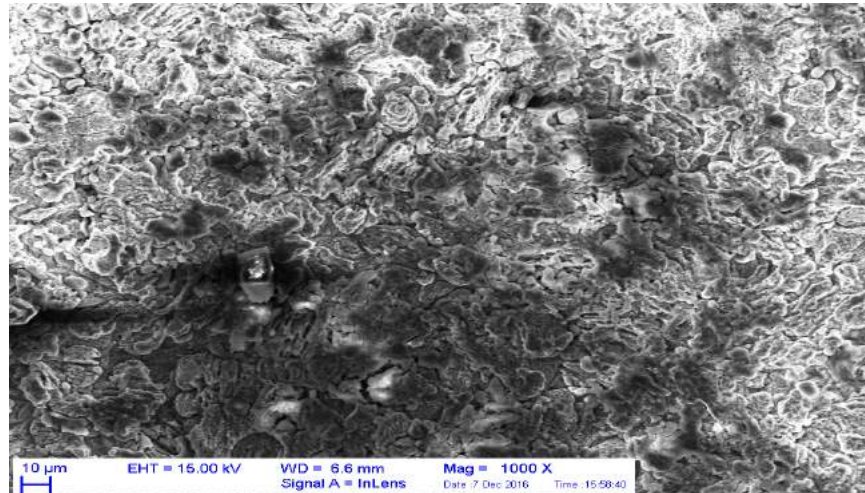


Tabella 11: composizione elementare zona 1, ZAMAK HEDP pH 8,5

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	15,81	32,42
O	23,91	36,79
Al	11,86	10,82
P	3,72	2,95
Cu	16,04	6,22
Zn	28,66	10,80

Tabella 12: composizione elementare zona 2, ZAMAK HEDP pH 8,5

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	20,64	38,95
O	24,62	34,88
Al	10,21	8,57
P	3,85	2,82
Cu	12,58	4,49
Zn	25,78	8,94

ZAMAK HEDP becker: figure 23,24 e 25

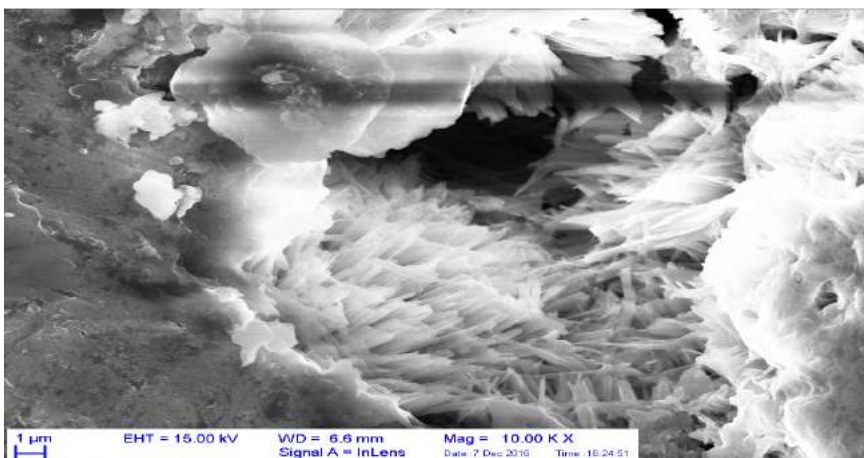
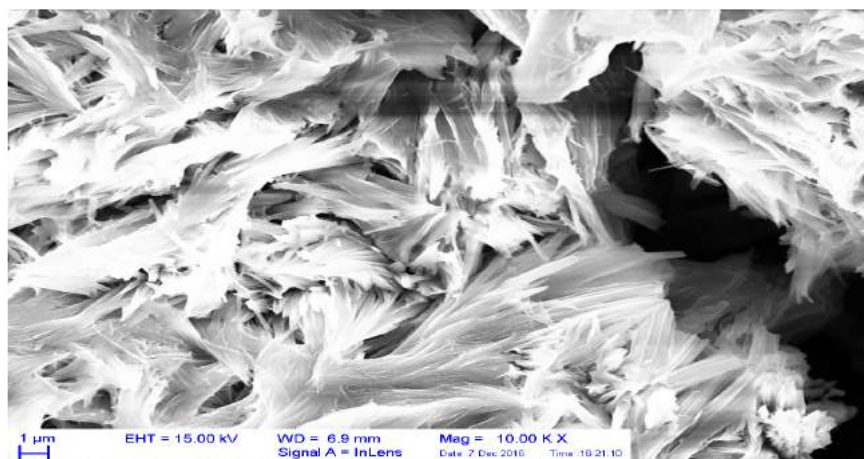
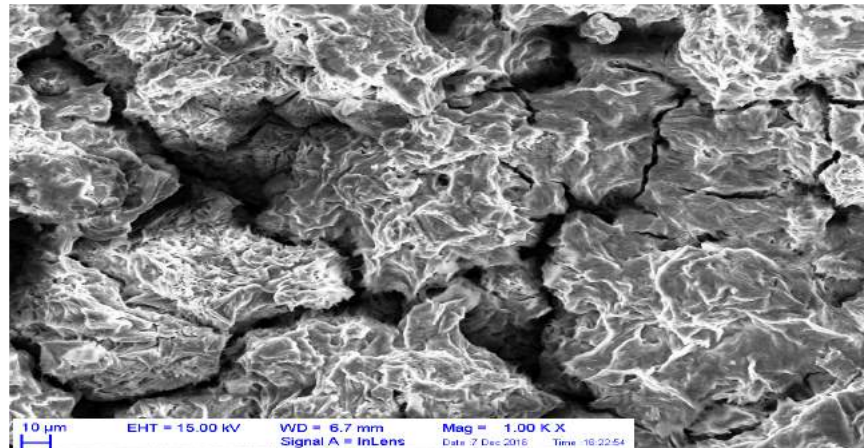


