

Studio dell'effetto "Nero Cavolfiore" su Placche Omogeneizzate in Lega 5754 - 5182 e Modifiche nel Processo per Ridurne la Formazione

F. Bravaccino, C. Sinagra, A. Squillace, A. Astarita, A. Acquesta, T. Monetta

L'industria della laminazione delle leghe di alluminio ad alto contenuto di magnesio affronta la sfida del fenomeno noto come "nero cavolfiore". Questo studio esamina la formazione di precipitati di MgO e Al α , caratterizzati da una colorazione spenta e poco argentea, che influenzano negativamente la qualità superficiale dei coil. Attraverso l'aggiunta di berillio (Be) a basse concentrazioni e modifiche nel processo di omogeneizzazione, questo lavoro dimostra la riduzione significativa del fenomeno, migliorando la resistenza alla corrosione e la qualità del prodotto finale.

PAROLE CHIAVE: NERO CAVOLFOIORE, LEGHE DI ALLUMINIO, MAGNESIO, BERILLIO, OSSIDAZIONE, OMOGENEIZZAZIONE, RESISTENZA ALLA CORROSIONE, LAMINAZIONE;

INTRODUZIONE

Le leghe di alluminio ad alto contenuto di magnesio, come le 5754, 5182 e 5083, sono soggette a fenomeni di rifusione e riprese fredde che portano alla formazione di precipitati noti come "nero cavolfiore". Questi precipitati, costituiti principalmente da MgO e Al α , emergono durante i processi di raffreddamento rapido e omogeneizzazione, influenzando sulle caratteristiche superficiali del prodotto finito.

MATERIALI E METODI

Le leghe oggetto di studio sono prodotte in Laminazione Sottile S.p.A. con tecnologia Direct Chill Casting nelle loro fonderie di rifusione per la produzione di alluminio secondario come bramme che vengono poi sottoposte a processi di fresatura superficiale per rimuovere la zona più esterna, formata da molti ossidi e ricca di impurezze, e di omogeneizzazione (normalizzazione) per rendere il più possibile omogenea la composizione chimica dal cuore all'esterno delle bramme.

Si riportano di seguito le composizioni chimiche delle singole leghe adoperate.

Francesco Bravaccino, Ciro Sinagra

Laminazione Sottile, S. Marco Evangelista (CE)

**Tullio Monetta, Annalisa Acquesta,
Antonello Astarita,
Antonino Squillace**

Università degli studi di Napoli Federico II, Piazzale Tecchio 80,
Napoli (Na)

Tab.1 e 2 - Range delle percentuali in presenza degli elementi di lega per le leghe AA 5182 e AA 5754 / *Percentages in the presence of alloying elements for AA 5182 and AA 5754 alloys.*

Lega	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Other, each	Other, total	Si	Ti	Zn
AA5182	93.2 - 95.8 %	Max 0.10 %	Max 0.15 %	Max 0.35 %	4.0 - 5.0 %	0.20 - 0.50 %	Max 0.05 %	Max 0.15 %	Max 0.20 %	Max 0.10 %	Max 0.25 %

Lega	Al	Cr	Cu	Cr + Mn	Fe	Mg	Mn	Other, total	Other, total	Si	Ti	Zn
AA5754	93.6 - 97.3 %	Max 0.30 %	Max 0.10 %	0.10 - 0.60 %	Max 0.40 %	2.6 - 3.6 %	Max 0.50 %	Max 0.05 %	Max 0.15 %	Max 0.40 %	Max 0.15 %	Max 0.20 %

L'uso del berillio come alligante è stato sperimentato con concentrazioni minime di 2.5 ppm. Il berillio, formando uno strato di BeO+MgO, compete con il magnesio per l'ossidazione, migliorando la resistenza alla rifusione e la qualità superficiale del laminato.

Le aggiunte di berillio alla lega nei processi di prepara-

zione sono state fatte utilizzando dei piccoli dischetti di madrelega Al/Be al 5% per raggiungere le concentrazioni obiettivo, controllate con un quantometro Spark-OES Metal Analyser.

Sono state prodotte sei bramme le cui composizioni chimiche sono di seguito riportate in tabella 3.

Tab.3 - Composizione chimica delle colate DC prodotte per la sperimentazione / *Chemical composition of DC castings produced for experimentation.*

Campione	A0	B0	C0	D0
Si	0,1832	0,1909	0,1991	0,1647
Fe	0,3229	0,3402	0,3803	0,2764
Cu	0,0168	0,0193	0,0274	0,028
Mn	0,2574	0,3996	0,233	0,4307
Mg	2,6558	3,6168	4,3009	3,9324
Zn	0,0126	0,0252	0,0156	0,0224
Ti	0,0163	0,0213	0,0074	0,0124
Cr	0,0353	0,1359	0,0646	0,0614
Ni	0,0061	0,0063	0,0057	0,0043
Be	0,0001	0,0004	0,0001	0,0004
Al	Balance	Balance	Balance	Balance
Lega	5754	5754	5182	5182

Per lo studio del fenomeno in scala micrografica, sono stati dapprima eseguiti dei prelievi di piccoli campioni dalle stesse bramme e successivamente eseguiti i seguenti

test di omogeneizzazione producendo i seguenti campioni, come mostrato in tabella 4.

