



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL' INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

**EFFETTO DEL TRATTAMENTO CON PLASMA
ATMOSFERICO SULLO STRATO DI OSSIDI DI LEGHE
DI ALLUMINIO E ACCIAI INOSSIDABILI**

Relatore: Chiar.^{mo} Prof. MAURIZIO MAGRINI

Correlatore: Ing. KATYA BRUNELLI

Laureando: LUCA PEZZATO

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

INDICE

INTRODUZIONE	1
---------------------------	----------

CAPITOLO 1: LA CORROSIONE E LA PASSIVITA'

1.1	Generalità.....	3
1.2	La corrosione dell'alluminio e delle sue leghe.....	13
1.2.1	<i>Influenza della composizione e della microstruttura nella corrosione delle leghe di Alluminio...</i>	16
1.2.2	<i>Gli ambienti di corrosione</i>	19
1.2.3	<i>Il pitting nelle leghe di alluminio</i>	20
1.3	La corrosione degli acciai inox.....	22
1.3.1	<i>La corrosione negli acciai duplex</i>	24
1.3.2	<i>La corrosione negli acciai inox martensitici</i>	26

CAPITOLO 2: IL PLASMA ATMOSFERICO

2.1	Definizione e produzione.....	27
2.2	L'evoluzione nell'utilizzo del plasma	28
2.3	Classificazione	30
2.3.1	<i>I plasma DC</i>	32
2.3.2	<i>I plasma RF</i>	34
2.3.3	<i>I plasma generati a micro-onde</i>	36
2.4	Breve confronto tra le diverse tipologie di plasma atmosferico	37

CAPITOLO 3: MATERIALI UTILIZZATI

3.1	L'alluminio e sue leghe	39
3.1.1	<i>Classificazione</i>	39
3.1.2	<i>Cenni sull'invecchiamento</i>	40
3.1.3	<i>Composizione delle leghe utilizzate</i>	41

3.2	Gli acciai inossidabili.....	42
3.2.1	Classificazione.....	43
3.2.2	Composizione degli acciai utilizzati	46

CAPITOLO 4: IL TRATTAMENTO CON PLASMA ATMOSFERICO

4.1	Lo strumento utilizzato	47
4.2	I trattamenti effettuati	50

CAPITOLO 5:TECNICHE E STRUMENTI UTILIZZATI

5.1	Tecniche di misura della resistenza a corrosione	53
5.1.1	Introduzione.....	53
5.1.2	Prove di polarizzazione anodica	53
5.1.3	Spettroscopia di impedenza (EIS).....	55
5.2	Analisi della morfologia e della composizione	60
5.2.1	Introduzione.....	60
5.2.2	Microscopia ottica metallografica	60
5.2.3	Il microscopio elettronico a scansione SEM	63
5.2.4	Spettroscopia di massa degli ioni secondari	69

CAPITOLO 6: RISULTATI DELL'OSSERVAZIONE AL MICROSCOPIO OTTICO

6.1	Lega 2024	73
6.2	Lega 6061	74
6.3	Lega 7020	76
6.4	Acciaio SAF2507.....	77
6.5	Acciaio SAF2205.....	78
6.6	Acciaio AISI420	79

CAPITOLO 7: RISULTATI DELL'OSSERVAZIONE AL SEM

7.1	Lega 2024	82
7.2	Lega 6061	83
7.3	Lega 7020	84
7.4	Acciaio SAF2205	85
7.5	Acciaio SAF2507	85
7.6	Acciaio AISI420	86

CAPITOLO 8: RISULTATI DELLE ANALISI AL SIMS

8.1	L'alluminio	90
8.2	Lega 2024	93
8.3	Acciaio SAF2507	96

CAPITOLO 9: RISULTATI DELLE PROVE DI POLARIZZAZIONE ANODICA

9.1	L'alluminio e le sue leghe	101
9.1.1	<i>L'alluminio</i>	105
9.1.2	<i>Lega 2024</i>	106
9.1.3	<i>Lega 7020</i>	108
9.1.4	<i>Lega 6061</i>	109
9.2	Gli acciai inossidabili	111
9.2.1	<i>Acciaio SAF2507</i>	114
9.2.2	<i>Acciaio AISI420</i>	121
9.2.3	<i>Acciaio SAF2205</i>	124

CAPITOLO 10: RISULTATI DELLE PROVE DI SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA (EIS)

10.1 L'alluminio	130
10.2 Lega 2024	131
10.3 Lega 7020	132
10.4 Lega 6061	133
10.5 Acciaio SAF2507.....	135
10.5.1 Soluzione 1,75% NaCl.....	135
10.5.2 Soluzione 0,5M H ₂ SO ₄	137
<i>CONCLUSIONI.....</i>	<i>139</i>
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	<i>143</i>

INTRODUZIONE

Nella produzione industriale molti componenti in tantissimi settori subiscono dei trattamenti superficiali che portano a modificare ed eventualmente a rivestire la loro superficie in modo tale da renderla più adatta allo scopo per cui il componente viene realizzato. In particolare vi sono trattamenti che migliorano le caratteristiche funzionali del materiale (caratteristiche meccaniche, capacità di adesione ecc.) e altri che hanno invece solo fini estetici (modificare il colore, aumentare la brillantezza ecc.). Chiaramente la riuscita o meno del trattamento è legata, oltre che al modo in cui questo viene realizzato, anche alle caratteristiche e alle proprietà superficiali del materiale da trattare che devono essere tali da permettere la buona riuscita del trattamento.

E' tipico quindi effettuare dei pre-trattamenti sui pezzi in modo da modificare la superficie nella maniera desiderata e renderla così più adatta al trattamento vero e proprio che viene eseguito successivamente. Uno degli obiettivi principali di questi pre-trattamenti è sicuramente pulire la superficie: la presenza di grasso, olio o qualsiasi altro tipo di sporcizia preclude infatti, fin dal principio, una buona riuscita del processo.

Una tecnica attualmente utilizzata in molti campi per pulire le superfici, ma anche per altri scopi (come ad esempio funzionalizzarle) è realizzare su queste un trattamento con plasma atmosferico. Tale processo prevede di utilizzare una tipologia di plasma particolare, che non richiede basse pressioni per la sua generazione e che può essere prodotto con apparati strumentali anche molto diversi tra loro.

Il trattamento prevede di colpire la superficie con ioni, elettroni, radicali e altre specie chimicamente molto reattive (che costituiscono appunto un plasma) i quali, reagendo con le particelle di sporco, ne provocano l'eliminazione. Oltre a pulire la superficie il trattamento con plasma porta però anche alla modificazione di quest'ultima grazie alle interazioni chimiche che si vengono a creare tra i costituenti del plasma, molto reattivi, e gli atomi/molecole del materiale posti sulla superficie. Questo consente di sfruttare questa tipologia di trattamento anche per scopi che vanno oltre la semplice pulitura: si possono ad esempio attivare delle superfici prima chimicamente inerti.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è studiare l'effetto che il trattamento con plasma atmosferico provoca sulla superficie di alcune leghe di alluminio e di alcuni acciai inossidabili.

Il trattamento nel nostro caso viene realizzato con strumentazione APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet) utilizzando come gas per generare il plasma aria compressa.

Poiché le superfici di questi materiali risultano essere, quando esposte all'aria, naturalmente ricoperte da uno strato di ossido passivante (sia l'acciaio inox che l'alluminio sono infatti metalli attivo-passivi) il lavoro si traduce nello studio dell'effetto che il trattamento con plasma atmosferico produce su questo film di ossido.

L'analisi sperimentale si può considerare divisa in due parti principali:

- Una parte di analisi dell'effetto del trattamento con plasma atmosferico sulle proprietà anticorrosive e di protezione che il film passivante conferisce al materiale sottostante. Si sono al riguardo effettuate prove elettrochimiche, in particolare prove di polarizzazione e misure di impedenza, per valutare la resistenza a corrosione prima e dopo il trattamento.
- Una parte di analisi dell'effetto del trattamento con plasma atmosferico sulla morfologia, lo spessore e la composizione dello strato di ossido presente sulla superficie. Al riguardo sono state effettuate delle analisi al SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) precedute dall'osservazione al SEM e al microscopio ottico dei campioni.

CAPITOLO 1: LA CORROSIONE E LA PASSIVITA'

1.1 Generalità [4], [8]

La corrosione in un metallo è un processo spontaneo che tende a riportare il materiale nel suo stato termodinamicamente più stabile, cioè allo stato di ossido. Tutti i metalli, eccetto quelli più nobili (Au,Pt,..), che si trovano in natura allo stato nativo, sono reperibili all'interno dei minerali in forma combinata e soprattutto in forma di ossidi. Perché siano estratti e ottenuti in forma metallica, è richiesta una considerevole quantità di energia. I metalli possono quindi essere considerati come aventi uno stato energetico molto più elevato dei loro corrispondenti minerali e proprio per questo mostrano una naturale tendenza a ritornare al loro stato di energia più basso, cioè allo stato combinato.

La conoscenza dei fenomeni corrosivi e la conseguente prevenzione verso questi ultimi è di fondamentale importanza poiché i danni provocati dai processi corrosivi sono economicamente e tecnologicamente molto gravi.

La corrosione può essere classificata come secca o umida, a seconda che sia presente o meno un elettrolita allo stato liquido. La seconda è nettamente più diffusa rispetto alla prima, che avviene solo ad elevate temperature, tali da impedire la presenza di una fase liquida.

La corrosione umida nei metalli è un fenomeno elettrochimico; essa, infatti, è il risultato di una reazione di ossidoriduzione che è data dalla somma di due semireazioni:

- Una reazione di ossidazione che avviene nella così detta area anodica
- Una reazione di riduzione che avviene nella così detta area catodica

La reazione di ossidazione è la reazione di dissoluzione del metallo: $M \leftrightarrow M^{z+} + Ze^{-}$

La reazione di riduzione dipende invece dalla natura dell'ambiente corrosivo e può prevedere la:

1. Riduzione dell'idrogeno $2H^{+} + 2e^{-} \leftrightarrow H_2$
2. Riduzione dell'ossigeno
 - a. In ambiente acido $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \leftrightarrow 2H_2O$
 - b. In ambiente neutro o basico $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \leftrightarrow 4OH^{-}$
3. Riduzione di altri ioni metallici $M^{z+} + Ze^{-} \leftrightarrow M$

Il numero di elettroni prodotti dal processo anodico sarà uguale al numero di elettroni consumati dal processo catodico e il passaggio di elettroni dall'anodo al catodo porterà ad avere un flusso netto di corrente dal catodo all'anodo all'interno del conduttore metallico. Contemporaneamente si avrà uno spostamento di ioni all'interno della soluzione elettrolitica: gli ioni negativi migrano dalla soluzione verso l'anodo per bilanciare gli ioni positivi prodotti dalla semireazione di ossidazione, gli ioni positivi migrano dalla soluzione verso il catodo per sostituire i cationi consumati o bilanciare anioni generati. Lo spostamento di questi ioni equivale alla presenza di una corrente elettrica che nella soluzione va dall'anodo al catodo.

Le correnti in gioco all'interno di quella che viene chiamata cella di corrosione (costituita da catodo, anodo, elettrolita e conduttore metallico) generano quindi un circuito elettrico come in figura:

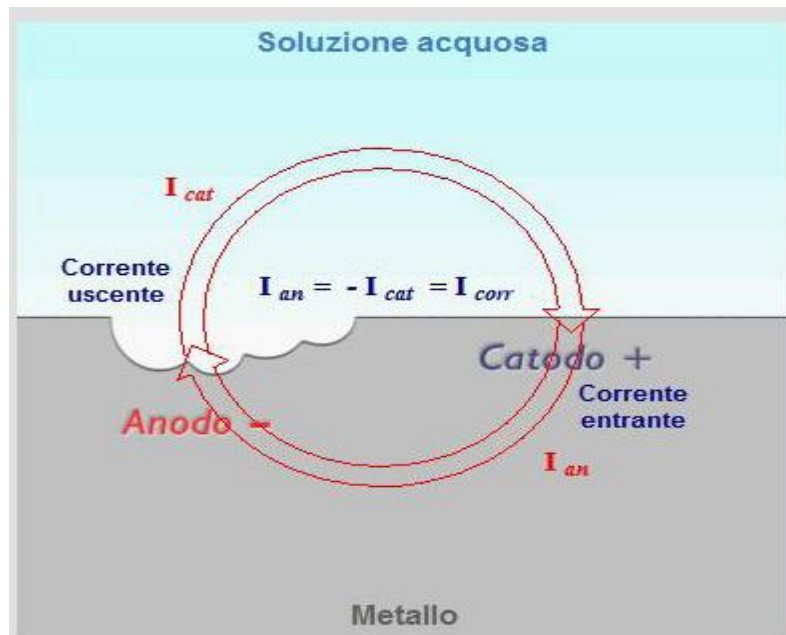


Figura 1.1 Cella di corrosione

Le correnti I_{an} e I_{cat} circolanti tra le aree catodiche e anodiche sono uguali e di segno opposto, la corrente che circola nella cella viene chiamata corrente di corrosione I_{corr} .

Il valore della corrente di corrosione I_{corr} determina la quantità di metallo Δm corrosa all'anodo e che passa in soluzione in un determinato periodo di tempo Δt , in accordo con la legge di Faraday:

$$\Delta m = \frac{M}{n * F} * I_{corr} * \Delta t$$

Con:

- M [g/mol]= peso molecolare del metallo
- n = numero di ossidazione del metallo in soluzione
- F = costante di Faraday

L'entità del danno dovuto alla corrosione si misura in termini di velocità di corrosione V_{corr} , definita come la perdita in peso per unità di tempo e unità di superficie:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{\Delta a * \Delta t} = \frac{M}{n * F} * i_{corr}$$

Dove Δa [cm²] è l'area della superficie anodica esposta all'attacco corrosivo, Δm [g] la perdita in peso subita nel tempo Δt [s] e $i_{corr} = \frac{I_{corr}}{\Delta a}$ [A/ cm²] è la densità di corrente di corrosione.

La possibilità di un dato metallo di corrodarsi in un determinato ambiente viene determinata sulla base di considerazioni termodinamiche e cinetiche. Dal punto di vista termodinamico abbiamo che, quando la E_{rev} del metallo è inferiore a quella di uno o più processi catodici disponibili, allora l'ossidazione del metallo è possibile. In particolare, l'analisi della situazione da questo punto di vista può essere fatta con quelli che vengono chiamati diagrammi di Pourbaix. Questi sono dei diagrammi potenziale vs ph che consentono di definire le condizioni in cui, per un metallo, è termodinamicamente possibile il processo di corrosione.

La possibilità, in senso termodinamico, di un dato metallo di corrodarsi in un determinato ambiente può essere però anche semplicemente analizzata (senza utilizzare i diagrammi sopra citati) confrontando i potenziali elettrochimici del metallo e del processo catodico. Se il potenziale del metallo è inferiore, allora quel metallo si può corrodere in presenza di quella reazione catodica.

Non è però possibile misurare il potenziale di una singola semi-reazione; si può soltanto misurare la differenza di potenziale tra due elettrodi. Per questo motivo si è introdotto un elettrodo di riferimento, l'elettrodo standard a idrogeno, al cui potenziale è stato deciso di assegnare un valore convenzionale nullo. Questo elettrodo viene utilizzato come riferimento per calcolare il potenziale di tutte le altre semireazioni.

Per la misura del potenziale standard si utilizza una catena galvanica come quella qui

schematizzata:

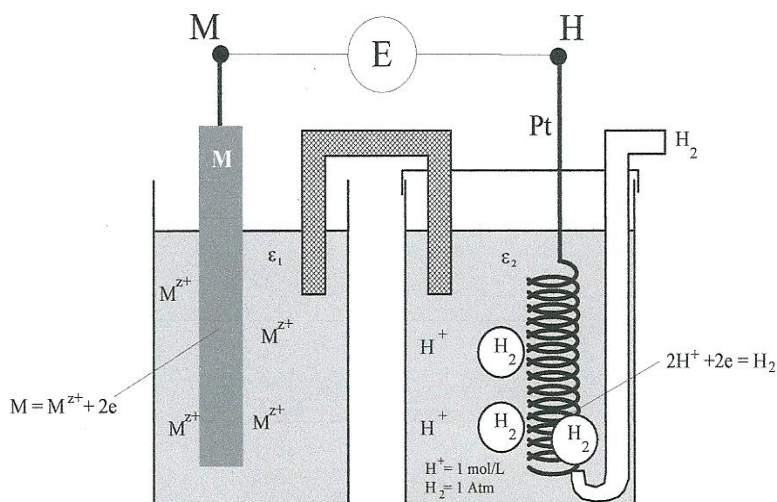


Figura 1.2 Schema di catena galvanica per la misura del potenziale di equilibrio di M rispetto all'elettrodo di riferimento standard a idrogeno

La differenza di potenziale tra i morsetti M ed H, rispettivamente a contatto con il metallo ed il platino, viene detta potenziale di equilibrio del metallo M rispetto al riferimento standard ad idrogeno (SHE, il cui potenziale viene posto convenzionalmente pari a zero a tutte le temperature). Se nella soluzione acquosa ϵ_1 la concentrazione degli ioni del metallo M è unitaria (1 mol/L), il potenziale di equilibrio (che in questo caso si indica come E°) prende il nome di potenziale standard del metallo M alla temperatura considerata. La successione dei valori E° dei potenziali standard dei vari elementi metallici, ordinati partendo dai potenziali negativi di valore assoluto più elevato, costituisce la cosiddetta serie dei potenziali elettrochimici. In questa scala gli elementi si dicono ordinati in ordine di nobiltà crescente, e all'elettrodo normale ad idrogeno compete la funzione di zero convenzionale della scala. Da sottolineare che gli E° sono i potenziali in condizioni standard, mentre i potenziali nelle reali condizioni di lavoro si ottengono da questi ultimi tramite l'equazione di Nernst:

$$E = E^\circ + \frac{R * T}{n * F} * \ln \frac{a_{ox}}{a_{rid}}$$

In tale equazione a_{ox} è l'attività della specie ossidata, a_{rid} è l'attività della specie ridotta, n è il numero di elettroni scambiati.