Tabella 13: composizione elementare zona 1, ZAMAK HEDP becker

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	16,89	27,40
O	45,76	55,74
Al	0,31	0,22
P	17,39	10,94
Cu	1,09	0,33
Zn	17,66	5,27

Tabella 14: composizione elementare zona 2, ZAMAK HEDP becker

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atomic %</i>
C	23,90	34,98
O	48,55	53,36
Al	0,35	0,23
P	14,04	7,97
Cu	0,46	0,13
Zn	11,76	3,16

Dalle immagini SEM si vede bene come l'incremento della concentrazione di HEDP porti a un sempre maggior danneggiamento della superficie. Si può inoltre notare lo strato di materiale che si viene a formare sulla superficie del metallo. Anche se la struttura di tale strato appare molto diversa passando dal penultimo all'ultimo campione, probabilmente si tratta sempre dello stesso composto, infatti va ricordato che l'ultimo campione è stato sottoposto al trattamento per un intero giorno e inoltre non erano attivi gli ultrasuoni. Questo strato superficiale sarebbe stato quindi libero di sviluppare la sua struttura caratteristica senza interventi esterni. Gli ultrasuoni, che come si sa danneggiano i film superficiali, potrebbero far assumere a tale film una struttura simile a quella del penultimo campione. (Nuno L.P.A De Morais, 2002).

Per ciò che riguarda il secondo campione si può ipotizzare che il tipo di corrosione sia diversa e di conseguenza anche la natura del film superficiale. I dati di analisi elementare danno informazioni importanti sulla composizione della superficie. Tali dati sono da considerarsi qualitativi in quanto rappresentano la composizione di una porzione di metallo dell'ordine del micrometro. Nella serie di campioni in cui è presente l'HEDP si nota un aumento nelle percentuali di ossigeno al crescere della concentrazione di acido, inoltre viene introdotto il fosforo che

invece non è presente né nel metallo puro né nel campione senza HEDP. La quantità di fosforo cresce con la concentrazione dell'acido. Si può quindi ipotizzare che per i campioni in cui è presente l'HEDP il film superficiale sia composto da ossido di zinco e da un sale o complesso che l'HEDP forma con lo zinco. Per il campione in assenza di HEDP si può ipotizzare che il film sia composto unicamente da ossido di zinco, data l'assenza del fosforo. La presenza di carbonio nel campione non trattato può essere spiegata tenendo conto del fatto che la ZAMAK esposta all'aria si passiva ricoprendosi di uno strato di ZnO e di $[Zn(OH)]_2CO_3$. (Piippo J. , 1997).

Ipotesi ed esperimenti finali

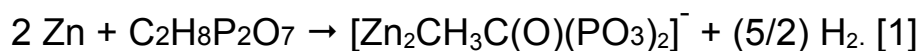
Tornando allo scopo principale delle nostre ricerche, ovvero trovare una soluzione adatta per il lavaggio a ultrasuoni della ZAMAK, è stata svolta una prova di lavaggio su scala industriale con la soluzione a pH 8,5 senza HEDP. Con tale soluzione non si registra mai lo sviluppo di gas e il bagno continua a rimanere operativo per tutta la giornata. Tuttavia la soluzione non riesce a rimuovere completamente i residui dal metallo. Di conseguenza in laboratorio si è provato ad alcalinizzare tale soluzione con MEA fino a pH 11 ed effettuare un lavaggio per verificare o meno la comparsa del gas. Tale prova è stata svolta con le modalità