Tab.4 - Denominazione dei campioni prelevati dalle bramme per i test di omogeneizzazione in muffola / *Naming of the samples taken from slabs for homogenization testing in muffle furnaces.*

	As Cast	500°C x 8h	520°C x 8h	550°C x 8h
Lega 5754 senza Be aggiunto	A0	A1	A2	A3
Lega 5754 con aggiunta di Be	B0	B1	B2	B3
Lega 5182 senza Be aggiunto	C0	C1	C2	C3
Lega 5182 con aggiunta di Be	D0	D1	D2	D3

Ogni singolo campione è stato poi preparato per analisi metallografica, inglobandolo in resina conduttiva e lucidando la superficie con pasta diamantata fino a 1 micron, e osservate le varie sezioni al microscopio elettronico a scansione Tescan Vega Compact con sonda EDS per microanalisi a raggi X per la mappatura dei vari elementi chimici.

Infine, sono stati eseguiti dei test potenziodinamici, utilizzando un potenziostato/galvanostato/ZRA Gamry Reference 600+ sulle lastre laminate a freddo e trattate termicamente provenienti dalle bramme, con e senza aggiunta di Be; tale analisi è stata impiegata per la verifica del contributo del berillio a migliorare la resistenza alla corrosio-

ne, studiandone i diagrammi di Evans in soluzione acquosa di NaCl al 3,5% in peso.

RISULTATI

Effetto del berillio nelle leghe AlMg

L'aggiunta di berillio ha mostrato una significativa riduzione della formazione di precipitati di "nero cavolfiore". La pellicola di BeO risultante ha ridotto l'assorbimento di idrogeno nel bagno fuso e ostacolato la migrazione del Mg verso la superficie. Questo ha comportato una riduzione delle perdite di Mg sotto forma di ossido e un miglioramento della qualità superficiale.

Lega 5754 dopo ciclo di omogeneizzazione a 500°C x 8h / Alloy 5754 after homogenization cycle at 500°C x 8h.

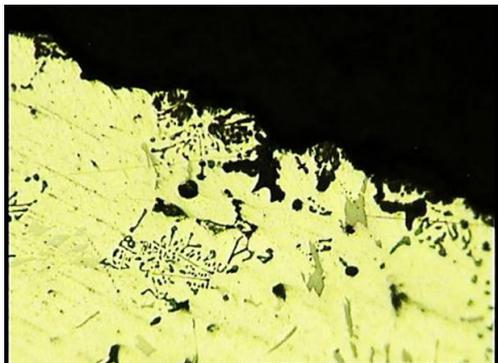


Fig.1 - Campione A1 microscopio ottico.

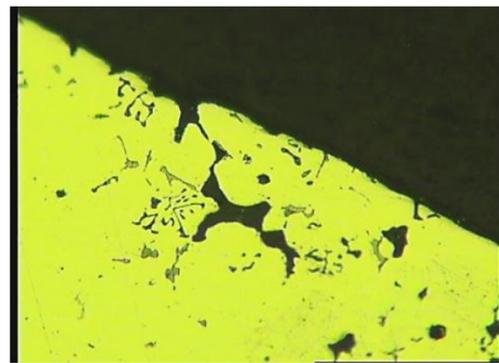


Fig.2 - Campione B1 microscopio ottico.

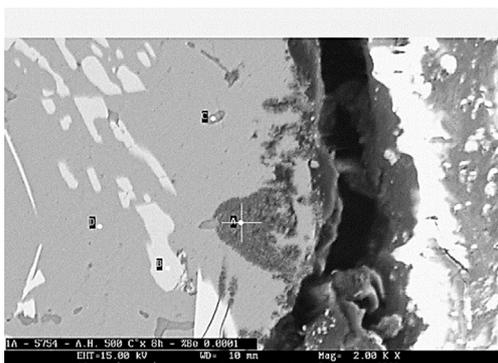


Fig.3 - Campione A1 microscopio elettronico.

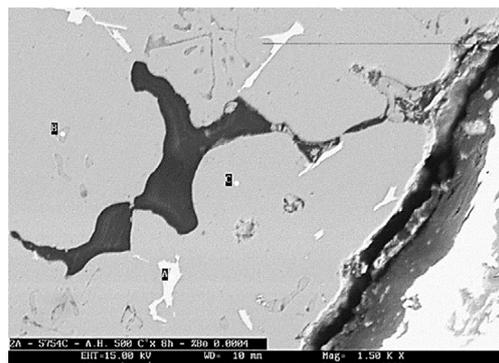


Fig.4 - Campione B1 microscopio elettronico.

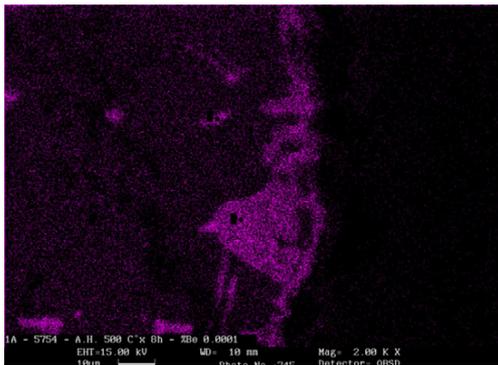


Fig.5 - Campione A1 mappatura EDS Mg.