I potenziali standard tabulati nei testi fanno riferimento all'accoppiamento con l'elettrodo standard a idrogeno, poiché calcolati con la cella sopra descritta. Tuttavia nelle prove in laboratorio (ad esempio le prove elettrochimiche per le misure della resistenza a corrosione

che più avanti andremo a descrivere) è assai raro utilizzare questo tipo di elettrodo, che pure rimane l'elettrodo di riferimento ideale, poiché risulta essere poco pratico. Si utilizzano quindi altri elettrodi di riferimento, di cui si conosce il potenziale rispetto a quello standard a idrogeno. I principali elettrodi di riferimento sono quelli tabulati qui sotto:

Elettrodo di riferimento	Descrizione	Reazione	E (V vs SHE)
Standard a idrogeno (SHE)	$H_2 (1 \text{ atm}) H^+(a=1)$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
Calomelano	$Hg Hg_2Cl_2, KCl (sat)$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0,244
Argento/cloruro di argento (0,1M)	$Ag AgCl, KCl (0,1M)$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,288
Argento/argento cloruro/acqua mare	$Ag AgCl, acqua mare$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,250
Rame/solfato di rame saturato	$Cu CuSO_4 (sat)$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,318

La condizione termodinamica sopra descritta è un fattore necessario ma non sufficiente per dare il via al processo di corrosione. La reazione, infatti, potrebbe essere termodinamicamente possibile, ma così lenta da risultare irrilevante dal punto di vista tecnologico. E' quindi importante valutare anche l'aspetto cinetico. Quando la corrosione procede, gli elettroni, come detto in precedenza, cominciano a fluire dalle zone anodiche a quelle catodiche e il potenziale tende a variare, nelle due zone, a partire dalle rispettive E_{rev} . Questa variazione è detta sovratensione e si indica con η . Essa dipende dalla corrente che fluisce secondo la legge di Tafel:

$$\eta = \pm b * \log \frac{i}{i_0}$$

dove b è un coefficiente che dipende dal metallo, dalla temperatura e da altri parametri fisici mentre i_0 è la corrente di scambio. Il segno positivo indica le reazioni anodiche, quello negativo quelle catodiche. La sovratensione η , il cui significato fisico è quello della dissipazione di energia all'elettrodo per la realizzazione del processo elettrochimico, può assumere valori estremamente bassi, indici di cinetiche estremamente veloci, oppure può anche avere valori estremamente alti, indici di cinetiche estremamente lente e quindi tecnologicamente non significative.

Naturalmente si deve distinguere tra la cinetica dei processi catodici e la cinetica del processo anodico.

La cinetica del processo catodico dipende dal tipo di processo. Il processo catodico di scarica dell'idrogeno presenta come stadio più lento la ricombinazione dell'idrogeno atomico a idrogeno molecolare sulla superficie del metallo. Questa può essere più o meno veloce a seconda della tipologia di metallo: materiali, ad esempio, che tendono a formare idruri stabili porteranno a cinetiche catodiche lente, mentre metalli che catalizzano la ricombinazione porteranno a cinetiche rapide.

La cinetica del processo di scarica dell'ossigeno è invece controllata dall'approvvigionamento dell'ossigeno: esso, infatti, non è una specie carica e quindi il suo movimento verso il catodo avviene solo per meccanismi convettivo - diffusivi.

Entrambi i processi possono essere rappresentati in un diagramma E vs Log(i) con quella che viene chiamata caratteristica catodica: il processo di scarica dell'idrogeno è rappresentato semplicemente con una retta di pendenza negativa, quello di scarica dell'ossigeno presenta invece una corrente limite per la quale crolla il potenziale, come si può vedere nel seguente diagramma:

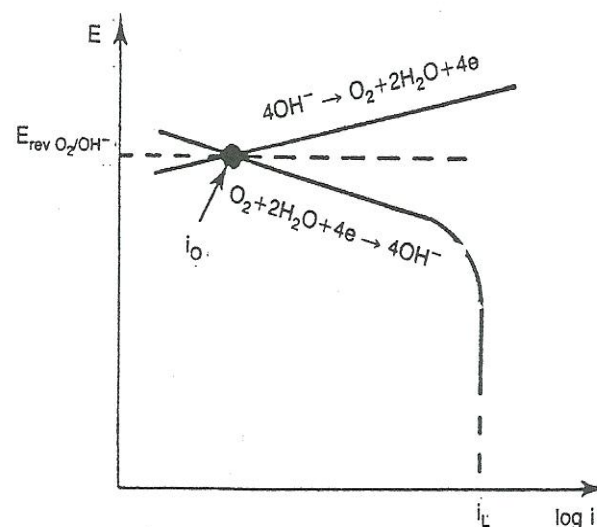


Figura 1.3 Processo di riduzione catodica dell'ossigeno su di un generico metallo in soluzione neutra o alcalina

Il valore della corrente limite i_L non dipende dalla natura del metallo, ma dal coefficiente di diffusione dell'ossigeno nella soluzione, dalla temperatura, dall'agitazione e dallo spessore dello strato di diffusione.

Per quello che riguarda la cinetica del processo anodico, questa dipende dal tipo di metallo che andiamo a considerare; si possono comunque individuare due tipologie di cinetiche anodiche:

1. Quella caratteristica dei metalli attivi che è rappresentata semplicemente con una retta di pendenza negativa nel diagramma E vs Log(i). In questi metalli, all'aumentare del potenziale, la corrente continua a salire linearmente.
2. Quella caratteristica dei metalli attivo-passivi, o passivabili, nei quali è presente un range di potenziali in cui il metallo è protetto dallo strato di ossido che si forma. Per questi metalli, tra cui rientrano anche l'alluminio e gli acciai inossidabili, la caratteristica anodica assume un andamento del tipo rappresentato nella figura seguente.

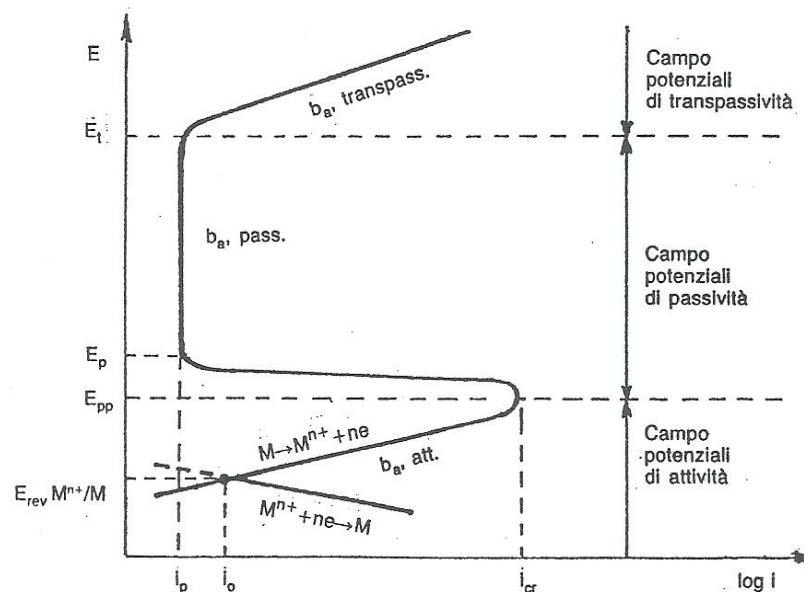


Figura 1.4 Caratteristica anodica di un metallo attivo-passivo

Il punto di intersezione tra la caratteristica catodica e quella anodica determina le condizioni di corrosione di un determinato metallo in un determinato ambiente; le coordinate di tale punto rappresentano infatti la corrente e il potenziale di corrosione. L'analisi della curva che caratterizza i metalli passivabili permette di vedere come la corrente anodica aumenta fino ad un valore massimo ($i_{critico}$ corrispondente al valore del potenziale di passivazione primaria E_{pp}) per poi diminuire bruscamente ed entrare così nella zona di passivazione. In questa zona eventuali aumenti di potenziale non hanno effetto sulla corrente che rimane fissa al valore i_p . Questo fino al valore che viene chiamato potenziale di break-down o di transpassivazione E_t .

A questo potenziale la corrente riprende a salire e si entra nel campo dei potenziali di transpassività, in cui il metallo non è più protetto.

Un'altra caratteristica importante è il potenziale di ripassivazione (E_{rp} nel diagramma in fig.1.5). Se si mantiene il metallo ad un potenziale vicino al limite inferiore della zona di passivazione e si rimuove lo strato di ossido, si può osservare un rapido aumento di corrente, che tende però a tornare subito al valore di i_p , poiché la superficie tende a ripassivarsi spontaneamente. Ripetendo la stessa procedura a potenziali più anodici, la ripassivazione avviene con tempi sempre più lunghi, finché si raggiunge un valore della tensione per il quale la superficie non si passiva più: tale valore è detto potenziale di ripassivazione ed è inferiore rispetto a quello di transpassivazione (o break down E_b). Vi è quindi una regione di potenziali in cui un film anodico passivato non si può riformare se viene danneggiato.

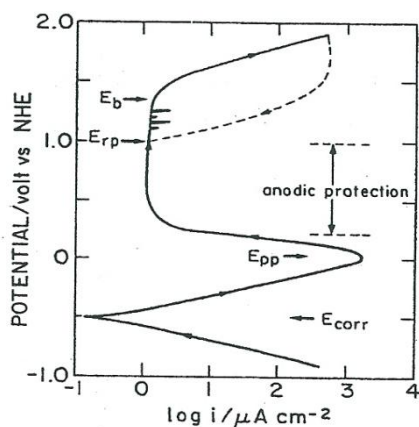


Figura 1.5 Caratteristica anodica di un metallo attivo-passivo con evidenziato il potenziale di ripassivazione E_{rp}

Riassumendo: se il potenziale viene fissato in una zona intermedia tra quello di passivazione primaria e quello di ripassivazione si ha sicuramente la passivazione del metallo; se invece ci si pone tra il potenziale di ripassivazione e quello di break down, il sistema è instabile e sono presenti oscillazioni improvvise di corrente come indicato nel diagramma precedente.

Per concludere bisogna però sottolineare che a determinare la condizione di protezione di un metallo grazie alla passivazione è comunque l'intersezione tra la caratteristica anodica e quella catodica. Il diagramma nel quale si ottiene tale intersezione e che riporta le caratteristiche dei processi anodico e catodico è detto diagramma di Evans (fig. 1.6) e individua le condizioni di funzionamento del sistema:

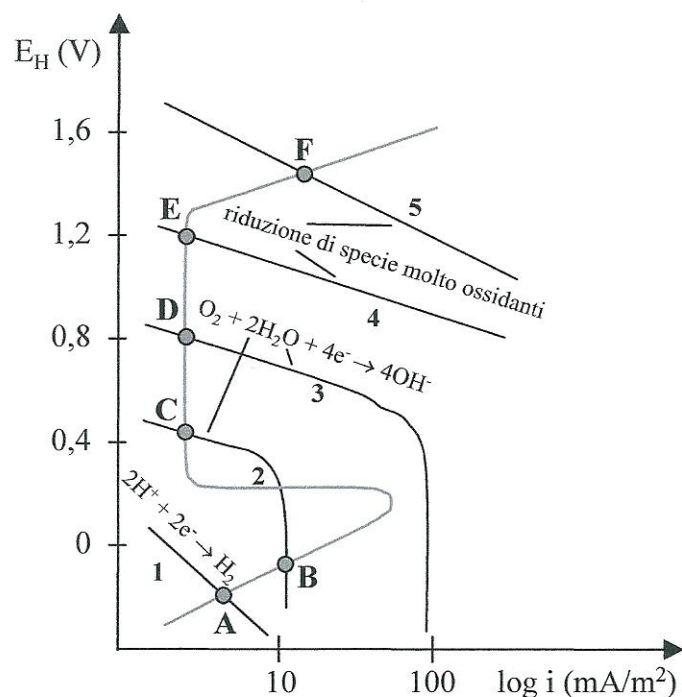


Figura 1.6 Possibili condizioni di funzionamento di un materiale metallico attivo-passivo

Nel diagramma soprastante sono rappresentate tutte le possibili condizioni in cui si può trovare il metallo:

- In assenza di ossigeno o di altre specie ossidanti, lo sviluppo di idrogeno è l'unico processo catodico possibile e le condizioni di funzionamento sono rappresentate dal punto **A**, individuato sul ramo attivo della caratteristica anodica dall'intersezione con la caratteristica catodica **1**. Il metallo quindi si corrode. Del resto, come già abbiamo detto, la protezione grazie alla passivazione avviene solo in ambienti sufficientemente ossidanti.
- In presenza di ossigeno si passa alla caratteristica catodica **2**. I punti di intersezione rappresentativi delle condizioni di possibile funzionamento diventano due: **B** e **C**. Se il metallo viene immerso nella soluzione in condizioni attive (senza film passivo) il punto di funzionamento è **B** e il metallo si corrode. Viceversa, se il metallo viene prima passivato e poi immerso nella soluzione, esso funzionerà stabilmente nel punto **C** dove invece esso si trova in condizioni di protezione. Naturalmente, in queste condizioni, se il film si rompe non è in grado di riformarsi.
- Aumentando il tenore di ossigeno o l'agitazione della soluzione, la corrente limite cresce tanto che la caratteristica catodica non interseca più il ramo attivo di quella

anodica ma solo quella passivo (curva catodica **3**). Il punto di funzionamento ridiventa uno solo. È importante confrontare le due condizioni di passività indicate con **C** e **D**. Ambedue sono egualmente stabili dal punto di vista elettrochimico, ma non sono equivalenti da quello ingegneristico. Nel primo caso, infatti, se il film protettivo dovesse risultare localmente danneggiato, ad esempio per cause meccaniche, nelle zone scoperte il metallo diventerebbe attivo (e quindi il suo punto di funzionamento diventerebbe il punto **B**) con conseguente attacco localizzato, come detto nel punto precedente. Nel secondo caso, invece, il sistema è in grado di andare a riformare il film protettivo, ove questo eventualmente si rompesse, e quindi non subirebbe danni e continuerebbe a funzionare in **D**.

- In presenza di specie particolarmente ossidanti (curva catodica **4**) il potenziale di corrosione si porta a valori più elevati, pur mantenendosi nell'intervallo di passività (punto **E**). Il metallo in queste condizioni è comunque in condizioni di protezione.
- In presenza di specie ancor più ossidanti e tali da portare il materiale in campo transpassivo (curva catodica **5**) la velocità di corrosione riprende a salire (punto **F**) e il metallo si corrode poiché il film passivo si distrugge.

Esistono diverse tipologie di corrosione. In particolare, a seconda della localizzazione delle aree anodiche e catodiche, si possono distinguere le seguenti modalità di corrosione:

1. Quando area catodica e area anodica coincidono e sono tutta la superficie del metallo si parla di corrosione generalizzata; si tratta del processo che porta alla maggiore quantità di materiale corroso in termini di tonnellaggio, ma è anche il meno pericoloso in quanto è possibile prevedere abbastanza facilmente l'evoluzione del fenomeno.
2. Quando area catodica e area anodica sono separate, e in particolare in presenza di aree anodiche piccole rispetto a quelle catodiche, si parla di corrosione localizzata che può manifestarsi in diverse forme: cricche, pits ecc. Questa tipologia di corrosione può essere molto pericolosa perché, dati i rapporti d'area sfavorevoli, essa può essere estremamente rapida.
3. Quando si ha l'attacco a costituenti particolari del metallo o dei bordi di grano si parla invece di corrosione selettiva.

1.2 La corrosione dell'alluminio e delle sue leghe [1], [2], [20], [21], [22]

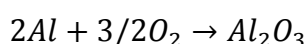
Come si può vedere nella seguente tabella, che riporta i potenziali standard elettrochimici di vari metalli, l'alluminio è termodinamicamente molto reattivo in quanto presenta un potenziale molto basso.

Reazioni di elettrodo	Potenziale standard E° (V vs SHE)	Reazioni di elettrodo	Potenziale standard E° (V vs SHE)
$F_2 + 2H^+ + e^- = 2HF$	+3,030	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$O_3 + 2H^+ + e^- = O_2 + H_2O$	+2,070	$2D^+ + 2e^- = D_2$	-0,0034
$Co^{3+} + 3e^- = Co$	+1,842	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$Au^+ + e^- = Au$	+1,68	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,498	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,491	$Ge^{4+} + 4e^- = Ge$	-0,150
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,467	$Mo^{3+} + 3e^- = Mo$	-0,200
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,358	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0,277
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229	$Mn^{3+} + 3e^- = Mn$	-0,283
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,195	$In^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,342
$Pt^{2+} + 3e^- = Pt$	+1,190	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,403
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,087	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	-0,410
$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0,960	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	+0,920	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0,744
$Hg^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 7) ^a	+0,820	$V^{3+} + 3e^- = V$	-0,876
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799	$Cr^{2+} + 2e^- = Cr$	-0,913
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,796	$Nb^{3+} + 3e^- = Nb$	-1,100
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,770	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682	$V^{2+} + 2e^- = V$	-1,180
$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,620	$Ti^{3+} + 3e^- = Ti$	-1,210
$MnO_4^- + 2 H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4 OH^-$	+0,588	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1,530
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,534	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,63
$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,522	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 14) ^a	+0,401	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,220	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,158	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,860
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,150	$K^+ + e^- = K$	-2,925
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0	$Li^+ + e^- = Li$	-3,050

^a Potenziale non standard, ma inserito come riferimento

Figura 1.7 Tabella dei potenziali elettrochimici standard

Nonostante questo, però, esso sperimentalmente resiste bene ai fenomeni corrosivi almeno in ambienti neutri (ph compreso tra 6 e 8,5). Questa resistenza dell'alluminio ai fenomeni corrosivi si può considerare dovuta alla tendenza a ricoprirsi di uno strato di ossido molto sottile (tra i 4 e i 15 nanometri) anche solo per semplice esposizione all'aria. Il film che si forma risulta essere compatto, continuo e uniforme; inoltre, quando si dissolve, è in grado di riformarsi molto rapidamente. Si dice quindi che l'alluminio è in grado di passivarsi. La reazione di formazione dell'ossido è la seguente:



L'energia libera di questa reazione (-1675KJ) è una delle più elevate tra le reazioni di ossidazione e questo spiega l'elevata affinità dell'alluminio per l'ossigeno.