operative descritte per gli esperimenti in tabella 3 e ha dato esito positivo permettendoci di affermare che è possibile aggiungere MEA in qualsivoglia quantità senza incorrere nella formazione di gas. Quindi è stata svolta una prova su scala industriale anche con la soluzione alcalinizzata ma nemmeno questa rimuove i residui in modo soddisfacente. Quindi è stato formulato un nuovo detergente UG6, togliendo dalla sua formulazione originaria l'HEDP ed è stato eseguito un lavaggio di prova in laboratorio con una soluzione al 3% di MEA e 0,3% di questo nuovo detergente. Nemmeno in questo caso si è riscontrato sviluppo di gas, tuttavia effettuando un lavaggio su scala industriale la soluzione non rimuoveva efficacemente i residui dal metallo. Aggiungendo altra TEPA a tale soluzione i residui vengono rimossi facilmente ma subito si verifica lo sviluppo di gas.

Al termine di tutti questi esperimenti si sono formulate delle ipotesi per quanto riguarda il fenomeno in questione:

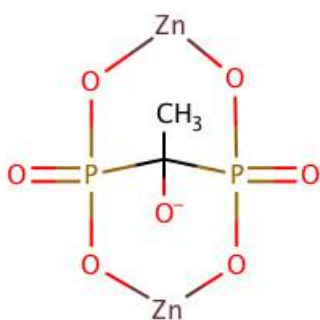
L'azione dell'HEDP presente in soluzione sullo zinco causa sviluppo di idrogeno, probabilmente secondo la reazione:

(H. S. Awad, 2004)



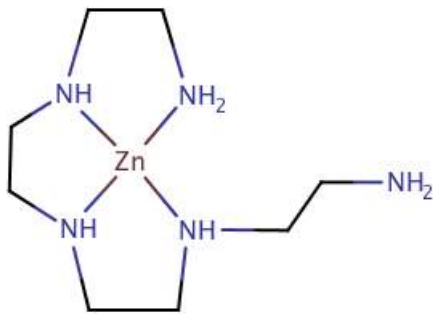
ed è proprio tale sviluppo di gas, proveniente sia dai pezzi di ZAMAK sottoposti al lavaggio sia dai residui di pulimentatura contenenti limatura di zinco accumulati nel bagno, a provocare il

problema descritto. Si può ragionevolmente ipotizzare che il film di cui si ricopre la ZAMAK in presenza di HEDP sia costituito dal complesso di zinco prodotto nella reazione [1] e da ossido di zinco. l'HEDP è un complessante criptante capace di dare complessi estremamente stabili con gli ioni metallici. La costante di stabilità del complesso indicato nella reazione [1] è di $2,3 \times 10^{22}$ (H.S. Awad, 2004) valore che supera di gran lunga quello dei complessi che l'HEDP forma con altri cationi bivalenti come ferro, magnesio e calcio. Ovviamente esistono più varietà di complessi Zn-HEDP tuttavia tra pH 5 e 11 la specie di gran lunga più abbondante è quella che abbiamo evidenziato in precedenza. A pH inferiori a 5 cominciano a presentarsi in quantità rilevanti i fosfonati liberi e il complesso $[ZnL]^{2-}$ con $L = [CH_3C(OH)(PO_3)_2]^{4-}$. (H.S Awad, 2004). La struttura ipotizzata per il complesso principale è la seguente:



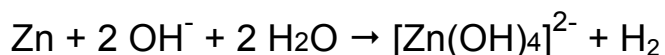
(N.V. Tsiurlnikova, 2016)

La TEPA ha un'azione del tutto analoga all'HEDP, infatti è un agente chelante che forma con lo zinco un complesso con costante di stabilità di circa 2×10^{15} , (OECD SIDS, 2001) seconda solo alla costante del complesso col rame. La struttura del complesso che si forma è la seguente:



(Toni Peled, 2005)

Lo sviluppo di gas che abbiamo nel becker con la TEPA probabilmente è dovuto a una serie di due reazioni: dato che abbiamo per la maggior parte ammina con poca acqua, un po' di ammina produrrà ioni OH^- , mentre una parte rimarrà indissociata. Poi, dato che la reazione di complessazione è molto favorita, tali ioni OH^- andranno immediatamente ad attaccare lo zinco per rilasciare in soluzione ioni Zn^{2+} , producendo H_2 gassoso (S. H. Szczepankiewicz, 1995).