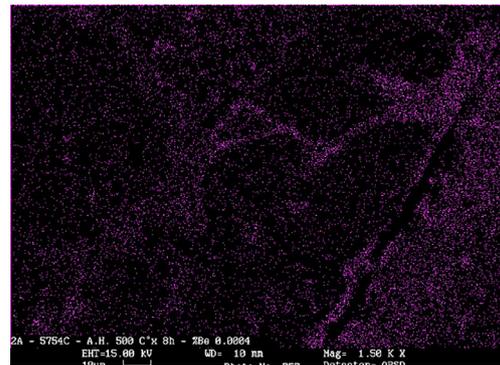


Fig.6 - Campione B1 mappatura EDS Mg.

Lieve accenno dell'emersione di fasi eutettiche nerastre MgO in superficie, porosità da fasi eutettoidiche bassofondenti evaporate appena visibile nell'intorno della superficie (figure 1 e 3). L'aggiunta di berillio alla lega comunque

sembra limitare ancora di più l'effetto di tale emersione, le cavità riscontrate sono da reputare prettamente al raffreddamento (cavitazione da ritiro, figure 2 e 4).

Lega 5182 dopo ciclo di omogeneizzazione a 500°C x 8h / Alloy 5182 after homogenization cycle at 500°C x 8h.

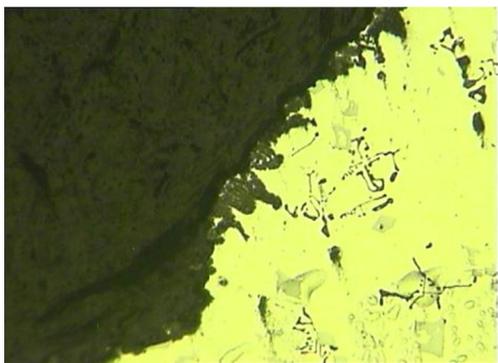


Fig.7 - Campione C1 microscopio ottico.

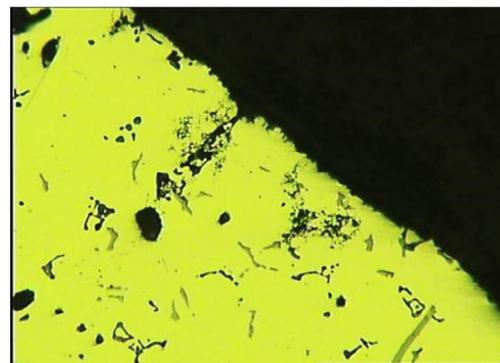


Fig.8 - Campione D1 microscopio ottico.

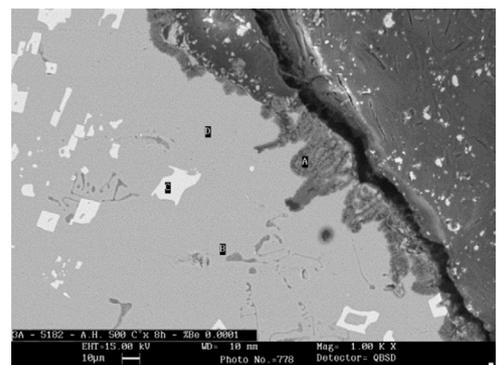


Fig.9 - Campione C1 microscopio elettronico.

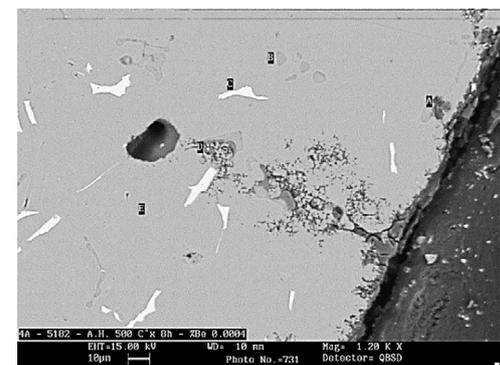


Fig.10 - Campione D1 microscopio elettronico.

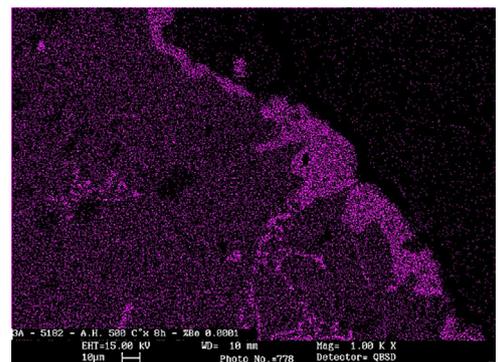


Fig.11 - Campione C1 mappatura EDS Mg.

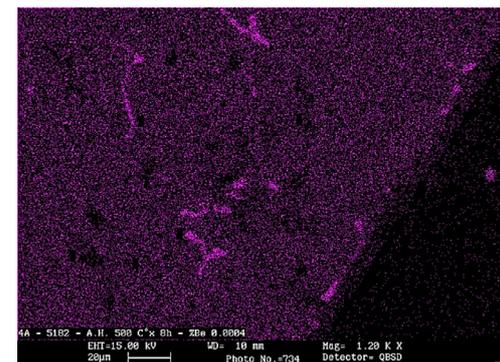


Fig.12 - Campione D1 mappatura EDS Mg.