Il film naturale di ossido risulta essere incolore ed è costituito da due diversi strati, come è schematizzato nella figura seguente:

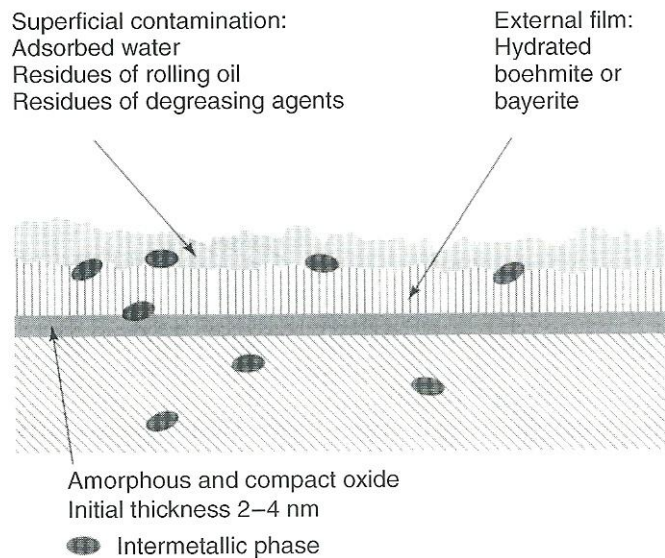


Figura 1.8 Schematizzazioni degli strati di ossido

E' quindi possibile individuare:

1. Un primo strato amorfo e compatto a contatto con il materiale metallico che svolge le maggiori funzioni di protezione. Si forma molto velocemente, in pochi millisecondi, ed a qualsiasi temperatura (quest'ultima influisce solo sullo spessore dello strato).
2. Un secondo strato che cresce sopra il precedente per reazione con l'ambiente esterno, probabilmente per idratazione. Lo spessore dello strato dipende da umidità e temperatura, ma la crescita è molto lenta; infatti lo spessore finale non viene raggiunto se non dopo molte settimane. Tale strato è poroso e molto meno compatto rispetto al precedente e reagisce con l'ambiente esterno, portando anche ad una complessa composizione superficiale. Il prolungato contatto con l'acqua lo porta a trasformarsi, almeno parzialmente, in bayerite (ossido di alluminio con formula $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ con struttura monoclinica) e boehmite (ossido di alluminio di formula $\gamma\text{-AlOOH}$ con struttura orto rombica). Tale strato svolge funzioni di protezione molto limitate.

Lo strato di ossido appena descritto consente all'alluminio di migliorare la propria resistenza a corrosione, tuttavia questo miglioramento si evidenzia solamente nel campo di stabilità

dell'ossido, cioè in quelle condizioni in cui sia termodinamicamente possibile la formazione di uno strato protettivo.

Il campo di stabilità dell'ossido è ben evidenziato nel diagramma di Pourbaix (figura 1.9) che mette in relazione i potenziali di equilibrio delle reazioni coinvolte nel processo corrosivo con il pH e le concentrazioni delle specie ioniche in soluzione. Nel diagramma la retta (a) è quella relativa al processo catodico di riduzione dell'ossigeno, mentre la retta (b) è quella relativa alla riduzione dell'idrogeno. Ricordiamo che convenzionalmente nei diagrammi di Pourbaix si assume che si abbia corrosione per concentrazioni di ioni metallici in soluzione superiori a 10^{-6} M, per valori inferiori si ritiene il metallo in condizioni di immunità. Il diagramma permette di evidenziare il comportamento anfotero dell'alluminio che si corrode sia in ambienti acidi (liberando cationi Al^{3+}) sia in ambienti alcalini (generando anioni alluminato AlO_2^-). La zona di passivazione è invece quella a pH neutri.

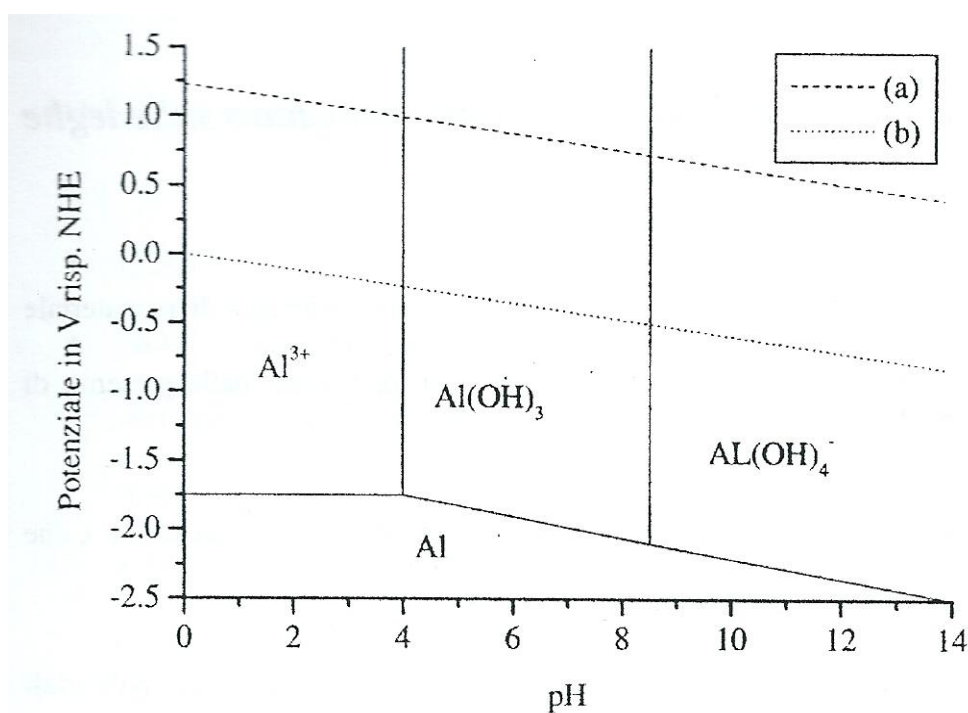


Figura 1.9 Diagramma di Pourbaix dell'alluminio

Da sottolineare che comunque, anche a pH acidi o basici, le leghe di alluminio possono avere una buona resistenza a corrosione purché questi siano sufficientemente ossidanti da permettere il ripristinarsi continuo dello strato protettivo. D'altro canto si può anche generare corrosione nel campo di passivazione: si possono in particolare avere fenomeni di corrosione localizzata con formazione di pits a partire da potenziale critico di pitting. Quest'ultimo dipende strettamente dal tipo di ambiente corrosivo: viene fortemente abbassato dalla

presenza in soluzione di ioni alogenuri, soprattutto cloruri, che attaccano le zone del film passivante più deboli e, reagendo con la matrice, formano sali che idrolizzano facilmente. Ciò porta ad un locale abbassamento del pH che non permette il riformarsi dello strato protettivo; la corrosione in dette zone procede con velocità crescenti tali da portare rapidamente alla formazione dei pits.

Bisogna però dire che un'analisi sulla base dei soli potenziali standard non è sufficiente per determinare il reale comportamento di un materiale; è più corretto far riferimento ai potenziali di dissoluzione, calcolati in condizioni più simili alle reali condizioni in cui il materiale si viene a trovare; in particolare per quello che riguarda le leghe questi sono gli unici dati a cui fare riferimento, in quanto i potenziali standard si possono calcolare solo per i metalli puri. I potenziali di dissoluzione vengono calcolati utilizzando elettrodi di riferimento, più semplici da utilizzare rispetto a quello a idrogeno, e una soluzione a scelta (ad esempio, è tipico utilizzare acqua di mare o un altro liquido standard).

1.2.1 Influenza della composizione e della microstruttura nella corrosione delle leghe di Alluminio

I fenomeni corrosivi sono, come detto, di natura elettrochimica e il comportamento di un materiale a fenomeni di questo tipo è fortemente influenzato dalla composizione; di conseguenza è chiaro come le diverse tipologie di leghe di Al presentino un diverso comportamento a corrosione. L'alligazione in particolare può intervenire sulla resistenza a corrosione in tre modi:

- Può portare alla formazione di eterogeneità o di particelle di fasi diverse sulla superficie. Queste particelle possono avere un potenziale diverso rispetto a quello della matrice e quindi provocare problemi di corrosione per contatto galvanico a livello locale
- Porta ad una variazione nel potenziale di dissoluzione. A seconda dell'elemento considerato, ci può essere un incremento o una diminuzione del potenziale di dissoluzione; bastano piccole aggiunte per causare anche notevoli variazioni, almeno finché non si supera la solubilità dell'elemento nella matrice di alluminio. A quel punto l'ulteriore aggiunta dello stesso non provoca più alcuna variazione nel potenziale di corrosione della lega in quel determinato ambiente. L'effetto dei vari elementi alliganti è graficato in fig. 10.

- Porta a delle variazioni nella composizione e nella morfologia dello strato di ossido protettivo. In particolare certi elementi possono rafforzare le caratteristiche di protezione dello strato di ossido, andando a formare degli ossidi misti; un esempio in questo senso è il magnesio e questo spiega l'ottima resistenza a corrosione delle leghe 5xxx. Altri elementi, come ad esempio il rame, possono invece indebolire le proprietà di protezione dello strato. Altri elementi ancora tendono a formare preferenzialmente loro ossidi perché più affini dell'alluminio rispetto all'ossigeno, causando così problemi.

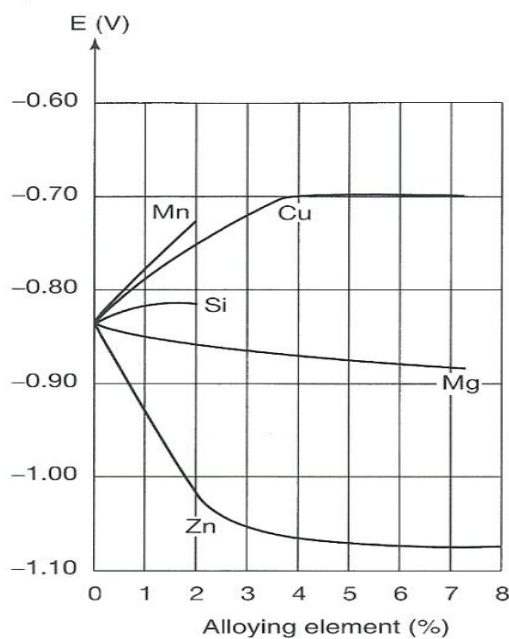


Figura 1.10 Influenza dei vari elementi alliganti sul potenziale di dissoluzione

Sulla base dei tre punti appena enunciati possiamo descrivere la resistenza a corrosione delle varie classi di leghe di alluminio.

- 1xxx: la resistenza dell'alluminio commercialmente puro alla corrosione in ambienti acidi o neutri è maggiore di quella delle sue leghe. Inoltre anche la resistenza al pitting è elevata e qualsiasi alligazione tende a ridurla. Maggiore è la purezza dell'alluminio maggiore è la resistenza a corrosione. Possono essere presenti nelle 1xxx degli elementi in lega per i quali è però prescritta una concentrazione massima. In particolare sono presenti Si, Fe e Cu. Rame e parte del silicio sono in soluzione solida, mentre il ferro e il resto del silicio costituiscono particelle di una seconda fase. Queste ultime sono catodiche rispetto alla matrice e su di esse il film passivo è più sottile, per

cui la corrosione parte tipicamente da queste particelle. Ecco perché minore è la loro presenza maggiore è la resistenza a corrosione.

- 2xxx: sono tra le leghe meno resistenti alla corrosione, nonostante l'innalzamento del potenziale di dissoluzione dovuto al rame. Le particelle ricche di rame (più nobile dell'alluminio) tendono infatti a formare coppie galvaniche con la matrice circostante. Inoltre il rame solubilizzato è ridotto dall'alluminio presente e va a depositarsi sulla superficie, accelerando il processo di scarica dell'idrogeno e dell'ossigeno. Oltretutto, come visto, il rame indebolisce lo strato di ossido protettivo. Generalmente si tratta di leghe che non possono essere esposte all'atmosfera senza un'adeguata protezione.
- 3xxx: sono tra le più resistenti alla corrosione. L'elemento alligante principale è il manganese che va parte in soluzione solida e parte a formare grandi precipitati contenenti anche ferro e silicio. Il manganese nobilita il potenziale di dissoluzione e i precipitati hanno circa lo stesso potenziale di corrosione della matrice, impedendo fenomeni corrosivi per contatto galvanico. Per questi motivi tali leghe sono spesso usate in ambito alimentare e nell'edilizia.
- 4xxx: in queste leghe il silicio segrega quasi completamente in precipitati di cui è l'unico costituente. Presentano buona resistenza a corrosione nonostante il potenziale di solubilizzazione del silicio sia più catodico rispetto a quello della matrice. Questo perché la densità di corrente catodica risulta essere molto bassa per fenomeni di polarizzazione elettrodica delle particelle.
- 5xxx : sono le leghe migliori come resistenza a corrosione. Magnesio e manganese, i principali elementi in lega, portano infatti ad una nobilitazione del potenziale (grazie al Mn), non danno problemi di corrosione per contatto galvanico, in quanto i precipitati, principalmente di magnesio, hanno lo stesso grado di nobiltà della matrice e inoltre danno un miglioramento nelle capacità protettive dello strato di ossido. Tali leghe, in particolare, sono molto resistenti in acqua di mare e in soluzioni alcaline.
- 6xxx: sono leghe con buona resistenza alla corrosione grazie alla formazione di precipitati di Mg_2Si che sono più anodici rispetto all'alluminio e quindi si corrodono preferenzialmente.
- 7xxx: lo zinco che è il principale elemento alligante porta ad un forte abbassamento del potenziale di dissoluzione e quindi ad una scarsa resistenza a corrosione. Inoltre queste leghe sono spesso soggette a stress corrosion cracking.

1.2.2 Gli ambienti di corrosione

Il tipo di corrosione che si viene a creare è chiaramente dovuto all'ambiente in cui l'alluminio e le sue leghe si trovano a lavorare. In generale si può certamente affermare che l'alluminio e le sue leghe trovano applicazioni in tantissimi ambienti diversi e quindi nei vari casi si dovrà scegliere la lega più appropriata. Naturalmente, oltre alle richieste in termini di resistenza a corrosione, dovranno essere soddisfatte anche le richieste di resistenza meccanica nelle varie applicazioni. Purtroppo, però, l'elevata resistenza meccanica si ottiene aggiungendo in lega elementi come il rame che riducono molto la resistenza a corrosione, quindi molto spesso si devono raggiungere dei compromessi.

Gli ambienti più comuni in cui un materiale si può trovare a lavorare sono l'atmosfera, i terreni e le soluzioni.

Per quello che riguarda la resistenza alla corrosione atmosferica molte delle leghe di alluminio presentano un ottimo comportamento grazie al fatto che, quando sono esposte all'aria, su di esse si forma uno strato di ossido protettivo. Le leghe di alluminio che non necessitano di protezione esterna (3xxx, 5xxx) sono spesso impiegate per scale, pali per l'illuminazione e altro ancora. In generale per queste leghe la corrosione atmosferica si limita ad un leggero pitting non problematico. Chiaramente, a seconda del tipo di atmosfera (agricola, industriale, urbana, ecc) e del tempo di esposizione, le caratteristiche del materiale potranno essere diverse; in generale comunque le leghe di alluminio contenenti elevate quantità di rame non possono essere esposte per lunghi periodi all'atmosfera senza adeguati sistemi di protezione.

La corrosione nei terreni dipende chiaramente dal pH, dalla conducibilità e dall'aerazione del terreno stesso; in generale comunque si può dire che in questo tipo di ambiente molte leghe di alluminio presentano una resistenza a corrosione più elevata rispetto agli acciai al carbonio, anche se è preferibile, anche con queste leghe, lavorare sempre con opportuni rivestimenti. Le famiglie 2xxx e 7xxx presentano, però, una resistenza decisamente inferiore rispetto alle altre leghe e quindi generalmente non vengono mai usate in queste applicazioni, senza efficaci sistemi di protezione.

In ambienti in soluzione si possono venire a creare diverse forme di corrosione: corrosione per pitting, per contatto galvanico, per stress corrosion cracking, per fatica. La composizione della lega è molto importante per definire la resistenza a questa tipologia di corrosione, ma anche il trattamento termico che la lega subisce è determinante per la resistenza. Le leghe che

presentano una migliore resistenza a corrosione in questa tipologia di ambiente sono sicuramente, come detto, le leghe 5xxx, ma anche le leghe delle famiglie 3xxx e 6xxx trovano vasto impiego ad esempio in applicazioni in ambiente marino. Molto meno resistenti risultano essere invece le leghe delle famiglie 2xxx e 7xxx, soprattutto a causa del loro elevato contenuto in rame che ne facilita la dissoluzione. Tra le varie tipologie di corrosione in soluzione sicuramente la più diffusa è quella per pitting, caratteristica dei metalli attivo-passivi come l'alluminio, che richiede quindi un ulteriore approfondimento.

1.2.3 Il pitting nelle leghe di alluminio

Il pitting è una particolare forma di corrosione localizzata, estremamente pericolosa perché caratterizzata da una velocità di penetrazione molto elevata, che tra le altre cose cresce nel tempo. E' un tipo di corrosione caratteristico dei metalli attivo-passivi (tra cui l'alluminio) e che avviene a causa della rottura locale del film passivo; tale rottura avviene in particolari condizioni ambientali e soprattutto in presenza di ioni specifici: alogenuri e in particolar modo cloruri Cl⁻.

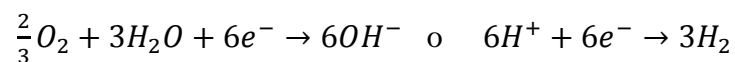
Il meccanismo con cui si sviluppa questa corrosione si divide in due stadi:

1. Stadio di innesco
2. Stadio di propagazione

Lo stadio di innesco consiste nella rottura del film passivo, nei punti dove questo è più debole, grazie all'azione dei cloruri, il che porta alla formazione dei pits.