CONCLUSIONI

Al termine di questo studio è stato possibile comprendere la natura del fenomeno e le cause scatenanti. Si è risolto il problema dell'interruzione delle operazioni di lavaggio a causa dello sviluppo di gas, tuttavia non è stato possibile identificare una soluzione soddisfacente in termini di rimozione dei residui dalla superficie del metallo. L'elemento responsabile della produzione di gas è lo zinco, a causa della presenza in soluzione dell'HEDP che, tramite una reazione di complessazione favorisce lo sviluppo di idrogeno e l'ossidazione del metallo. Anche la TEPA dà una reazione simile ma, nel nostro caso non corrode il metallo a causa della bassa concentrazione, tuttavia se portata ad una concentrazione analoga all'HEDP genera ancora una volta il flusso di gas. Il ruolo degli ultrasuoni è quello di rimuovere qualsiasi film che si genera sulla superficie del metallo, consentendo agli agenti corrosivi di continuare ad attaccare il metallo sottostante. Ai fini del lavaggio a ultrasuoni della ZAMAK si sconsiglia l'uso dell'HEDP e della TEPA.

BIBLIOGRAFIA

- Anderson Janotti and Chris G. Van de Walle , “*Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*”, 2009 IOP Publishing.
- C. Ammen, “*Metalcasting*” ,McGraw Hill Professional, 1999.
- Cleaning Technologies Group ,“Ultrasonic Cleaning: Fundamental Theory and Application”, Cleaning Technologies Group Blog, 2014.
- C. Wick and R.F. Veilleux, “*Ultrasonic Cleaning, Tool and Manufacturing Engineers Handbook, Vol. 3, Materials, Finishing, and Coating*”, Society of Manufacturing Engineers, 1985.
- David R. Bonhoff, “*Metal Panel and Trim Installation Tolerances*”, ASAE Meeting Presentation, 2005.
- F.J. Fuchs, “*Ultrasonic Cleaning, Metal Finishing Guidebook and Directory*”, Elsevier Science, 1992.
- Florian B. Mansfeld, “*Corrosion Mechanisms*”, CRC Press, 1986.
- H. S. Awad, S. Turgoose, “*Influence of Hardness Salts on the Effectiveness of Zinc-1 Hydroxyethylidene 1,1 Diphosphonic Acid (HEDP) Mixtures in Inhibiting the Corrosion of Mild Steel in Neutral Oxygen-Containing Solutions*”, CORROSION. 2004.
- Kenneth S. Suslick , “*The Chemistry Of Ultrasound*” , The Yearbook of Science & the Future 1994; Encyclopaedia Britannica: Chicago, 1994.
- Kubiak, K. J., "Wettability versus roughness of engineering surfaces." *Wear* 271.3 (2011).
- National Physical Laboratory, “*Bimetallic Corrosion*”, Queens Road, Teddington, Middlesex TW11 0LW

- Nuno L.P.A De Morais and Christopher M.A Brett, "*Influence of Ultrasound on the Corrosion of Aluminum*" Key Engineering Materials (2002).
- S. H. Szczepankiewicz, J. F. Bieron, and M. Kozik, "The 'Golden Penny' Demonstration. An Explanation of the Old Experiment and the Rational Design of the New and Simpler Demonstration", Journal of Chemical Education, 1995.
- N.V. Tsiurlikova, Ya.V. Bolt, E.S. Dernovaya, B.N. Driker and T.S. Fetisova , "*Creation and study of formulations as inhibitors of metal corrosion and scaling for stabilization water treatment in water utilization systems (a review)*" , Int. J. Corros. Scale Inhib., 2016.
- Oberg E., "*Machinery's Handbook*", New York: Industrial Press Inc., 2000.
- OECD SIDS, "*Tetraethylenepentamine CAS n°: 112-57-2*" , 2001
- Piippo, J., Laitinen, T., & Sirkiaie, P. (1997). "*Corrosion behaviour of zinc and aluminium in simulated nuclear accident environments*", (STUK-YTO-TR--123). Finland.
- Thomas A. , "*Fats and fatty oils* ". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
- Toni Peled, Elina Glukhman, "*Chelatable cellular copper modulates differentiation and self renewal of chord blood-derived hematopoietic progenitor cells*", Experimental Hematology, 2005.
- Xiaoge Gregory Zhang, "*Corrosion and Electrochemistry of Zinc*" , Springer Science & Business Media, 29 giu 2013
- Yaofu Zhang, "*Dezincification of Brass Lead Leaching in Premise Plumbing Systems: Effect of Alloy, Physical Conditions and Water Chemistry*", Virginia Polytechnic Institute, 2009.