Il numero di "cavolfiori" è molto più alto sulla lega 5182 ed è dovuto ovviamente al più alto contenuto di Mg aggiunto in lega; non sono state riscontrate cavità localizzate nei pressi della superficie, ma la rifusione delle fasi di Mg con successiva formazione di ossidi neri interessa maggiormente la superficie, ricoprendola molto di più che nel

caso precedente (figure 7 e 9); l'aggiunta di berillio sembra ancora una volta ridurre il riaffiorare di tali ossidi in superficie sebbene sia già possibile notare la presenza delle cavità lasciate dai vapori di fasi bassofondenti che confluiscono verso la superficie esterna, lasciando dietro tracce degli ossidi di Mg (figure 8 e 10).

Lega 5754 dopo ciclo di omogeneizzazione a 520°C x 8h / Alloy 5754 after homogenization cycle at 520°C x 8h

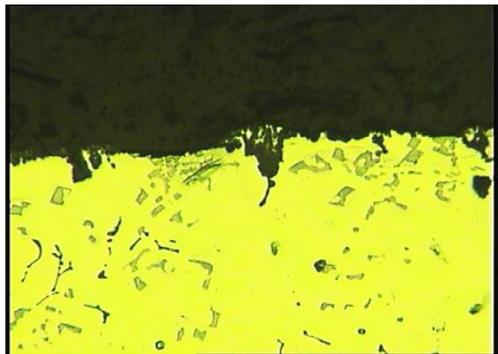


Fig.13 - Campione A2 microscopio ottico.

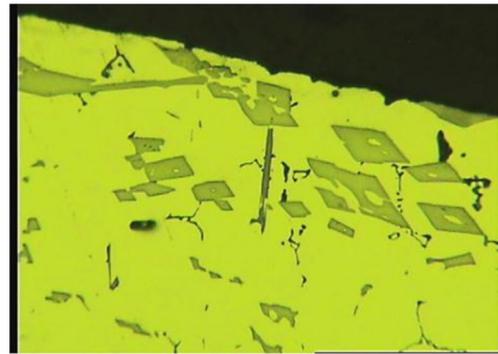


Fig.14 - Campione B2 microscopio ottico.

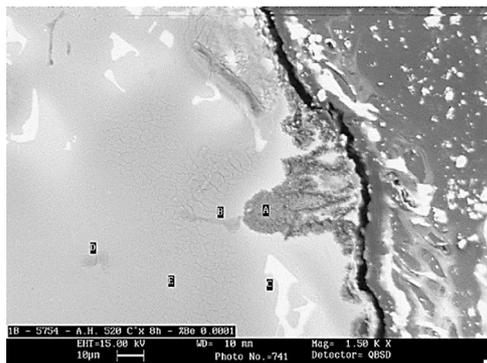


Fig.15 - Campione A2 microscopio elettronico.

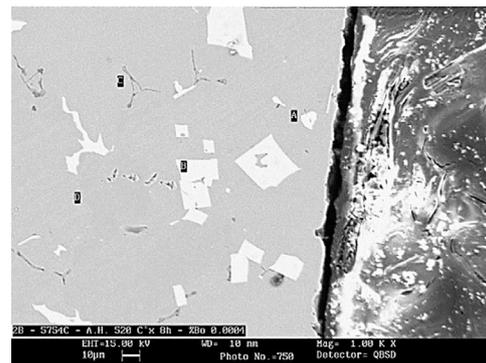


Fig.16 - Campione B2 microscopio elettronico.

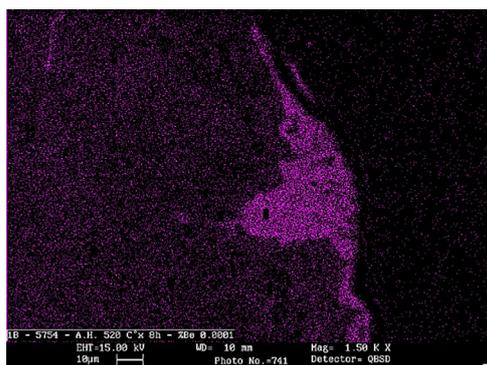


Fig.17 - Campione A2 mappatura EDS Mg.

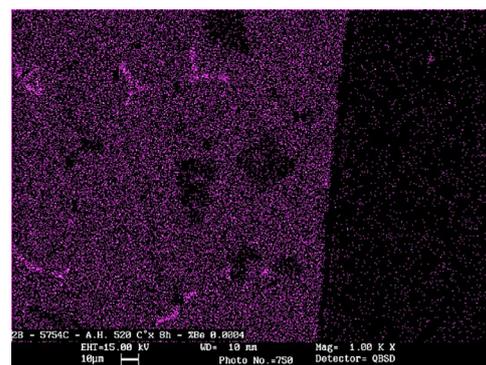


Fig.18 - Campione B2 mappatura EDS Mg.