Nello stadio di propagazione questi pits diventano sempre più profondi grazie alle reazioni:

- Di ossidazione all'anodo, che si forma nel fondo del pit: $2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 3e^{-}$
- Di riduzione al catodo, che si forma esternamente alla cavità:



Il processo risulta essere estremamente rapido a causa del rapporto d'area sfavorevole, nel senso che l'area anodica è molto più piccola di quella catodica. Inoltre il meccanismo è auto stimolato, poiché i prodotti di corrosione contribuiscono a rendere più aggressivo l'ambiente, secondo quello che è noto come meccanismo dell' "occluded cell". La situazione è quella schematizzata nella figura 1.11.

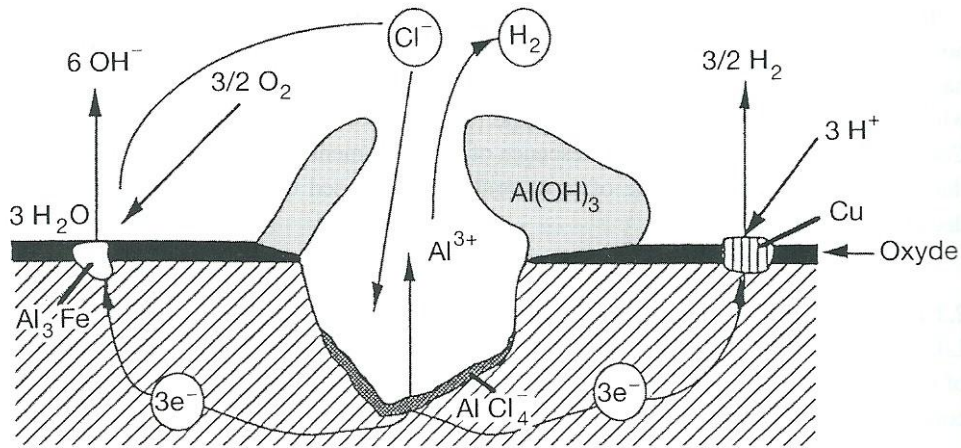
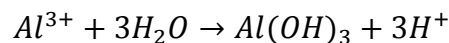


Figura 1.11 Corrosione per pitting nell'alluminio

La formazione di ioni OH^- porta ad un innalzamento del pH nella zona esterna alla cavità contribuendo a mantenerla zona catodica. Gli anioni cloruro vengono richiamati dai cationi Al^{3+} sul fondo del pit e contribuiscono al procedere del processo formando cloruri di alluminio. Si ha poi l'idrolisi di questi cloruri di alluminio secondo la reazione:



Questo porta ad acidificare fortemente l'ambiente ($\text{pH} < 3$) sul fondo del pit, rendendo l'ambiente più aggressivo. Inoltre precipita $\text{Al}(\text{OH})_3$ che chiude il pit contribuendo a mantenere una forte differenza di pH tra l'interno e l'esterno.

Il processo qui descritto risulta molto più complesso quando siano coinvolte leghe di alluminio, in quanto le specie presenti non si dissolvono sulla base della loro concentrazione. Oltretutto, in soluzione si possono avere molti equilibri simultanei di idrolisi legati alla presenza di molti anioni diversi.

In generale l'alluminio commercialmente puro resiste quindi meglio al pitting delle sue leghe e maggiore è la purezza maggiore è la resistenza. Delle leghe quelle che resistono meglio sono quelle della serie 5xxx in cui la propagazione dei pits è molto lenta. Sono invece poco resistenti al pitting le leghe delle serie 2xxx e 7xxx. Oltre naturalmente a scegliere delle leghe con buona resistenza al pitting, per cercare di minimizzare il problema si può lavorare sull'ambiente di reazione riducendo gli ioni cloruro, l'acidità e la temperatura.

1.3 La corrosione degli acciai inox [3], [4], [10], [23], [24]

Anche gli acciai inossidabili così come le leghe di alluminio sono dei metalli attivo-passivi, in quanto la loro resistenza a corrosione è legata alla capacità di passivarsi, ricoprendosi con uno strato di ossido protettivo. La natura dello strato passivante, formato essenzialmente da ossidi/idrossidi di cromo, è auto-cicatrizzante e garantisce la protezione del metallo anche quando localmente si verificano abrasioni o asportazioni della pellicola. Questo, naturalmente, solo qualora la composizione chimica dell'acciaio e la severità del danno siano di entità tale da consentire la riformazione dello strato.

Il film passivo può essere più o meno resistente in funzione della concentrazione di cromo nella lega e in relazione all'eventuale presenza di altri elementi leganti quali il nichel, il molibdeno, il titanio. La capacità di passivarsi degli acciai inox si esplica solo in ambienti adeguatamente ossidanti, in grado quindi di provocare la formazione dello strato protettivo; l'utilizzo di questi acciai in ambienti non in grado di formare lo strato passivante risulta perciò essenzialmente inutile in quanto essi non saranno protetti. Per individuare il campo dei potenziali e dei pH in cui gli acciai inox sono in condizioni di protezione è sufficiente andare a considerare il diagramma di Pourbaix del cromo:

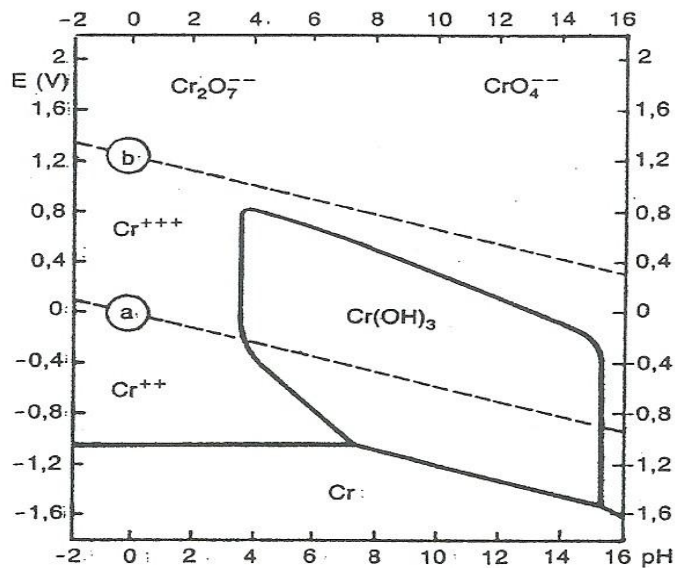


Figura 1.12 Diagramma di Pourbaix del cromo

Le proprietà di passivazione del cromo (e quindi di conseguenza degli acciai inox) sono connesse con la stabilità della specie ossidata $Cr(OH)_3$ in un campo di potenziali abbastanza vasto. La passività del cromo non è stabile in soluzioni molto acide (Cr^{++}, Cr^{+++}), o molto

ossidanti ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, CrO_4^{--}). Questo definisce il campo di utilizzazione pratica del cromo e delle sue leghe.

Da sottolineare come comunque il film passivante che si viene a formare sia in realtà uno strato dalla composizione piuttosto complessa. Si individuano tipicamente due strati, uno più interno, compatto e con funzioni protettive, costituito da ossidi e idrossidi di cromo e uno più esterno, che non protegge il materiale dalla corrosione, costituito da ossidi di ferro, da ossidi di altri elementi in lega, come ad esempio il manganese, e da ossidi misti con struttura a spinello (tipicamente si tratta di ossidi Fe-Cr-Ni). Anche lo stesso strato di ossido di cromo è eterogeneo in quanto è costituito da più specie : Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$; il prevalere di questa o di quella dipende dalla tipologia di acciaio. In generale, comunque, si assume che lo strato più interno sia costituito essenzialmente da Cr_2O_3 e quello più esterno prevalentemente da Fe_2O_3 .

Una delle principali problematiche nell'utilizzo degli acciai inox sta nel fatto che questi, come molti metalli attivo passivi, soffrono di problemi di pitting in ambienti contenenti ioni cloruro. Come detto, il tutto si verifica a partire dal potenziale critico di pitting. La presenza degli ioni cloruro non fa altro che ridurre il campo di stabilità della specie $\text{Cr}(\text{OH})_3$, riducendo così quindi il campo di passività. Questa riduzione è tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto degli ioni cloruro e può portare ad ottenere un'estensione assai moderata della zona di passività come è evidente dal seguente diagramma di Pourbaix per il cromo in soluzione fortemente clorurata:

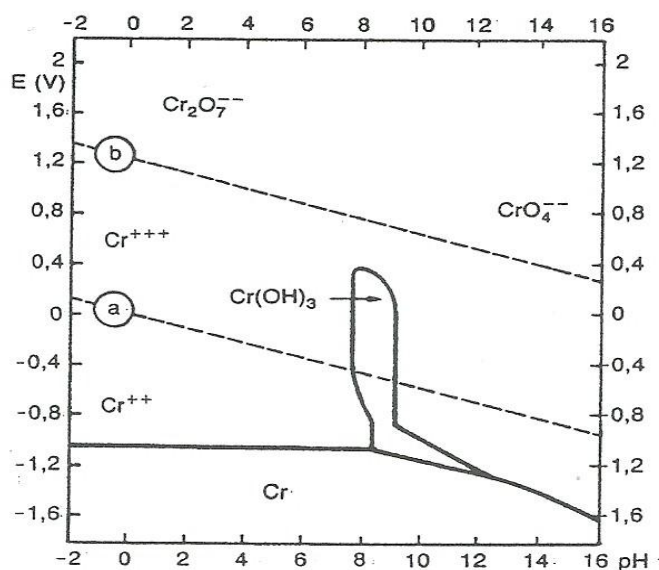


Figura 1.13 Diagramma di Pourbaix per il cromo in soluzione fortemente clorurata

Il meccanismo con cui avviene il fenomeno è lo stesso descritto per l'alluminio e le sue leghe: sono presenti anche in questo caso le due fasi di innesco e propagazione del pit e la corrosione avviene molto rapidamente a causa del rapporto d'area sfavorevole e del meccanismo dell'occluded cell che fa sì che il processo si autoalimenti.

L'entità del pitting cresce all'aumentare del contenuto di ioni cloruro ma solo fino ad un certo punto; quando infatti i pits sono così ravvicinati da coprire tutta la superficie non si avranno più fenomeni di corrosione localizzata ma solo di corrosione generalizzata.

Per quello che ci riguarda, è utile concentrarci sulla corrosione degli acciai duplex e martensitici, in quanto sono questi quelli che poi sono stati sperimentalmente utilizzati nelle prove di corrosione sperimentali.

1.3.1 La corrosione negli acciai duplex

L'elevato contenuto in cromo, unitamente a quello di molibdeno, rende gli acciai duplex più resistenti rispetto agli altri acciai inox alla corrosione per pitting e per cervice in soluzioni contenenti alogenuri. Inoltre la maggiore resistenza alla corrosione, rispetto agli acciai inox monofasici, viene attribuita anche ad una protezione catodica che le aree ferritiche sarebbero in grado di svolgere sulle aree austenitiche.

La resistenza di un acciaio all'innesco di fenomeni di pitting è valutata sulla base del PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) valutato secondo la formula proposta da Truman:

$$PREN = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$$

Tipicamente in base al PREN e alla composizione chimica viene fatta una classificazione commerciale degli acciai duplex:

- Duplex economici: a basso costo, senza molibdeno, del tipo 23%Cr-4%Ni-0.10N, con PREN=25.
- Duplex comuni: sono i duplex più utilizzati, del tipo 22%Cr-5%Ni-3%Mo-0.17%N, con PREN=35. A questa categoria appartiene il SAF2205.
- Duplex alto legati: al 25% di cromo con contenuti variabili di molibdeno e azoto, talvolta contenenti tungsteno e rame, con PREN compreso tra 35 e 39.

- Super Duplex: generalmente $25\%Cr-7\%Ni-4\%Mo-0.27\%N$, con $PREN > 40$, sono utilizzati tipicamente per impieghi in ambienti fortemente aggressivi anche in presenza di elevate sollecitazioni meccaniche, a questa categoria appartiene il SAF 2507.

Chiaramente il PREN può essere calcolato anche per gli altri tipi di acciaio inossidabile; il seguente grafico mette a confronto l'indice calcolato per gli acciai inox austenitici e quelli duplex:

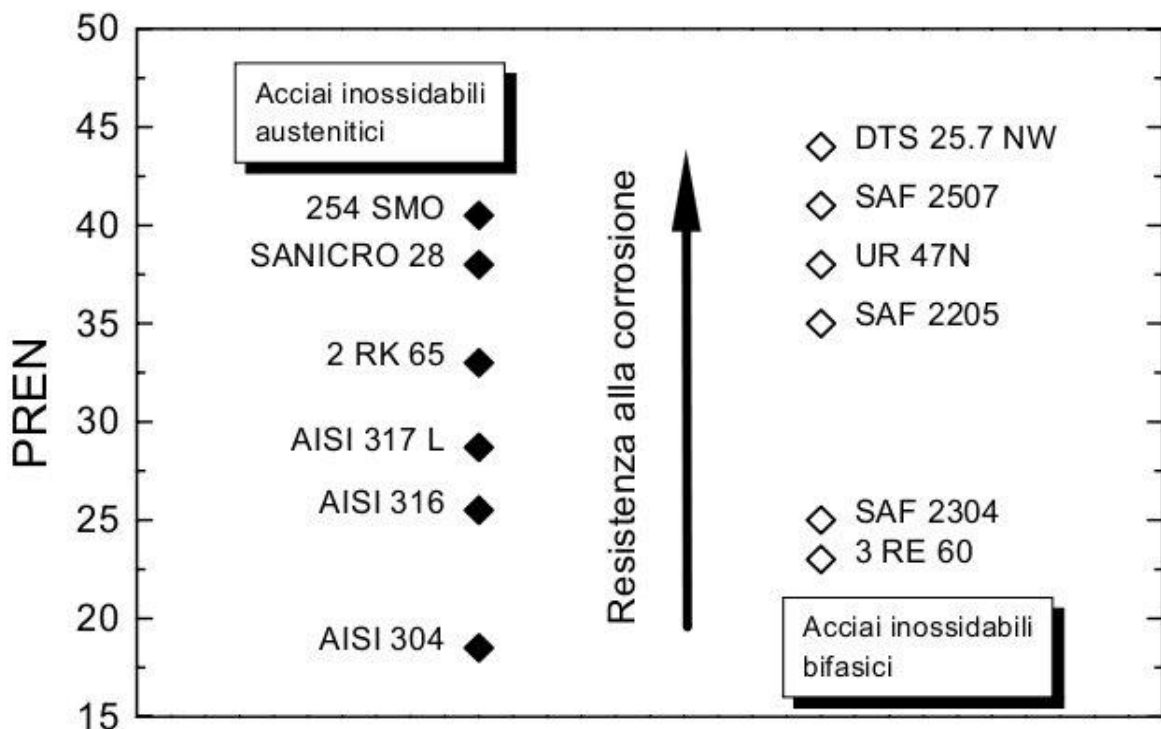


Figura 1.14 Confronto del PREN per acciai inox austenitici e duplex

Si può chiaramente osservare come il PREN e quindi la resistenza al pitting mediamente migliori con l'utilizzo degli acciai duplex rispetto agli altri acciai inox. Inoltre vediamo come i superduplex siano nettamente quelli con PREN più elevato.

Bisogna poi dire che gli acciai duplex, in contrasto con quelli austenitici, hanno anche un'ottima resistenza a stress corrosion cracking e possono quindi essere utilizzati in molte applicazioni non possibili per gli altri acciai inox, quali quelle in cui sia appunto richiesta un'elevata resistenza a corrosione sotto sforzo. La combinazione di elevata resistenza a corrosione ed elevata resistenza a fatica fa sì che questi acciai abbiano anche un'elevata resistenza alla corrosione per fatica.

In conclusione possiamo dire che rispetto agli altri acciai inossidabili gli acciai duplex sono superiori per resistenza a corrosione sia per pitting che per stress corrosion cracking. Inoltre hanno anche elevata resistenza meccanica, basso coefficiente di espansione termica ed elevata resistenza ad usura. Sono però a volte più costosi degli altri acciai inox.

1.3.2 La corrosione negli acciai inox martensitici

A causa del loro ridotto contenuto di cromo (intorno al 12% tipicamente; ricordiamo che il 12% di cromo è il limite convenzionale per considerare un acciaio come inossidabile) e dell'elevato contenuto di carbonio gli acciai inossidabili martensitici presentano una resistenza a corrosione limitata, se paragonata con quella degli altri acciai inossidabili. Tuttavia sono relativamente poco costosi e con buone caratteristiche meccaniche dopo trattamento di tempra.

Il tipo di acciaio inox martensitico più utilizzato è l'AISI 410 contenente lo 0.15% max. di C e il 12% ca. di Cr.

Molto diffuso è anche il tipo AISI 420 (quello che è stato utilizzato nella parte sperimentale) che, contenendo più carbonio (0,3%), può contenere dopo tempra anche carburi di Cr nella struttura martensitica, con una perdita di resistenza alla corrosione.

Si tratta di acciai inossidabili generalmente abbastanza economici. La resistenza a corrosione, soprattutto se confrontata con quella degli acciai duplex, è decisamente inferiore.

CAPITOLO 2: IL PLASMA ATMOSFERICO

2.1 Definizione e produzione [13], [19]

Il plasma è spesso definito come "quarto stato" della materia e costituisce più del 99% dell'universo.

Esso è in ultima analisi un gas più o meno ionizzato. E' costituito da elettroni, ioni e specie neutre presenti sia nel loro stato fondamentale che in quello eccitato. Dal punto di vista macroscopico è elettricamente neutro, tuttavia contiene portatori di carica liberi ed è conduttore elettrico.

La produzione di un plasma avviene cedendo energia ad un gas in modo da causare la riorganizzazione della struttura elettronica delle specie (atomi o ioni) che lo costituiscono e produrre in questo modo specie eccitate e ioni.