L'aumento della temperatura di omogeneizzazione di soli 20°C sembra impattare particolarmente sulla distensione degli ossidi nerastri sulla superficie, più oblungi e compatti (figure 13 e 15); sul campione con aggiunta di Be non si riscontrano grosse differenze superficiali, col campione

omogeneizzato a 500°C, ma risulta importante la formazione di fasi ipereutettiche di Al₆(Fe-Mg) (fasi primarie di forma regolare), molto evidente dato l'infragilimento che comportano al materiale, dovuto alla loro geometria (figure 14 e 16).

Lega 5182 dopo ciclo di omogeneizzazione a 520°C x 8h / Alloy 5182 after homogenization cycle at 520°C x 8h.

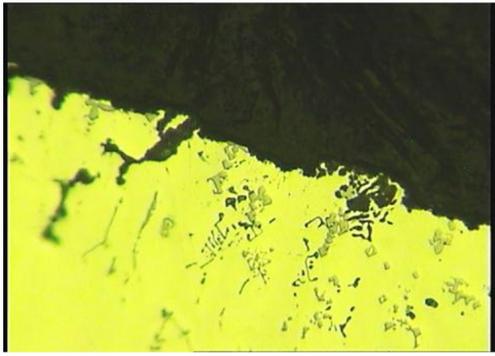


Fig.19 - Campione C2 microscopio ottico.

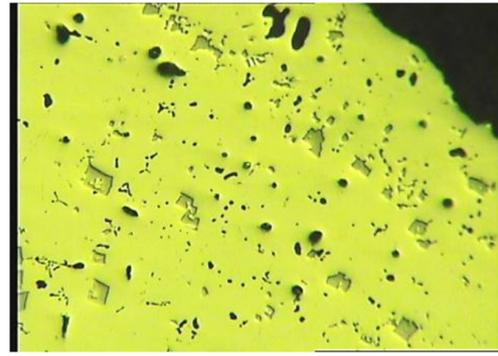


Fig.20 - Campione D2 microscopio ottico.

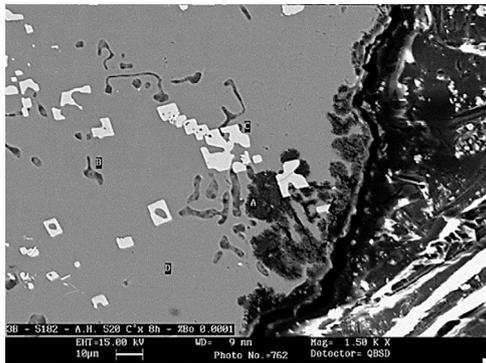


Fig.21 - Campione C2 microscopio elettronico.

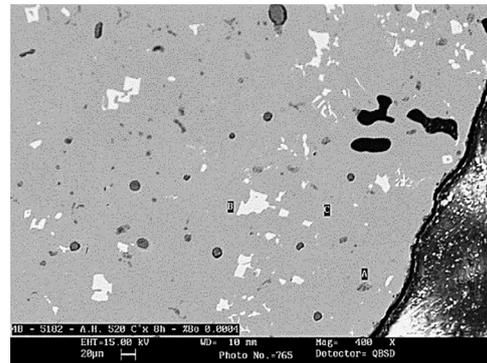


Fig.22 - Campione D2 microscopio elettronico.

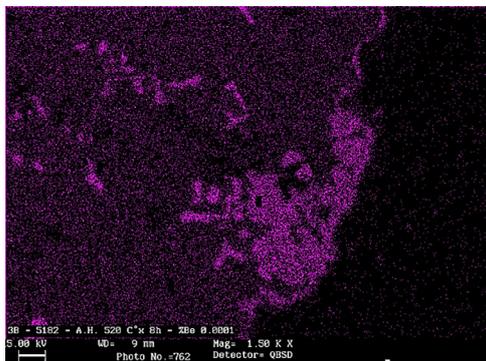


Fig.23 - Campione C2 mappatura EDS Mg.

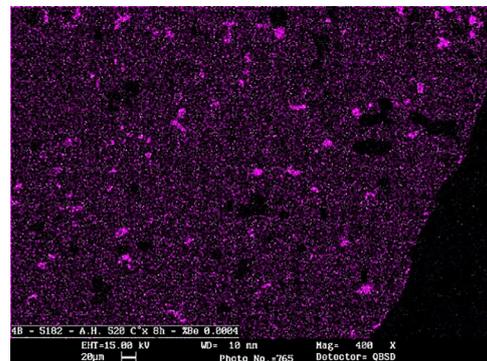


Fig.24 - Campione D2 mappatura EDS Mg.

Anche sulla lega 5182 l'aumento della temperatura di omogeneizzazione sembra aumentare l'effetto della formazione degli ossidi neri, i quali si diramano ancor di più in profondità oltre ad aumentare di numero e distensione (figure 19 e 21); sul campione con aggiunta di berillio non

si riscontrano importanti evidenze di ossidi superficiali e l'aumento di dimensioni delle fasi di AlFeMn sembra interessare la struttura anche in questo caso, sebbene non allo stesso modo della lega 5754 (le fasi sono di gran lunga più piccole, figure 20 e 22).

Lega 5754 dopo ciclo di omogeneizzazione a 550°C x 8h / Alloy 5754 after homogenization cycle at 550°C x 8h.