L'energia che viene ceduta al gas può essere di tipo termico oppure può essere trasportata dalla corrente elettrica o da radiazioni elettromagnetiche. Tipicamente, nella produzione industriale del plasma atmosferico si utilizza energia elettrica: un campo elettrico trasmette energia agli elettroni del gas che, a loro volta, la trasmettono alle specie neutre attraverso delle collisioni. Queste possono essere:

- Urti elastici che non cambiano l'energia interna delle specie neutre ma portano solo ad incrementare la loro temperatura.
- Urti anelastici: si hanno quando l'energia degli elettroni è sufficientemente alta, tale da modificare la struttura elettronica della specie colpita. Il risultato di un urto di questo tipo è la creazione di specie eccitate oppure di ioni.

A seconda della tipologia di gas che viene ionizzato il plasma può avere diverse caratteristiche: se ad esempio viene ionizzato elio si ottiene un plasma a temperature più elevate che non con altri gas.

2.2 L'evoluzione nell'utilizzo del plasma [14], [15], [16]

Negli ultimi quarant'anni le applicazioni e gli utilizzi della tecnologia del plasma sono stati molteplici, in particolare nella produzione di semiconduttori e nella saldatura. Specialmente nella produzione di semiconduttori il plasma viene utilizzato per opportuni trattamenti superficiali con lo scopo di migliorare la bagnabilità della superficie, funzionalizzarla e anche rivestirla con film sottili. Tutto questo avviene grazie alla gran quantità di specie attive che esso contiene che reagiscono con la superficie o tra di loro, e alle temperature relativamente basse con cui si può lavorare. Si è trattato però di applicazioni che prevedono di lavorare in vuoto e si parla infatti in questi casi di plasma a bassa pressione. Chiaramente questo limita fortemente le possibili applicazioni della tecnica per svariati motivi. Innanzi tutto non è possibile lavorare con oggetti e sostanze che non resistono all'alto vuoto o che subiscono gravi danni a queste condizioni. La dimensione degli oggetti che possono essere trattati è poi limitata dalla presenza della camera a vuoto che, per ragioni economiche e pratiche, non può essere troppo grande. Inoltre i sistemi per generare e mantenere il vuoto, nonché quelli per inserire e movimentare il campione all'interno della camera (es. bracci robotici), sono tipicamente molto costosi. Questo ha fatto sì che il trattamento al plasma potesse essere utilizzato solo in applicazioni particolari e ad alto valore aggiunto, come appunto la produzione di alcuni selezionati semiconduttori.

L'utilizzo, avvenuto solo in tempi più recenti, di quello che viene chiamato plasma atmosferico, cioè un plasma che viene prodotto a pressione atmosferica, consente di superare gli inconvenienti sopra descritti e permette di allargare il campo di utilizzo del plasma stesso. In particolare questo può così essere utilizzato anche in applicazioni meno costose rispetto ai casi precedenti. Inoltre l'assenza del complesso sistema di mantenimento del vuoto consente una maggiore velocità di utilizzo (sono infatti assenti tutte le procedure di inserimento dei campioni nella camera a vuoto) e quindi anche un più semplice adattamento di questa tecnologia alla produzione in serie.

I possibili utilizzi del plasma atmosferico sono davvero molti: funzionalizzazione e attivazione superficiale, pulizia superficiale, ottenimento di rivestimenti sottili, trattamento di polveri, trattamento di rifiuti tossici, sterilizzazione di strumenti, saldatura e altro ancora.

Naturalmente il fatto di lavorare a pressione atmosferica ha portato a modificare sostanzialmente le apparecchiature utilizzate rispetto al plasma a bassa pressione. In

particolare, per ionizzare il gas a pressione atmosferica sono richiesti potenziali più elevati. Il potenziale di ionizzazione dipende infatti dalla distanza tra gli elettrodi e dalla pressione secondo la legge di Paschen:

$$V_b = \frac{B * (p * d)}{\ln[A * (p * d)] - \ln[\ln(1 + \frac{1}{\gamma_{se}})]}$$

dove d è la distanza tra gli elettrodi, p è la pressione, A e B costanti trovate sperimentalmente e γ_{se} il coefficiente di emissione di elettroni secondari del catodo. La legge è rappresentata per vari gas nel seguente diagramma. Risulta evidente come a pressione fissata (quella atmosferica pari a 760 torr), per rimanere in un campo di potenziali ragionevole, la distanza tra gli elettrodi deve essere piccola, tipicamente qualche millimetro.

Altra problematica che spesso si ha con il plasma atmosferico è che, a causa dell'assenza del vuoto, questo non è sempre uniforme e quindi non vi è grande omogeneità nel trattamento. Tale problematica viene comunque limitata con l'utilizzo degli strumenti più moderni.

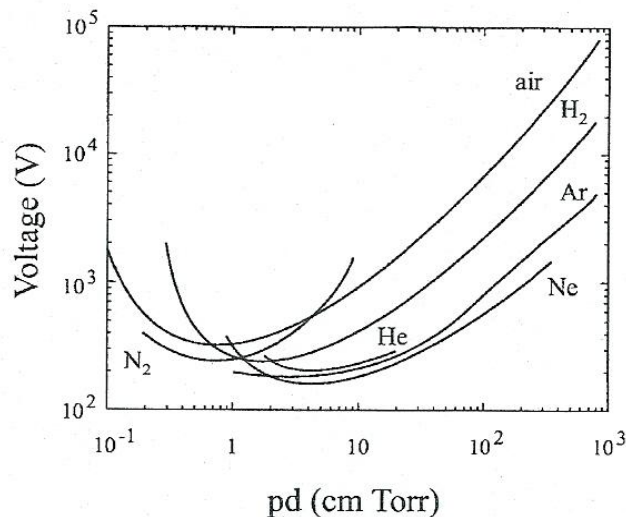


Figura 2.1 Potenziale di ionizzazione in vari gas in funzione della pressione e della distanza tra gli elettrodi $p*d$ per elettrodi planari e paralleli

2.3 Classificazione [14], [15], [17], [18]

Le proprietà di un plasma dipendono fondamentalmente da due parametri: l'energia degli elettroni e la densità degli elettroni. Come si può vedere nel grafico di figura 2.2, al variare di questi due parametri si possono distinguere differenti categorie di plasma.

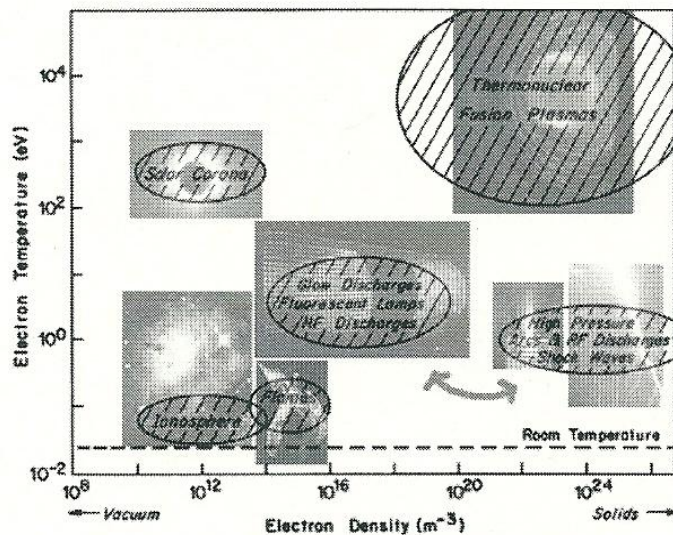


Figura 2.2 Varie tipologie di plasma

Le differenti tipologie di plasma atmosferico si posizionano tra quello prodotto con arco elettrico e quello per scarica a bagliore (glow discharge) dove è presente la freccia, mentre osserviamo come vi sia la possibilità di avere plasma di origine naturale di vario tipo (corona del sole, ionosfera ecc.)

La suddivisione classica dei vari tipi di plasma prevede di distinguere tra plasma LTE (Local Thermodynamic Equilibrium plasmas) detto anche plasma termico e plasma non-LTE detto anche freddo. Per equilibrio si intende l'equilibrio termico delle specie presenti nel plasma.

Nel plasma LTE le temperature delle particelle (elettroni e quelle più pesanti) sono in equilibrio tra loro. Questo tipo di plasma presenta quindi un'unica temperatura che è molto elevata, intorno ai 10000K. Inoltre l'equilibrio termico locale richiede che il gradiente locale delle proprietà del plasma (T, densità, conduttività termica) sia sufficientemente basso in modo da permettere alle particelle di raggiungere l'equilibrio. Un esempio in natura di plasma considerato LTE è la corona solare. Questo tipo di plasma è tipicamente utilizzato nelle tecniche di plasma spray, nello smaltimento di particolari rifiuti e nella saldatura .

E' comunque tipico che vi siano deviazioni, anche se leggere, dalla condizione LTE che risulta essere più che altro un'idealizzazione.

Nel plasma non-LTE il gradiente delle proprietà è elevato. La deviazione dall'LTE è indotta dalla differenza di massa tra elettroni e particelle pesanti. A causa di questo la temperatura del plasma è determinata dalla temperatura delle particelle più pesanti, che è molto più bassa di quella degli elettroni. Atomi, ioni, molecole hanno quindi una temperatura intorno ai 100°C e così anche il plasma. Proprio per questo si parla anche di plasma freddi e questo tipo di plasma può essere utilizzato anche su materiali sensibili alle alte temperature. Un esempio di plasma non-LTE in natura è quello che si crea durante l'aurora boreale. Tipici plasma freddi sono quelli a bassa pressione descritti in precedenza. Tuttavia esistono anche plasma atmosferici che possono essere considerati plasma freddi, i quali, pur essendo più caldi rispetto a quelli a bassa pressione, rimangono ben lontani dalle temperature raggiunte con i plasma LTE.

La suddivisione tra plasma LTE e non-LTE può essere meglio compresa nel diagramma di fig. 2.3 in cui si riporta la temperatura degli elettroni e delle specie più pesanti in funzione della pressione. Infatti si ha un plasma LTE quando la T_e è uguale a quella delle specie più pesanti T_g mentre si ha un plasma non-LTE quando queste due temperature sono tra loro distanti. Risulta evidente come il plasma a basse pressioni sia non-LTE in quanto le temperature degli elettroni e delle specie cariche sono molto lontane. Invece, salendo con le pressioni, si va sempre più verso una condizione di plasma LTE.

Nel caso particolare dell'APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet), che è il plasma da noi utilizzato, abbiamo:

- Una zona centrale (core) che è LTE
- Una zona periferica dove il plasma è non-LTE

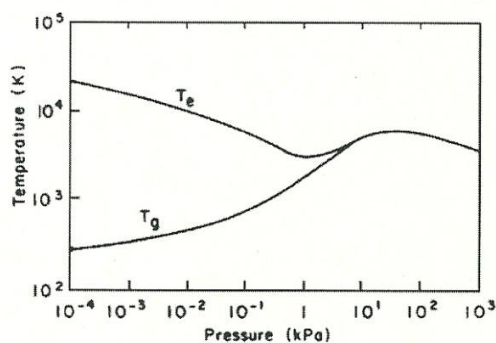


Figura 2.3 Evoluzione della temperatura del plasma (elettroni e particelle pesanti) con la pressione

Una classificazione sulla base dell'equilibrio termodinamico è però poco immediata e scomoda da utilizzare. Risulta essere più pratico classificare i diversi tipi di plasma sulla base del modo con cui si ottiene la ionizzazione del gas e quindi in base a come si genera il plasma.

Concentrandoci ora sul solo plasma atmosferico possiamo distinguere tre differenti categorie:

1. I plasma generati in corrente continua (DC= direct current) e bassa frequenza in cui la ionizzazione si ottiene grazie all'azione diretta della corrente elettrica.
2. I plasma RF (radio frequency) in cui la ionizzazione avviene grazie all'applicazione di potenza RF.
3. I plasma a micro-onde

Illustriamo brevemente le principali strumentazioni che permettono di ottenere il plasma nei vari casi sopra descritti. Parleremo solo degli strumenti più diffusi anche se ne esistono molti altri.

2.3.1 I plasma DC

Questo tipo di plasma può essere ottenuto con generatori che lavorano in modo continuo o pulsato. Tra le tipologie di plasma più importanti all'interno di questa categoria troviamo: il plasma ad arco (trasferito o non trasferito) che viene generato in modo continuo, il plasma con scarica a corona che viene generato con lavoro pulsatile e il plasma con scarica a barriera dielettrica che viene generato anch'esso in modo pulsatile.

Le torce per il plasma ad arco possono essere di vario tipo ma sono sempre costituite da tre elementi essenziali:

- Un catodo dove gli elettroni sono emessi
- Un sistema di iniezione del gas
- Un ugello per indirizzare il plasma

L'anodo può essere costituito da campione (arco trasferito) oppure dall'ugello stesso (arco non trasferito). Lo scoccare dell'arco porta alla ionizzazione del gas. Questa tipologia di plasma si può considerare LTE.

Si tratta di una tecnologia tipicamente utilizzata per il taglio e la saldatura di materiali metallici.

Recentemente sono state sviluppate anche delle torce al plasma DC, molto maneggevoli e che lavorano a bassa potenza, che però vengono utilizzate per applicazioni a bassa temperatura, essendo non-LTE

Una volta raggiunto il potenziale di ionizzazione, questa procede molto rapidamente.

In figura 2.4 sono schematizzate le due possibili configurazioni del sistema per generare plasma con arco elettrico.

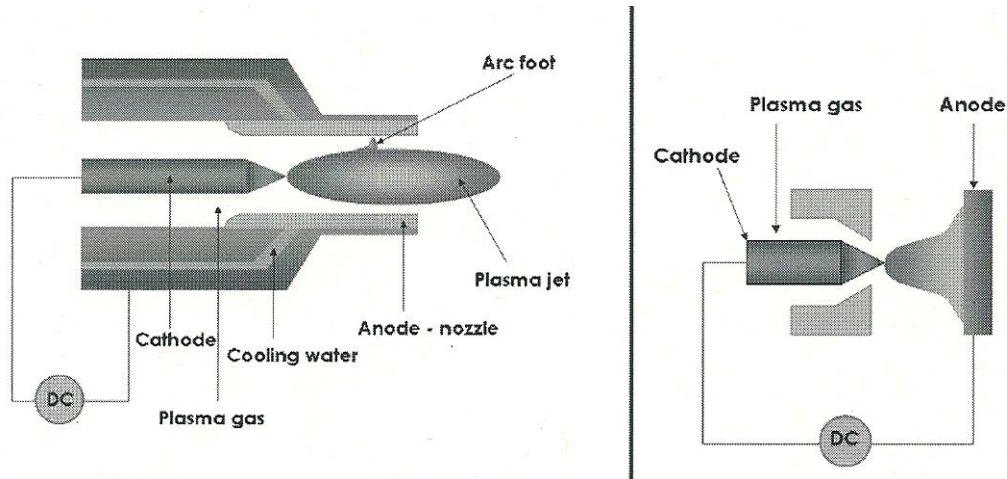


Figura 2.4 Sistemi per la generazione del plasma ad arco elettrico, rispettivamente con arco non trasferito (a sinistra) e arco trasferito (a destra)

Il plasma con scarica a corona è invece un plasma non-LTE che lavora a basse densità di corrente. La strumentazione per generarlo, come si può osservare in figura 2.5, è costituita da un catodo filiforme, dal generatore di corrente che lavora in modo pulsatile e dall'anodo costituito dal componente che viene trattato. Il plasma crea una corona lucente attorno al filo, da qui il nome.

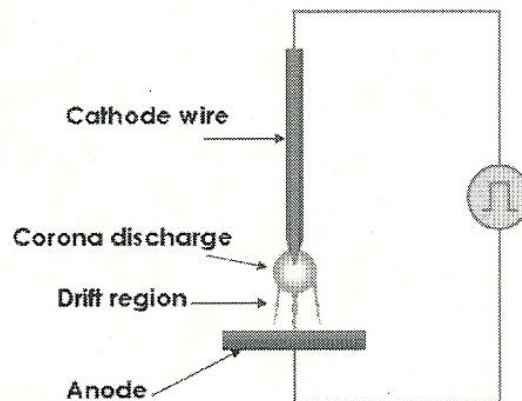


Figura 2.5 Sistema per la generazione con scarica a corona

La zona trattata con questa tipologia di plasma risulta essere di ridotta estensione. Si lavora sempre con delle correnti inferiori a quelle che portano alla generazione di un arco elettrico vero e proprio. C'è invece la formazione di micro-archi tra i due elettrodi il che può provocare disuniformità nella zona trattata. Questo problema è particolarmente significativo qualora, per estendere l'area coinvolta nel trattamento, si utilizzi al posto del catodo filiforme un elettrodo planare parallelo alla superficie da trattare.

Proprio per limitare questa problematica è stato sviluppato il plasma con scarica a barriera dielettrica DBD (Dielectric Barrier Discharge). Lo strumento per generare questa tipologia di plasma è costituito da due elettrodi metallici, piani e paralleli, distanti tra loro pochi millimetri di cui almeno uno dei due è rivestito con un film dielettrico. Il gas da cui si genera il plasma è posto tra i due elettrodi. La scarica si ha grazie all'azione di una corrente sinusoidale o pulsata che porta alla generazione di micro-archi (streamers), questa volta grazie all'accumulo di elettroni sullo strato dielettrico. In questo modo si ha la ionizzazione. Grazie alla presenza del film dielettrico i micro-archi si generano casualmente sia in termini di spazio che in termini di tempo; questo assicura una migliore omogeneità del trattamento rispetto al caso precedente. Si tratta di una tipologia di plasma spesso utilizzata nella pulizia delle superfici metalliche; è un plasma non-LTE. La seguente figura schematizza lo strumento DBD.