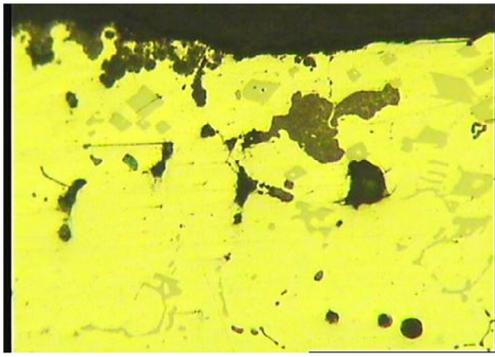


Fig.25 - Campione A3 microscopio ottico.

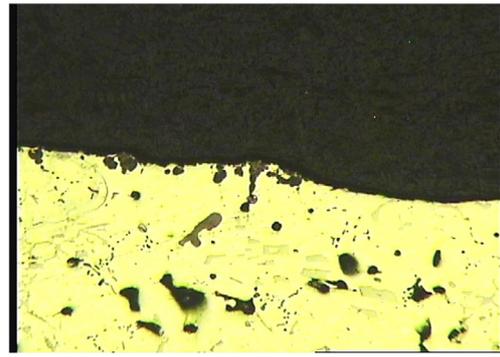


Fig.26 - Campione B3 microscopio ottico.

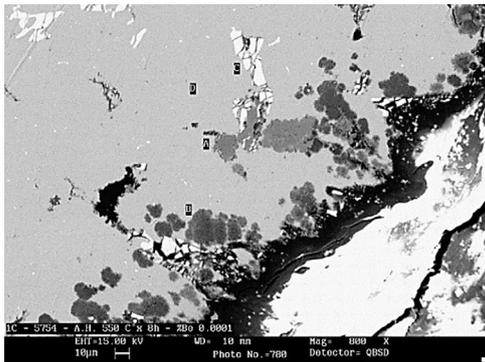


Fig.27 - Campione A3 microscopio elettronico.

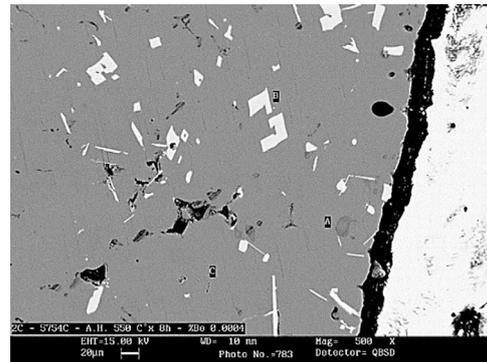


Fig.28 - Campione B3 microscopio elettronico.

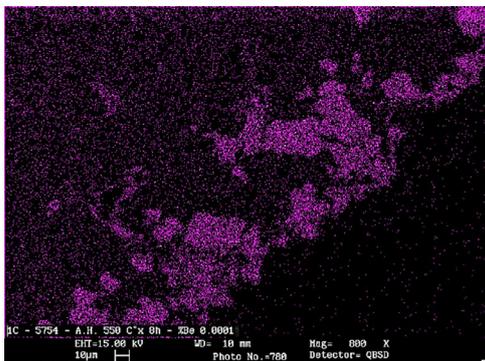


Fig.29 - Campione A3 mappatura EDS Mg.

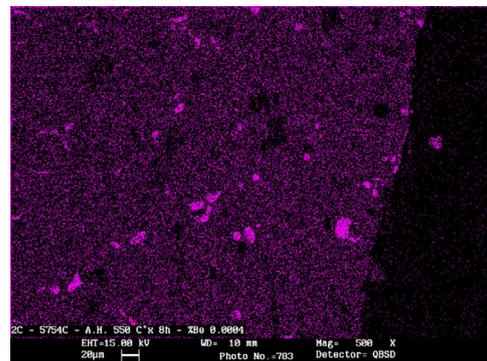


Fig.30 - Campione B3 mappatura EDS Mg.

L'alta temperatura di omogeneizzazione ha praticamente ricoperto la superficie di uno strato di ossido nero di magnesio che ha diffuso anche in profondità; alcuni dei "cavolfiori" hanno ossidato internamente alla superficie, indicando una diffusione di ossigeno importante anche all'interno del lingotto; le fasi ipereutettiche di AlFeMn sono diventate ancora più numerose e hanno migrato ancor di più verso la superficie (figure 25 e 27); l'aggiunta del berillio sembra non aver inibito a sufficienza l'ossidazione

in modo tale da eliminare il riaffioramento dei "cavolfiori" in superficie (figure 26 e 28).

Lega 5182 dopo ciclo di omogeneizzazione a 550°C x 8h / Alloy 5182 after homogenization cycle at 550°C x 8h.

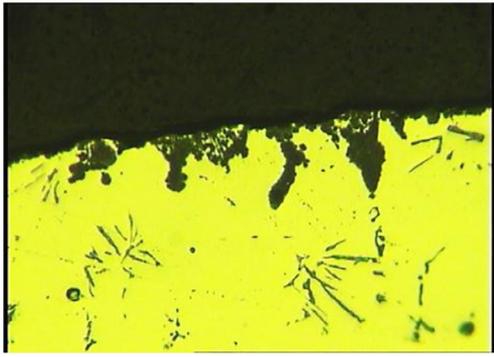


Fig.31 - Campione C3 microscopio ottico.

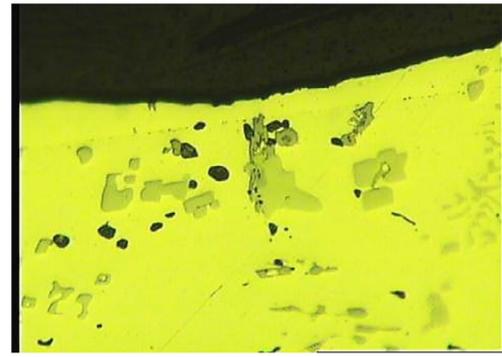


Fig.32 - Campione D3 microscopio ottico.

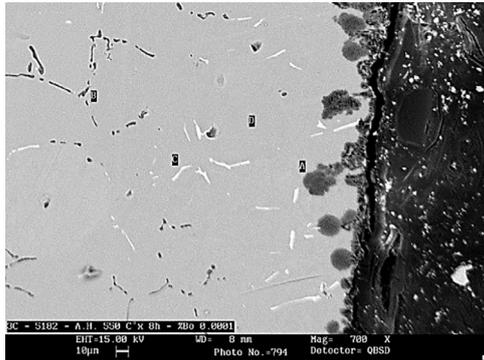


Fig.33 - Campione C3 microscopio elettronico.

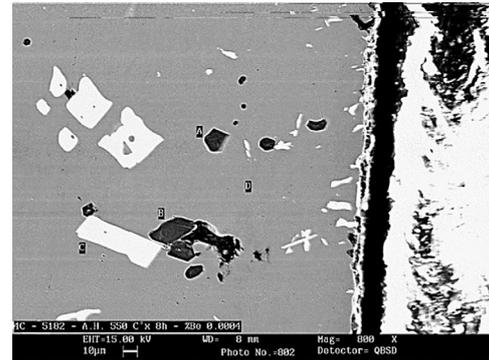


Fig.34 - Campione D3 microscopio elettronico.

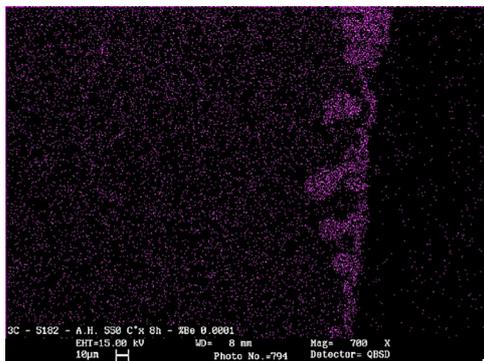


Fig.35 - Campione C3 mappatura EDS Mg.

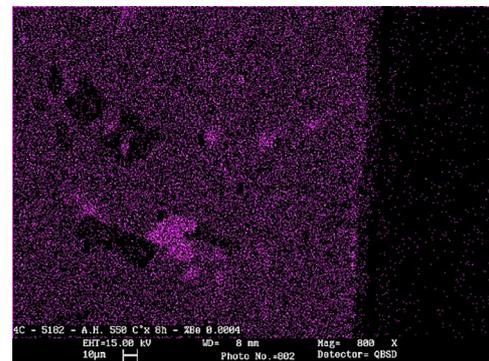


Fig.36 - Campione D3 mappatura EDS Mg.

Come per la lega 5754, l'ulteriore aumento della temperatura di omogeneizzazione accentua maggiormente la presenza sia in numero sia in distensione degli ossidi neri (figura 25 e 27); l'aggiunta di berillio invece sembra aver ancora una volta inibito la fuoriuscita dei "cavolfio-

ri" in superficie e limitato la diffusione dell'ossigeno nella matrice; resta comunque importante l'aumento delle dimensioni delle fasi ipereutettiche di AlFeMn (ancora più grandi, figure 26 e 28).

Analisi superficiale delle bramme dopo omogeneizzazione

Le leghe 5754 e 5182 senza berillio hanno mostrato un numero maggiore di "cavolfiori", specialmente la 5182 a

causa del maggiore contenuto di Mg (figura 31). L'aggiunta di berillio ha ridotto significativamente il riaffioramento di ossidi in superficie, riducendo la decolorazione delle bramme dopo omogeneizzazione (figura 32).



Fig.37 - Bramma lega A0 dopo omogeneizzazione / *Slab of Alloy A0 after homogenization.*

Fig.38 - Bramma lega B0 dopo omogeneizzazione / *Slab of Alloy B0 after homogenization.*

Valutazione elettrochimica

Il test potenziodinamico, eseguito in soluzione acquosa di NaCl al 3,5% in peso naturalmente aerata, ha evidenziato che la quantità aggiunta di berillio alla lega 5754 determina

la diminuzione del potenziale di corrosione. Il campione con berillio ha mostrato una densità di corrente passante inferiore e un accenno di passività, indicando uno strato di ossido più spesso e resistente.