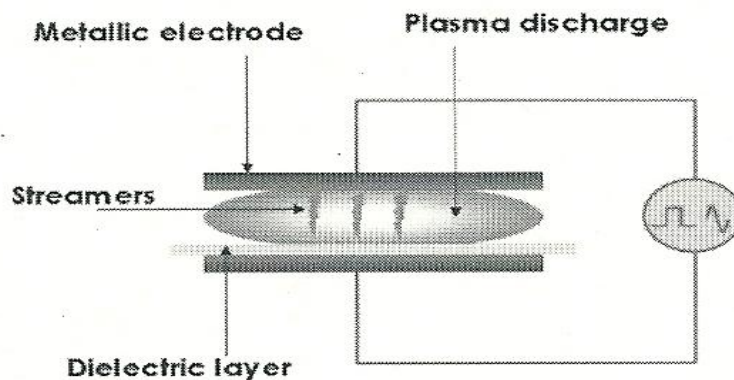


Figura 2.6 Sistema di generazione del plasma DBD

2.3.2 I plasma RF

Si distinguono all'interno di questa categoria quelli ad alta e a bassa potenza. Tra quelli ad alta potenza sicuramente il più importante è quello generato con torce a induzione. In questo caso il plasma viene generato e mantenuto da una bobina elicoidale. La corrente che circola

all'interno di questa bobina genera un campo magnetico che a sua volta genera un campo elettrico che accelera gli elettroni e questo genera e mantiene la scarica. La frequenza di generazione del plasma è superiore a 1 MHz. Queste torce a induzione sono spesso utilizzate in analisi spettroscopiche e nello smaltimento di rifiuti. Si tratta di una tipologia di plasma considerata LTE e ad alta temperatura.

Il plasma RF a bassa potenza più diffuso è invece quello generato con lo strumento denominato APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet). Si tratta di una torcia, di dimensioni contenute, che lavora a bassa potenza per generare il plasma. Il sistema, come si può vedere dalla figura 2.7, è costituito da due elettrodi concentrici attraverso cui viene fatto fluire il gas.

Ricordiamo che la distanza tra gli elettrodi deve essere limitata (pochi millimetri) quando si lavora con plasma atmosferico, altrimenti sarebbe necessario utilizzare potenziali troppo elevati per ionizzare il gas (vedi legge di Paschen); quindi le dimensioni della torcia devono essere necessariamente contenute.

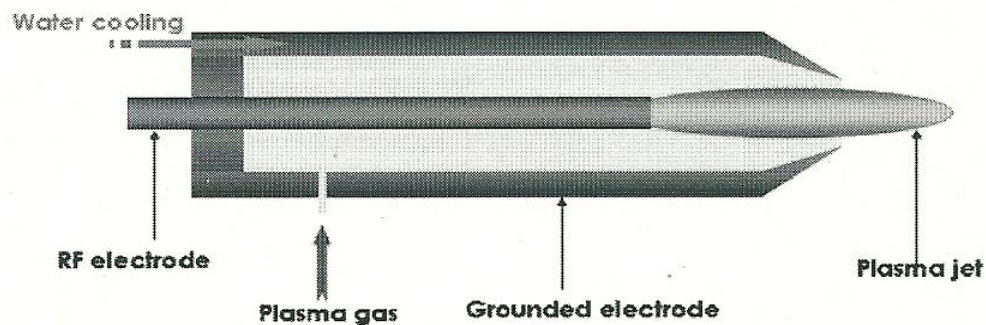


Figura 2.7 Sistema di generazione del plasma APPJ

La ionizzazione del gas avviene grazie all'applicazione all'elettrodo più interno di una potenza RF ad un potenziale di 100-150V. Il gas ionizzato esce poi da un ugello ad una velocità di circa 12 m/s. Le basse potenze consentono di ottenere una scarica stabile e quindi un trattamento più uniforme rispetto ai plasma DC; tuttavia il problema della disuniformità del trattamento permane, in quanto si tratta di un problema comune a tutte le tipologie di plasma atmosferico. Questa è la tipologia di plasma utilizzata nel lavoro sperimentale; si tratta di un plasma considerato non-LTE. In normali condizioni la temperatura del plasma in uscita dalla torcia è intorno ai 150°C, questo consente di utilizzarlo ad esempio anche per la pulizia di materiali polimerici che sono sensibili alle alte temperature.

Altro importante strumento per generare plasma RF a bassa potenza è la così detta torcia fredda, schematizzata in figura 2.8.

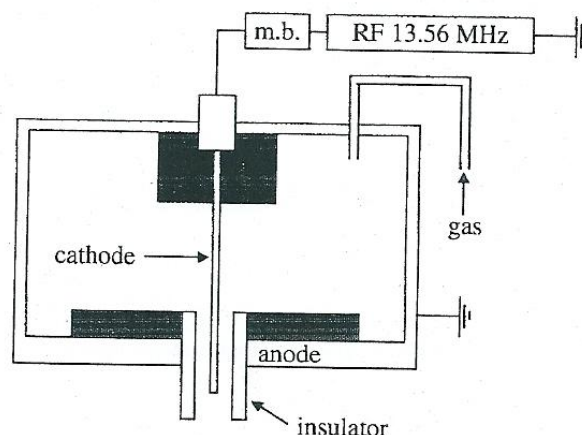


Figura 2.8 Sistema di generazione del plasma del tipo "cold" plasma torch

Il catodo, l'elettrodo a cui viene applicata la potenza RF, è un sottile ago metallico inserito all'interno dell'anodo cilindrico. Inoltre un tubo di quarzo è posto tra il catodo e l'anodo e ciò rende lo strumento simile ad un DBD. Il gas viene fatto passare tra il catodo e il tubo di quarzo e viene così ionizzato; questo esce poi dallo strumento ad una temperatura tra i 200 e i 400°C ed una velocità di 5 m/s. Si tratta di un plasma considerato non-LTE.

2.3.3 I plasma generati a micro-onde

Gli strumenti per generare plasma in questo modo sono particolari e seguono tutti lo stesso principio. Non sono presenti elettrodi, le micro-onde sono guidate all'interno del sistema e vanno a trasmettere energia agli elettroni del gas. Si generano così tra gli elettroni e le particelle più pesanti urti elastici, che portano ad incrementare l'energia cinetica degli elettroni, mentre le particelle più pesanti rimangono ferme e si scaldano leggermente. Solo dopo molte interazioni elastiche gli elettroni avranno energia sufficiente per provocare urti anelastici e ionizzare così il gas.

In generale in uno strumento come questo si individuano sempre i seguenti componenti:

- Una sorgente di micro-onde
- Un sistema di guida delle micro-onde
- Un sistema di iniezione del gas da ionizzare

- Un sistema per dare inizio alla ionizzazione, che è la parte che più contraddistingue questi apparecchi.

Esistono comunque diversi tipi di strumenti per generare questo tipo di plasma; sostanzialmente si distingue tra quelli che utilizzano effetti di risonanza per generare microonde e quelli che generano il plasma in aria. Si tratta comunque in genere di dispositivi più complessi e costosi rispetto a quelli precedentemente descritti e quindi leggermente meno utilizzati.

2.4 **Breve confronto tra le diverse tipologie di plasma atmosferico** [14], [15]

Il plasma atmosferico, comunque questo venga generato, deve comunque sempre confrontarsi con le caratteristiche del plasma generato a basse pressioni. Se è vero infatti che i costi per la generazione e l'utilizzo di quello atmosferico sono di molto inferiori è anche vero che l'efficacia del trattamento dipende poi dalle caratteristiche che il plasma possiede. Quello che si ricerca è un plasma atmosferico con le stesse possibilità di utilizzo di quello generato a basse pressioni.

I principali vantaggi che presenta il plasma generato a basse pressioni sono:

- Bassi potenziali di ionizzazione
- Temperatura degli elettroni bassa ma sufficiente a dissociare le molecole
- Elevata concentrazione di ioni e radicali nel plasma
- Capacità di operare in maniera stabile e uniforme anche con elevati volumi di gas

E' utile confrontare quindi le diverse tipologie di plasma sulla base di questi parametri per vedere quale tipologia di plasma atmosferico si avvicina di più a quello a basse pressioni.

Le due tabelle in figura 2.9 riportano i potenziali di ionizzazione (V_b) e la densità di specie cariche per il plasma a basse pressioni e per le principali tipologie di plasma atmosferico. Chiaramente il potenziale di ionizzazione deve essere basso, mentre la densità di specie cariche è bene che sia elevata.

Il diagramma di figura 2.10, invece, mostra le temperature degli elettroni e delle specie neutre per le diverse tipologie di plasma.

Osserviamo come dal punto di vista del potenziale di ionizzazione solo l'APPJ presenti dei valori inferiori rispetto ai sistemi di generazione del plasma a basse pressioni, mentre tutte le altre strumentazione portano a valori molto più elevati

Source	V_b (kV)	Source	Plasma density (cm^{-3})
Low pressure discharge	0,2-0,8	Low pressure discharge	10^8-10^{13}
Arc and plasma torch	10-50	Arc and plasma torch	$10^{16}-10^{19}$
Corona	10-50	Corona	10^9-10^{13}
Dielectric barrier discharge	5-25	Dielectric barrier discharge	$10^{12}-10^{15}$
Plasma Jet	0,05-0,2	Plasma Jet	$10^{11}-10^{12}$

Figura 2.9 Tabelle con il potenziale di ionizzazione (a sinistra) e la densità di specie cariche (a destra) delle varie tipologie di plasma

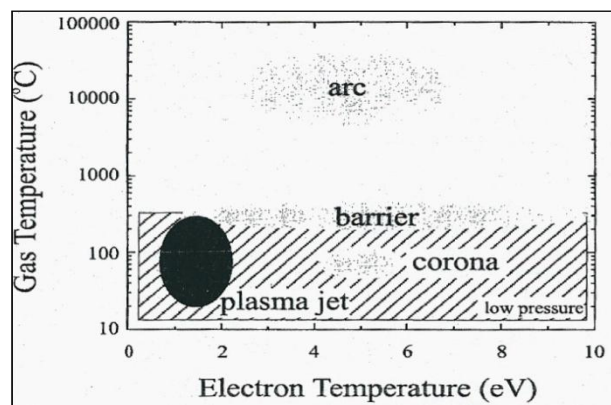


Figura 2.10 Confronto tra le temperature degli elettroni e del gas per varie tipologie di plasma

Per quello che riguarda la densità di specie cariche osserviamo che, a parte il plasma generato tramite arco elettrico, tutte le altre tipologie di plasma atmosferico presentano valori simili a quelli del plasma generato a basse pressioni. Tuttavia, nella generazione per scarica a corona e, anche se in misura meno marcata, in quella DBD c'è il problema che il plasma rimane in una zona limitata dello spazio ed è quindi inadatto al trattamento di grandi superfici.

Possiamo vedere poi, dal diagramma, come solo l'APPJ e quello per scarica a corona portino ad ottenere del plasma con temperature simili a quelle ottenibili a basse pressioni.

In conclusione possiamo quindi dire che, prendendo in considerazione tutte le proprietà del plasma, sembra che il plasma generato con APPJ abbia le caratteristiche più simili a quello generato con i sistemi a bassa pressione e sia quindi quello che meglio si presta alla sua sostituzione, in particolare in quei casi in cui la realizzazione del vuoto risulta essere problematica. Questo sistema di generazione del plasma è proprio quello utilizzato nella parte sperimentale.

CAPITOLO 3: MATERIALI UTILIZZATI

3.1 *L'alluminio e sue leghe* [7]

L'alluminio e le sue leghe rientrano nella più vasta classe delle leghe leggere, così denominate grazie alla densità inferiore rispetto a quella degli altri metalli principalmente usati nell'ingegneria (acciaio, ecc).

Proprio la minore densità (con conseguente riduzione del peso), unitamente ad altre importanti caratteristiche come l'elevata resistenza a corrosione e l'elevata conducibilità termica ed elettrica, hanno fatto sì che le leghe di alluminio assumessero via via una grande importanza dal punto di vista tecnologico durante tutto il ventesimo secolo.

Attualmente esse rappresentano il secondo metallo più prodotto, in termini di tonnellaggio, dopo l'acciaio (pur essendo molto più leggero) e trovano utilizzi in tantissimi campi, in particolare in tutte quelle situazioni in cui un risparmio di peso porta a grandi vantaggi in termini economici, come ad esempio nel campo dei trasporti.

3.1.1 *Classificazione*

La classificazione delle leghe di alluminio secondo la IADS (International Alloy Designation System) avviene sulla base dei principali elementi alliganti contenuti nella lega.

Tra gli elementi più comuni solo in pochi hanno una solubilità sufficiente per essere l'elemento alligante principale: zinco, magnesio, rame, silicio, manganese.

Si possono quindi identificare otto classi di leghe:

- 1xxx: alluminio commercialmente puro (contenuto minimo di Al 99%)
- 2xxx: elemento alligante principale rame; sono leghe con elevate resistenze meccaniche e sono usate dopo tempra e invecchiamento. Sono però tra le meno resistenti a corrosione.
- 3xxx: elemento alligante principale manganese; sono tra le più resistenti a corrosione.
- 4xxx: elemento alligante principale silicio; sono le principali leghe da fonderia.
- 5xxx: elemento alligante principale magnesio; sono in assoluto le più resistenti a corrosione.

- 6xxx: elementi alliganti principali silicio e magnesio; mostrano buona resistenza a corrosione. L'aggiunta di piccole percentuali di rame migliora la resistenza meccanica.
- 7xxx: elemento alligante principale zinco; presentano elevata resistenza meccanica (le migliori in questo senso) ma scarsa resistenza a corrosione.
- 8xxx: altri elementi alliganti rispetto ai precedenti

Le cifre indicate con le x hanno poi vari significati: la prima dopo il numero identificativo della lega indica se la lega è modificata, le altre due identificano convenzionalmente la particolare lega oppure nel caso delle 1xxx indicano il grado di purezza dell'alluminio.

Le leghe così classificate si possono poi ulteriormente dividere in leghe trattabili o non trattabili termicamente.

Le leghe non trattabili termicamente possono migliorare le loro caratteristiche meccaniche solo tramite lavorazioni a freddo, poiché l'eventuale trattamento di invecchiamento non dà risultati; all'interno di questa categoria troviamo l'alluminio ai vari gradi di purezza e le leghe 3xxx, 5xxx e 8xxx.

Le leghe trattabili termicamente o invecchiabili sono invece le 2xxx, le 6xxx e le 7xxx.

3.1.2 Cenni sull'invecchiamento

L'invecchiamento, o indurimento per precipitazione, è un trattamento termico mediante il quale si aumenta la durezza della lega mediante la formazione di precipitati.

Il requisito fondamentale che una lega deve possedere per essere considerata invecchiabile è la possibilità di formare questi precipitati data da un calo della solubilità di uno o più elementi quando ci sia un calo della temperatura.

Il trattamento termico avviene tipicamente in tre fasi:

1. Riscaldamento a temperature sufficientemente elevate per disciogliere gli elementi alliganti.
2. Rapido raffreddamento, tipicamente a temperatura ambiente, per ottenere una soluzione solida supersatura (SSSS) di questi elementi nell'alluminio.
3. Decomposizione controllata della SSSS per formare precipitati finemente dispersi, tipicamente scaldando a temperature intermedie, anche in più stadi.

La decomposizione della SSSS è la fase più critica, in quanto si tratta di un processo complesso che avviene in più stadi e che porta alla formazione delle zone di Guiner-Preston (GP) e di precipitati intermedi oltre che del precipitato di equilibrio che teoricamente si deve formare seguendo il diagramma di stato.

Le zone di GP sono sottili gruppi di atomi ordinati, ricchi di soluto che mantengono la struttura della matrice di alluminio e sono coerenti con essa, ma che portano a zone di deformazione elastica attorno ad esse.

I precipitati intermedi sono più grandi rispetto alle zone di GP e sono solo parzialmente coerenti con i piani reticolari della matrice.

La formazione dei precipitati di equilibrio porta invece alla totale perdita di coerenza col reticolo della matrice.

Il contributo principale al miglioramento delle caratteristiche meccaniche viene dato dalla formazione delle zone di GP e di precipitati intermedi; in particolare si ha il massimo miglioramento oltre una certa dispersione critica di questi ultimi. Il contributo invece dei precipitati di equilibrio è meno rilevante, a causa della loro non ottimale dispersione. Il miglioramento delle caratteristiche meccaniche grazie ai precipitati avviene grazie all'interazione che questi hanno con le dislocazioni che si muovono: i precipitati e la zona deformata presente attorno ad essi ostacolano il movimento e in questo modo sia ha un miglioramento nelle caratteristiche meccaniche. L'entità del miglioramento dipende dalla dispersione e soprattutto dalle dimensioni dei precipitati.

Il ruolo dei precipitati nella resistenza a corrosione dipende invece dal fatto che questi siano catodici o anodici rispetto alla matrice di alluminio.

3.1.3 Composizione delle leghe utilizzate

In questo lavoro di tesi sono state utilizzate quattro diverse leghe di alluminio. Bisogna sottolineare che nessuna delle leghe sperimentalmente testate ha subito trattamenti termici.

Nel dettaglio si è utilizzato:

1. Alluminio commercialmente puro (serie 1xxx), con contenuto di alluminio al 99,9%.

2. La lega 2024 che presenta la seguente composizione nominale (in percentuale in peso, %):

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ni	Altri	Al
3,8-3,9	1,2-1,8	0,3-0,9	Max 0,5	Max 0,5	Max 0,1	Max 0,1	Bal.

Come si può vedere l'alligante principale è il rame, ma sono presenti anche altri elementi in lega.

3. La lega 6061 che presenta la seguente composizione nominale (in percentuale in peso, %):

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Ti	Zn	Cr	Al
0,3	1,0	Max 0,15	Max 0,7	0,6	Max 0,15	0-0,25	0,2	Bal.

Gli alliganti principali risultano essere quindi silicio e magnesio.

4. La lega 7020 che presenta la seguente composizione nominale (in percentuale in peso, %):

Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Zr+Ti	Cr	Al
Max 0,2	1,0-1,4	0,05-0,5	Max 0,4	Max 0,35	4,0-5,0	0,08-0,35	0,1-0,35	Bal

Gli alliganti principali risultano essere zinco e magnesio.

3.2 Gli acciai inossidabili [10]

Gli acciai inox costituiscono una frazione limitata (circa il 2%) della produzione complessiva di acciaio. Grazie però alle loro peculiari caratteristiche essi trovano applicazioni in ambiti particolari e sono quindi molto importanti dal punto di vista tecnologico ed economico. La caratteristica principale di questi acciai è la resistenza all'ossidazione a caldo e alla corrosione in vari ambienti aggressivi, in particolare in ambienti ossidanti.

Si definiscono inossidabili gli acciai che, contenendo almeno il 12% in peso di cromo, risultano più resistenti di altri acciai all'ossidazione e alla corrosione chimica. Il cromo è infatti un elemento facilmente ossidabile per cui, sull'acciaio inox, si forma un sottile film protettivo e continuo di ossido il cui spessore varia tra 1 e 10 nm.

La % di Cr indicata rappresenta un valore minimo affinché sulla superficie dell'acciaio si possa formare un film continuo di ossido. Per contenuti di Cr inferiori al 12%, il film di ossido presenterebbe delle discontinuità in corrispondenza delle quali l'acciaio non risulterebbe protetto dalla corrosione. Naturalmente anche l'utilizzo dell'acciaio inox in un ambiente non ossidante lo rende esposto ai fenomeni corrosivi: in assenza di ossigeno il film passivo non si forma o, se è presente e si rompe, non si riforma, e quindi il materiale risulta essere direttamente esposto alla corrosione.

I principali settori di impiego degli acciai inossidabili riguardano le industrie chimica, alimentare e farmaceutica, l'edilizia e l'arredamento e tutti gli altri settori in cui siano richieste al materiale elevata resistenza alla corrosione e/o qualità estetiche.

3.2.1 Classificazione

Oltre a Fe Cr e C gli acciai inox contengono anche altri elementi in lega che, con la loro presenza, consentono di ottenere strutture e proprietà prefissate. Il cromo agisce da elemento alfa-fenico favorendo la formazione di fase α con reticolo CCC tipico del Fe- α e della ferrite (soluzione solida di C in Fe- α). Il nichel, al contrario, agisce da elemento gamma-fenico favorendo la formazione di fase γ con reticolo CFC tipico del Fe- γ e dell'austenite (soluzione solida di C in Fe- γ). Gli altri elementi in lega possono essere alfa-fenici o gamma-fenici e si tiene conto della loro presenza ragionando in termini di indici cromo equivalente e nichel equivalente così definiti:

$$Cr_{eq} = 1 * (\%Cr) + 1,5 * (\%Mo) + 2 * (\%Si) + 5 * (\%V)$$

$$Ni_{eq} = 1 * (\%Ni) + 1 * (\%Co) + 0,5 * (\%Mn) + 30 * (\%C)$$

I valori degli indici sopra definiti forniscono indicazioni sulla probabile struttura dell'acciaio. Infatti al variare del contenuto di elementi alfa-fenici e gamma-fenici si possono ottenere strutture differenti.

Questo si può vedere nel diagramma di Schaeffler sotto riportato. Da sottolineare che il diagramma vale per leghe allo stato normalizzato, ossia riscaldate e rese omogenee in campo austenitico, e poi lasciate raffreddare in aria calma, fuori dal forno di trattamento termico.

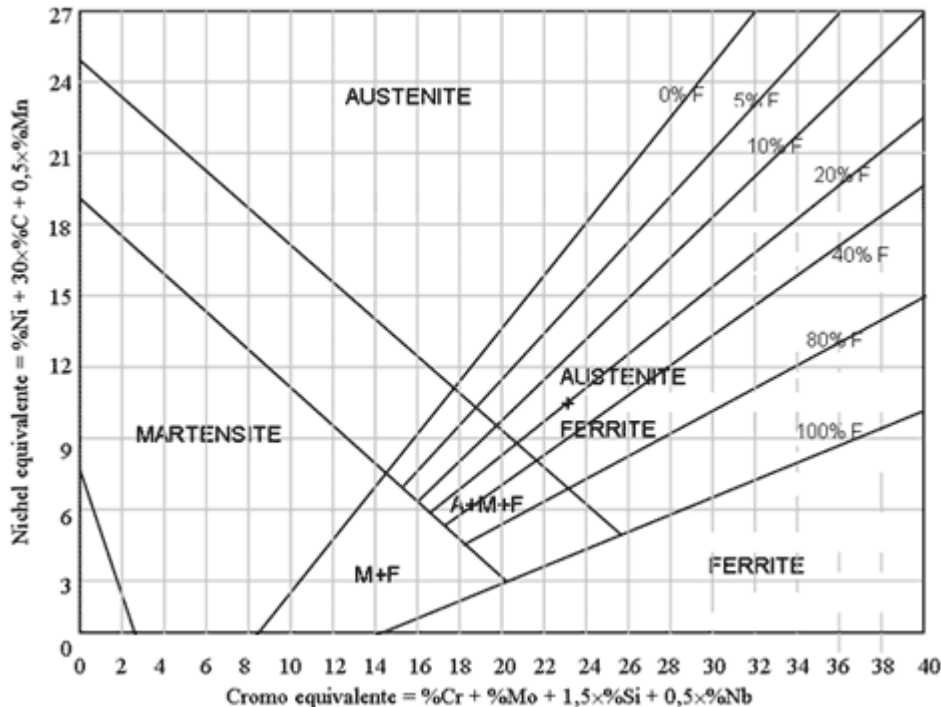


Figura 3.1 Diagramma di Schaeffler per la struttura degli acciai inox

La lettura del diagramma risulta essere abbastanza semplice: ad esempio esso ci dice che in un acciaio contenente il 18% di cromo equivalente occorre la presenza di quantità di nichel equivalente superiori all'11% circa per ottenere strutture austenitiche dalla normalizzazione; se invece a parità di Cr_{eq} ho contenuti di Ni_{eq} compresi tra il 5 e l'11% avrò strutture miste costituite da ferrite, austenite e martensite e così via al variare della composizione.

Gli acciai inox vengono classificati in base alla struttura che possiedono a temperatura ambiente in:

- Austenitici: aventi un minimo di 7,5% di Ni e 18% di cromo.
- Martensitici: aventi contenuti di cromo tra il 12 e il 18% e contenuti di carbonio abbastanza elevati.
- Ferritici: aventi contenuti di cromo tra il 12 e il 30% e contenuti di carbonio molto bassi.
- Duplex (austeno-ferritici): con contenuti di cromo tra il 18 e il 28%, nichel tra il 4 e il 7%, molibdeno tra l'1,5 e il 3% e carbonio inferiore allo 0,03%.

Nella lavoro sperimentale sono stati utilizzati due acciai duplex e un acciaio martensitico.

Gli acciai inox martensitici, per poter essere considerati tali, oltre a dover avere contenuti in cromo superiori al 12% (come tutti gli acciai inox), devono poter assumere a caldo una struttura austenitica, suscettibile di trasformarsi in martensite in seguito al successivo e necessario trattamento di tempra. Questi acciai sono molto più resistenti alle sollecitazioni meccaniche rispetto agli austenitici e ai ferritici, proprio grazie alla presenza della martensite nella struttura. Essi sono tuttavia, tra gli acciai inox, i meno resistenti alla corrosione.

Esempi importanti di applicazioni di questi tipi di acciai sono palette di turbine, parti di valvole, componenti per l'industria estrattiva, cuscinetti.

Per quello che riguarda gli acciai duplex la loro struttura bifasica (ferrite + austenite) nasce dall'osservazione che un acciaio con struttura completamente ferritica è più resistente alla corrosione sotto sforzo ma più vulnerabile alla corrosione generalizzata di un acciaio con struttura completamente austenitica, il quale a sua volta è più resistente alla corrosione generalizzata ma più vulnerabile alla corrosione sotto sforzo di un acciaio con struttura completamente ferritica.

I risultati migliori sono stati ottenuti con materiali la cui struttura è costituita di ferrite e di austenite in percentuali circa uguali, realizzata bilanciando opportunamente nella composizione le quantità di elementi di lega α -geni (Cr, Mo) e γ -geni (Ni).

Si tratta di acciai che combinano elevate caratteristiche meccaniche, in particolare dopo deformazione a freddo, con elevate resistenze a corrosione e per questo la tendenza è che essi vadano nel tempo a sostituire gli acciai austenitici che presentano problemi di stress corrosion cracking.

Per quello che riguarda la nomenclatura per gli acciai inox vengono generalmente adottate le denominazioni stabilite dall'AISI (American Iron and Steel Institute, USA), che si avvale di numeri costituiti da tre cifre. Si considerano le seguenti classi:

- La serie 200 (AISI2xx) e la serie 300(AISI3xx) sono delle classi di acciai inox austenitici.
- La serie 400(AISI4xx) denomina invece gli acciai inox martensitici e gli acciai inox ferritici.

Per gli acciai duplex si usano tipicamente dei nomi commerciali.

Naturalmente per tutti questi acciai inossidabili esiste anche la denominazione ufficiale definita dalla normativa UNI EN 10027-1/92 che prevede di indicarli con una lettera X, seguita da un numero pari a 100 volte il tenore percentuale di carbonio medio prescritto, i simboli chimici che indicano gli elementi in lega caratterizzanti l'acciaio in ordine decrescente rispetto al valore dei rispettivi tenori e i numeri indicanti il tenore degli elementi di lega.

3.2.2 Composizione degli acciai utilizzati

Nella parte sperimentale di questo lavoro di tesi sono stati utilizzati, come già anticipato, tre acciai diversi: due duplex e un martensitico.

Nel dettaglio si sono testati:

1. L'acciaio AISI420, un acciaio inox martensitico che presenta la seguente composizione nominale (in percentuale in peso, %):

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	Altri	Fe
0,3	1,0	1,0	12-14	-	-	0,04	0,03	-	Bal.

Notiamo il contenuto di carbonio più alto rispetto ad altri acciai inox e il contenuto di cromo relativamente basso.

2. L'acciaio duplex SAF2205 (denominazione commerciale), che presenta la seguente composizione nominale (in percentuale in peso, %):

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	P	S	N	Fe
0,03	0,56	1,46	22,75	5,04	3,19	0,025	0,002	0,16	Bal.

3. L'acciaio duplex SAF2507 (denominazione commerciale), che presenta la seguente composizione nominale (in percentuale in peso, %):

C	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,019	25,0	7,0	3,8	0,28	Bal.

CAPITOLO 4: IL TRATTAMENTO CON PLASMA ATMOSFERICO

4.1 Lo strumento utilizzato [26]

Come già accennato in precedenza il plasma utilizzato in questo lavoro di tesi è generato con uno strumento del tipo Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ). Ricordiamo che il plasma prodotto in questo modo è, tra le diverse tipologie di plasma atmosferico, quello che più si avvicina alle caratteristiche del plasma prodotto a basse pressioni.

Nel dettaglio lo strumento, prodotto dalla Plasmatreteat® , è denominato PlasmaJetRD1004. Si tratta di una “pistola” singola in cui la parte inferiore è in grado di ruotare. Possiamo osservare il dettaglio della pistola nella foto in figura 4.2.

Il plasma è generato da una scarica ad alto voltaggio all’interno dello strumento e trasportato da una corrente d’aria sulla superficie del pezzo da trattare.

Il trattamento viene realizzato da un raggio al plasma privo di potenziale che esce da un foro laterale in fondo alla pistola. Questo raggio viene poi deflesso e centrato all’asse dello strumento grazie alla rotazione della parte inferiore della pistola; in questo modo il raggio arriva perpendicolarmente al campione da trattare.

Al campione non è applicato alcun potenziale, quindi materiali polimerici e metalli possono essere egualmente trattati con questo tipo di tecnologia.

Le caratteristiche tecniche del plasma sono riassunte nella tabella di figura 4.1.

working frequency	16-20 kHz
electrode voltage	5 -10 kV
Plasma generator, high voltage unit	at least FG1001 with 1 kW
connecting cable Plasma jet	EMV-protected pipe: D= Ø 28 mm; L _{max} = 2,5 m to high voltage unit
connecting cable motor	protected pipe: D= Ø17mm; L _{max} = 2,5 m
jet rotation	> 2.000 rpm
treatment width	Up to. 50 mm
speed relative to surface	approx. 22m/min with a treatment width of 40 mm
efficient distance to surface regarding to jet exit	4 to 15mm
weight	4,2 kg
working gas	oil free and water free compressed air (2 m³/h)

Figura 4.1 Tabella con le caratteristiche tecniche della pistola plasmatreteat® PlasmaJetRD1004

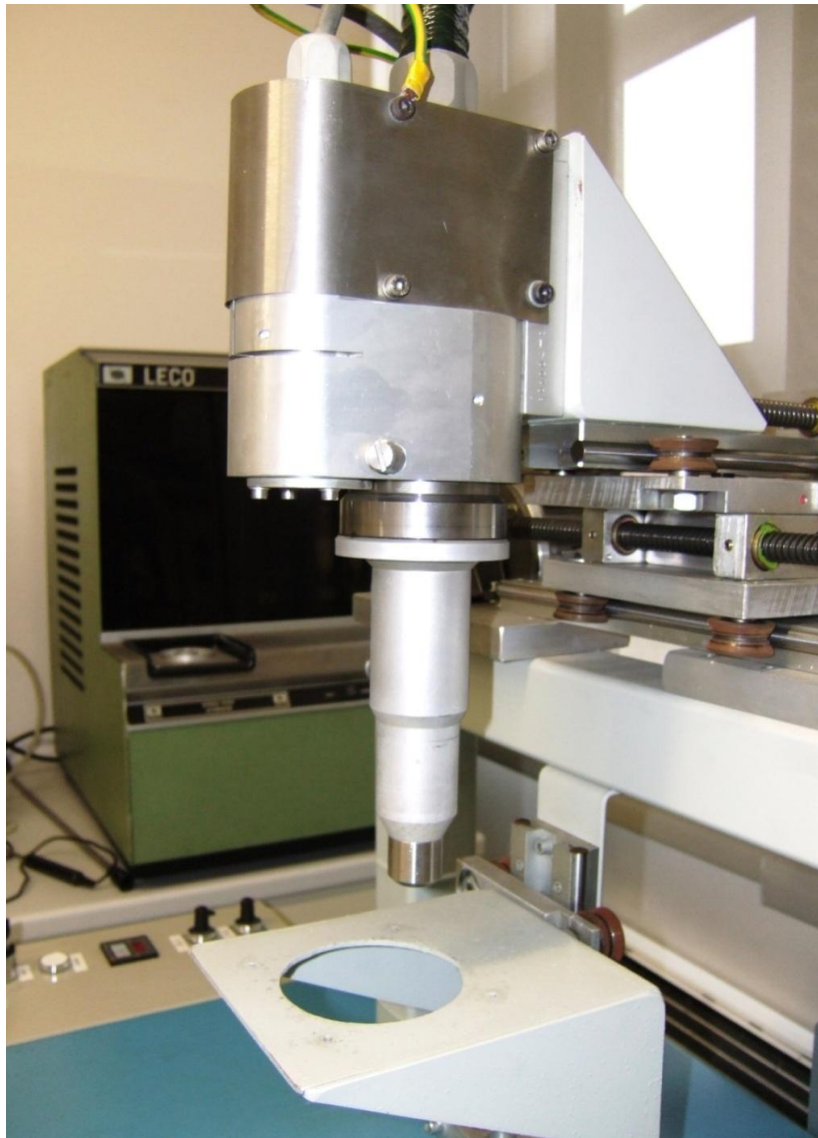


Figura 4.2 Foto della pistola del plasma

Si tratta di una tecnologia attualmente molto utilizzata soprattutto per la pulizia della superficie prima di ulteriori trattamenti. E' possibile utilizzarla anche su materiali sensibili alle alte temperature e in presenza di forme complesse vista la grande maneggevolezza dello strumento.

Nel nostro caso, però, la pistola non viene maneggiata direttamente dall'operatore, ma è montata su di un sistema di movimentazione che ne permette lo spostamento a velocità controllata sia lungo la direzione verticale che in quella orizzontale. E' possibile regolare la velocità di movimento nelle due direzioni e anche il tempo nel quale il meccanismo resta fermo alle estremità del percorso orizzontale prima di tornare indietro (tale tempo è quindi anche quello in cui il meccanismo si muove in senso verticale). Mantenendo questo tempo pari a 0,5 s e con una velocità di spostamento verticale pari a quattro si riesce a scansionare tutto il campione con il raggio del plasma. La velocità con cui avviene la scansione è

determinata dalla velocità orizzontale che invece varia a seconda dei casi. E' possibile vedere la pistola montata sul sistema di movimentazione nella foto in figura 4.4.

Il gas utilizzato per generare il plasma nei trattamenti realizzati è aria compressa, con la tipica composizione dell'aria: 78% N₂, 1% Ar, 20% O₂, contenuto variabile di vapore d'acqua a seconda dell'umidità e tracce di altri gas.

L'energia necessaria a generare il plasma viene fornita da un generatore ad alto voltaggio FG1001, il generatore base per le tecnologie Plasmatreteat®. Lo osserviamo posto nel vano inferiore del tavolo su cui è montato il plasma nella foto in figura 4.5.

Le caratteristiche tecniche del generatore sono riassunte nella seguente tabella.

Input voltage	230V, 50-60Hz
Fuse protection	16A, T
Total performance	1000 VA
Performance regulation	Infinitely variable via potentiometer 600-1000VA
Output voltage	Max. 1000 V _{ss}
Output frequency	16-20 kHz
Permissible environmental temperature	0°C to +35°C
Case dimensions	520 x 210 x 530 mm (19"- 4HE)
Weight	38 kg
Colour	Similar to RAL 7035
Connectable plasma jets	All systems with max. 1000W plasma performance

Figura 4.3 Tabella con le caratteristiche tecniche del generatore FG1001 collegato al plasma.



Figura 4.4 Dettaglio del sistema di movimentazione con cui la pistola viene spostata orizzontalmente e verticalmente



Figura 4.5 Foto del plasma montato sul tavolo con il sistema di movimentazione e il generatore posto in basso

4.2 I trattamenti effettuati

Sono stati realizzati trattamenti con il plasma atmosferico sia sulle leghe di alluminio che sugli acciai inossidabili. L'obiettivo è stato quello di studiare l'effetto che il plasma atmosferico produce sullo strato di ossido passivante di metalli attivo-passivi.