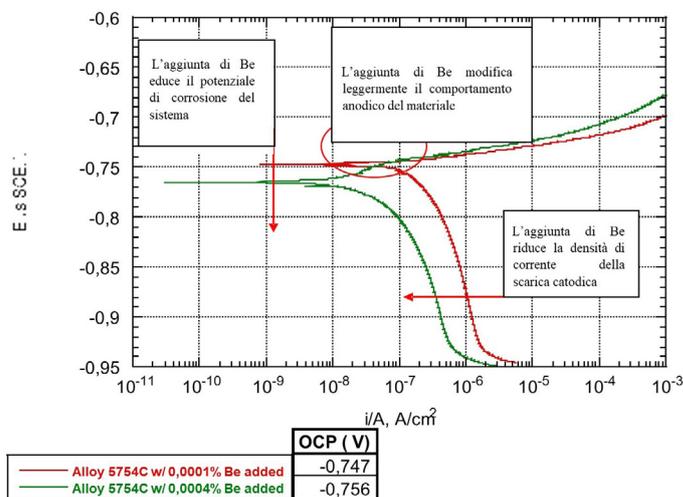


Fig.39 - Curve potenziodinamiche eseguite sui laminati a freddo a spessore 2.0 mm dopo ricottura finale di ricristallizzazione in acqua di mare simulata, al variare della concentrazione di Be nella lega / *Power-dynamic curves performed on cold-rolled sheets with a thickness of 2.0 mm after final recrystallization annealing in simulated seawater, as the Be concentration in the alloy varies.*

Il test potenziodinamico mostra come l'aggiunta del berillio alla lega 5754 renda meno nobile lo strato superficiale del materiale, costituito principalmente da ossidi di magnesio e berillio, abbassando lievemente il potenziale

di corrosione rispetto alla stessa lega senza aggiunte. La densità di corrente di riduzione catodica dell'ossigeno è più bassa sul campione con aggiunta di Be (curva verde) di circa mezzo ordine di grandezza (ramo catodico spo-

stato più verso sinistra). In più, dai dati potenziodinamici, è possibile osservare che il sistema sembra mostrare, nel ramo anodico, una variazione di pendenza evidenziando, quasi, un breve intervallo di potenziali in cui essi esibiscono un comportamento di tipo attivato, mentre il campione con piccolissima quantità di Be mostra che il potenziale di corrosione coincide con quello di pitting.

CONCLUSIONI

I test condotti sui lingotti in lega 5754, con ciclo di omogeneizzazione 520°C per 36h, mostrano come la temperatura più bassa rispetto a un ciclo 550°C per 8h abbia un'influenza particolare sulla qualità della superficie delle leghe prese in esame, migliorata ancor di più con l'aggiunta di berillio alla lega. Al microscopio elettronico è evidente

l'aumento della dispersione e della grandezza degli ossidi di magnesio (neri alla vista, magenta sulla mappatura elementare EDS) che riaffiorano in superficie con l'aumento della temperatura di omogeneizzazione; tale fenomeno viene inibito, seppur in modo parziale, dall'aggiunta del berillio, il quale ossidandosi in superficie molto prima del magnesio contenuto in lega, forma uno strato di ossido, che determina una riduzione del potenziale di corrosione e migliora leggermente la resistenza a corrosione del materiale. Non sono stati riscontrati difetti degni di nota nel prodotto a valle della laminazione a caldo. In definitiva, l'aggiunta di Be alla lega non determina variazioni sostanziali delle sue caratteristiche chimico/fisiche ma evita l'effetto cavolfiore nero.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. R. Davis & Associates: Aluminum and aluminum alloys, ASM International Handbook Committee, 1999, p. 41.
- [2] C. N. Cochran, D. F. Belitskus, D. T. Kinosz: Met. Tran. B, 1977, vol. 8, pp. 323-332.
- [3] G. K. Sigworth, T. A. Engh: Scand J. Metallurgy, 1982, vol. 11, pp. 143-149.
- [4] Xiaoqin Zeng, Qudong Wang, Yizhen Lu, Wenjiang Ding, Yanping Zhu, Chunquan Zhai, Chen Lu, Xiaoping Xu: Materials Science and Engineering, A301, 2001, pp. 154-161.
- [5] Taylor Lyman & Associates: Metals Handbook, vol. 8, Metallography, Structure and Phase Diagrams, 8th ed., ASM Handbook Committee, 1973, p. 261.
- [6] M. H. Zayan: Oxidation of Metals, 1990, vol. 34, pp. 465-472.
- [7] Jui-Kun Yu, Ching-Chung Lu, Chin-Shen Chan, Kuo-Feng Hsu: China Steel Technical Report, No. 24, pp. 48-55, (2011)

Study of the "Black Cauliflower" Effect on Homogenized Plates in Alloy 5754 - 5182 and Process Modifications to Reduce Its Formation

The rolling industry of high-magnesium aluminium alloys faces the challenge of the phenomenon known as 'cauliflower black'. This study examines the formation of precipitates of MgO and Al₃, characterised by a dull, low-silver colouring, which negatively affect the surface quality of coils. Through the addition of beryllium (Be) at low concentrations and modifications in the homogenisation process, this work demonstrates the significant reduction of this phenomenon, improving corrosion resistance and final product quality.

KEYWORDS: BLACK CAULIFLOWER, ALUMINIUM ALLOYS, MAGNESIUM, BERYLLIUM, OXIDATION, HOMOGENISATION, CORROSION RESISTANCE, ROLLING;

[TORNA ALL'INDICE >](#)