Per le leghe di alluminio sono stati testati trattamenti diversi sia con plasma in movimento che con la pistola tenuta ferma sul campione. Nel caso del trattamento in movimento si è sempre utilizzata la configurazione prima descritta: una velocità di spostamento verticale pari a quattro in un tempo di 0,5 s in modo da scansionare tutto il campione e una velocità orizzontale che viene fatta variare in modo da ottenere risultati differenti. Nel dettaglio i trattamenti realizzati sono stati:

- Un trattamento con plasma in movimento con velocità orizzontale di quattro, pari a $3 \cdot 10^{-3}$ m/s.
- Un trattamento con plasma in movimento con velocità orizzontale di due, pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s.
- Un trattamento con plasma mantenuto fermo in vari punti del campione per qualche minuto in modo comunque da andare a trattare tutto il campione.
- Un trattamento con plasma mantenuto fermo in vari punti del campione per qualche minuto lasciando poi il campione all'aria per una settimana, per verificare se l'effetto del plasma era duraturo o momentaneo.

Naturalmente il confronto è stato fatto con un campione non trattato in modo da notare le differenze.

In ogni trattamento la distanza tra la punta della pistola e il campione è stata di 2cm.

I campioni prima del trattamento erano stati lucidati, prima con una sequenza di carte abrasive (60,120,220,500,800,1200,4000) e poi con dei panni con pasta diamantata da 6 e 1 μm .

Per quello che riguarda gli acciai inox è stata utilizzata la stessa configurazione descritta in precedenza realizzando però i seguenti trattamenti:

- Un trattamento con plasma in movimento con velocità orizzontale due, pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s.
- Un trattamento con plasma mantenuto fermo in vari punti del campione per qualche minuto (per confronto e solo in qualche caso)

I campioni sono stati preparati in maniera analoga rispetto alle leghe di alluminio ed anche in questo caso si è fatto il confronto con il campione non trattato.

La distanza tra la punta della pistola e il campione è stata in questo caso di 3cm.

CAPITOLO 5: TECNICHE E STRUMENTI UTILIZZATI

5.1 Tecniche di misura della resistenza a corrosione [4], [5]

5.1.1 Introduzione

L'analisi della resistenza a corrosione può essere effettuata con diverse tecniche, di cui le più comuni sono: prove di misura della perdita in peso, prove in nebbia salina e misure elettrochimiche. Le prove di misura della perdita in peso sono molto semplici da realizzare, ma sono anche molto lente e non possono essere utilizzate qualora i prodotti di corrosione rimangano aderenti alla superficie. Le prove in nebbia salina sono utili per l'analisi di ricoprimenti, ma danno solo dei risultati in termini qualitativi di osservazione della superficie, senza fornire risultati numerici. Proprio per questo le più diffuse sono certamente le misure elettrochimiche che possono essere divise in tre gruppi: prove di polarizzazione anodica, spettroscopia di impedenza (EIS) e misure della resistenza alla polarizzazione. Di queste sono state utilizzate le prime due.

5.1.2 Prove di polarizzazione anodica

Con questo tipo di misure si segue la risposta in termini di corrente che si ottiene quando si applica all'elettrodo di lavoro un potenziale che varia linearmente nel tempo. L'apparecchiatura con cui si lavora è schematizzata in figura 5.1.

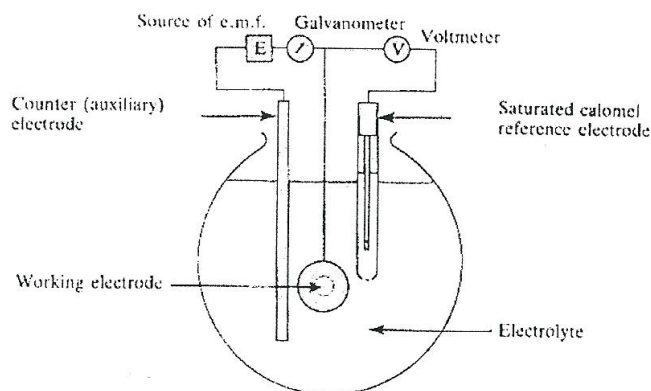


Figura 5.1 Schematizzazione della cella di lavoro del potenziostato

Il campione (working electrode) viene immerso nella soluzione di attacco scelta e all'interno della cella così costruita si inseriscono anche l'elettrodo di riferimento (nel nostro caso quello a calomelano +0,244 V rispetto a SHE) e il contro-elettrodo (nel nostro caso un elettrodo al platino). In questo modo il potenziale viene valutato sulla base dell'elettrodo di riferimento mentre il contro-elettrodo chiude il circuito.

La tecnica prevede di determinare inizialmente il potenziale di libera corrosione, cioè il potenziale che viene misurato a cella aperta, senza passaggio di corrente. Successivamente, una volta chiuso il circuito, un potenziostato varia la corrente in modo tale che il potenziale aumenti linearmente con una velocità di scansione impostabile manualmente. Attraverso un opportuno software vengono poi registrati, durante la prova, i dati del potenziale e della corrente. Questi nella fase di elaborazione dei dati vengono riportati in un diagramma E vs $\text{Log}|i|$ ottenendo le così dette curve di Tafel.

La legge di Tafel teorica se rappresentata nel diagramma sopra citato è descritta da una coppia di rette che si intersecano nel punto (E_{rev}, i_0) . La retta con pendenza negativa è detta ramo catodico, quella con pendenza positiva ramo anodico. Tuttavia la cinetica di un processo ossido-riduttivo (e quindi di un processo corrosivo) spesso non è rappresentata dalle semplici rette di Tafel: per le reazioni di riduzione dell'ossigeno entrano ad esempio in gioco fenomeni diffusivi che controllano la cinetica del processo, mentre per il metallo che si corrode si possono avere, come detto, fenomeni di passivazione. Di conseguenza per ogni reazione redox si parla non di rette di Tafel bensì di curve di Tafel. Da queste curve si possono però chiaramente estrapolare le rette, come illustrato nel seguente grafico:

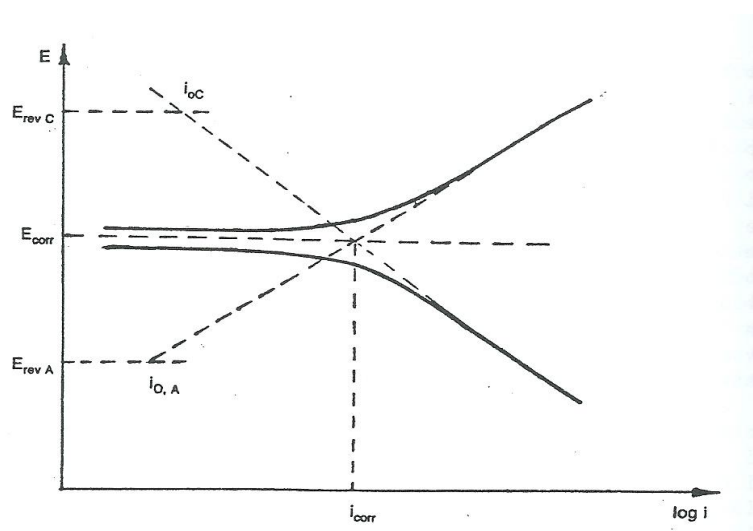


Figura 5.2 Diagramma con le curve di Tafel e le rette estrapolate

I dati importanti che si ricavano dalla costruzione di questi diagrammi sono E_{corr} e i_{corr} (dalla quale poi si può ricavare la velocità di corrosione secondo la legge di Faraday). Infatti secondo la teoria dell'elettrodo misto una superficie metallica che sta corrodendosi assume un potenziale E_{corr} intermedio tra il potenziale reversibile della reazione catodica E_{cat} e quello della reazione anodica E_{an} . Questo valore intermedio si ottiene intersecando le rette estrapolate dal ramo catodico e da quello anodico della curva. L'ascissa del punto di intersezione è la i_{corr} .

La tecnica consente di valutare il comportamento del sistema in condizioni operative quasi stazionarie in quanto ci si sposta lentamente a partire dal potenziale di libera corrosione verso potenziali anodici oppure catodici. Sostanzialmente si fanno delle misure di tipo voltametrico utilizzando delle velocità di scansione molto basse, nel nostro caso 1 mV/s. Poiché la velocità di variazione del potenziale imposto è molto bassa, si può pensare che la curva ottenuta sia, punto per punto, la registrazione di corrente stazionaria relativa ai vari potenziali. Come detto il potenziostato applica tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro un potenziale che viene via via modificato in modo tale che la differenza di potenziale tra i due elettrodi vari in modo lineare nel tempo secondo la velocità impostata. Contemporaneamente viene registrata la corrente che passa nel circuito con il contro elettrodo al Pt. Se al variare del potenziale applicato non si evidenzia un netto aumento della corrente questo sta ad indicare che i fenomeni corrosivi di maggiore entità non sono ancora cominciati. Nel nostro caso l'inizio di tali fenomeni coincide con la rottura dello strato di ossido superficiale.

5.1.3 Spettroscopia di impedenza (EIS) [25]

La cella che si utilizza con la tecnica EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) è la stessa che si utilizza per le curve di polarizzazione ed è quella rappresentata nella figura precedente. In questo caso però viene applicata una differenza di potenziale oscillante intorno al potenziale di libera corrosione tra il campione (working electrode) ed il contro elettrodo di platino immersi nella soluzione di prova. La relativa risposta in frequenza viene analizzata per determinare l'impedenza dello strato superficiale. L'elettrodo di riferimento utilizzato è sempre quello a calomelano SCE.

Il primo passo è la determinazione del potenziale di libera corrosione: anche in questo caso esso si determina lavorando a cella aperta e aspettando qualche minuto affinché si stabilizzi ad un determinato valore.

Quando il potenziale di libera corrosione è stato determinato, si applica la differenza di potenziale oscillante $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ tra l'elettrodo di lavoro ed il contro elettrodo. Quando si chiude la cella il potenziale dell'elettrodo di lavoro tenderebbe a variare continuamente, per cui è necessario collegare la cella ad un potenziostato che mantiene il valore medio del potenziale intorno al valore corrente del potenziale di libera corrosione. L'analizzatore in frequenza a cui è collegato il circuito della cella misura la corrente $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ dove θ è l'angolo di fase tra $V(t)$ e $I(t)$.

Si definisce impedenza il rapporto, dipendente dalla frequenza angolare ω :

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}$$

L'impedenza può essere rappresentata come un numero complesso a causa dello sfasamento θ registrato tra la fase del potenziale E e quella della corrente I . Quindi essa è costituita da una parte reale e una immaginaria, entrambe dipendenti dalla frequenza ω e si può scrivere come:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + iZ_{imm}(\omega)$$

Le misure vengono effettuate variando la frequenza dell'oscillazione (frequenza ν in Hertz o frequenza angolare ω in rad/sec con $\omega = 2\nu\pi$).

Il comportamento di un elettrodo può essere rappresentato come:

1. Diagramma di Nyquist : opposto della parte immaginaria $-Z_{imm}(\omega)$ vs parte reale $Z_{re}(\omega)$.
2. Diagramma di Bode (fase): angolo di sfasamento θ vs frequenza della perturbazione (entrambi in scala logaritmica).
3. Diagramma di Bode (Z): modulo dell'impedenza vs frequenza della perturbazione (entrambi in scala logaritmica).

Nel nostro caso andremo a rappresentare i risultati sul diagramma di Nyquist.

Il comportamento di un campione viene in genere interpretato ipotizzando un circuito equivalente, cioè un insieme di elementi in serie e parallelo la cui impedenza abbia un andamento analogo a quello rilevato. I modelli che vengono utilizzati per interpretare i dati sperimentali sono sistemi complessi ma costituiti in genere da pochi tipi di componenti elementari: resistenze, condensatori, induttanze, elementi diffusivi e elementi a fase costante.

La seguente tabella indica l'impedenza dei principali elementi utilizzati nei circuiti equivalenti:

	Impedenza	Parametri
Resistenza	R	R
Capacità	$-\frac{1}{i\omega C}$	C
Induttanza	$i\omega L$	L
Warburg	$\frac{1}{Y_0\sqrt{i\omega}}$	Y_0
CPE	$\frac{1}{Y_0(i\omega)^n}$	Y_0, n

Oltre ai noti elementi R, C, e L si utilizzano gli elementi W e CPE (indicato anche con la lettera Q). Il primo detto Warburg è la rappresentazione di un processo diffusivo e il suo parametro Y_0 contiene sia il coefficiente di diffusione che altri parametri elettrochimici del sistema. L'elemento CPE (Constant Phase Element) è sempre legato alla diffusione, ma la sua interpretazione fisica non è ben definita; si incontra spesso nel caso di ricoprimenti e si può legare alla loro difettosità e rugosità. In effetti il suo comportamento, per certi valori limite di n , è equivalente a quello degli elementi precedenti: per $n = -1$ equivale ad un'impedenza, per $n = 0$ ad una resistenza, per $n = 0,5$ ad un elemento diffusivo e per $n = 1$ ad una capacità.

Per comprendere in modo semplice come il comportamento di un elettrodo possa essere trattato in termini di circuito equivalente, dobbiamo partire dal fatto che l'elettrodo, quando non è attraversato da alcuna corrente faradica, può essere considerato come un semplice condensatore, la cui capacità C è la capacità del doppio strato elettrico all'interfaccia metallo soluzione.

Quando l'elettrodo è invece percorso da corrente, il circuito equivalente più semplice che si può avere e quello chiamato circuito di Randles (caratteristico dei fenomeni di corrosione controllati dalla semplice attivazione) che è riportato in figura 5.3.

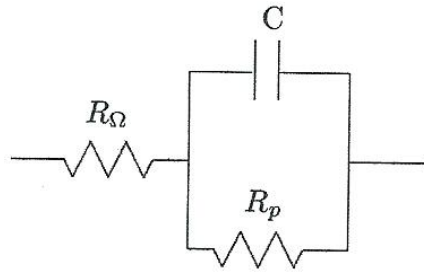


Figura 5.3 Circuito equivalente di Randles

Nel circuito R_{Ω} rappresenta la resistenza della soluzione ed è detta anche resistenza non compensata (poiché non è in parallelo con il condensatore) mentre R_p rappresenta la resistenza a polarizzazione che coincide in pratica con la pendenza $\frac{dE}{dI}$ della curva E vs I ricavata in condizioni di stato stazionario. In questo caso il diagramma di Nyquist è un semplice semicerchio come quello di seguito rappresentato:

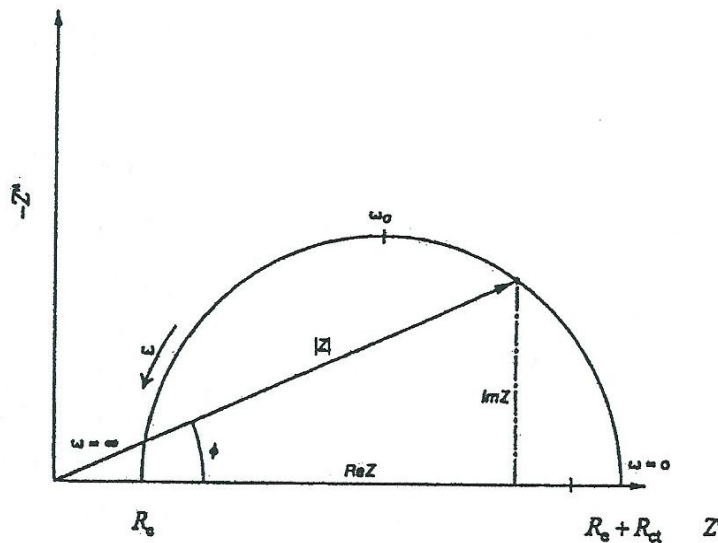


Figura 5.4 Diagramma di Nyquist nel caso del circuito ideale di Randles

Le estrapolazioni a frequenza infinita e a frequenza nulla danno rispettivamente R_{Ω} e $R_p + R_{\Omega}$.

In realtà il circuito di Randles è valido solo per descrivere il comportamento di pochi sistemi elettrochimici estremamente semplici. Quando ad esempio il processo di corrosione è controllato dalla diffusione all'interno dell'elettrolita, bisogna includere nel circuito l'elemento Warburg come in figura 5.5:

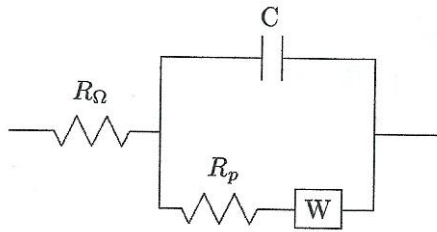


Figura 5.5 Circuito equivalente di uno strato semplice con parziale controllo diffusivo

Bisogna sottolineare come in verità gli spettri di impedenza siano molto complessi e difficili da interpretare: nei diagrammi di Nyquist non si ha quasi mai l'andamento ideale a semicerchio e l'interpretazione, così come la ricerca della resistenza a polarizzazione, è molto complessa. Nei diagrammi di Nyquist si possono avere, ad esempio, dei comportamenti pseudo-induttivi alle basse frequenze, che però possono essere causati da un artefatto sperimentale, cioè il materiale inizia a corrodersi durante la prova. Di conseguenza, in realtà, si deve scegliere un circuito equivalente che approssima il comportamento reale.

Due circuiti equivalenti abbastanza utilizzati per rappresentare gli strati passivanti sono quelli riportati in figura 5.6. In quello a sinistra R_Ω è la resistenza della soluzione, R_1 è la resistenza attraverso i percorsi conduttivi (come ad esempio i pit passanti) dello strato passivante, il parallelo tra R_2 e Q_1 rappresenta l'impedenza caratteristica dello strato passivante mentre Q_2 rappresenta l'impedenza della porosità. In quello a destra R_{coat} e C_{coat} vanno a costituire l'impedenza dello strato passivante (il contributo ad alte frequenze) e R_{corr} e Q_{dl} sono la resistenza a corrosione e l'impedenza del doppio strato elettrico, che danno il proprio contributo alle basse frequenze.

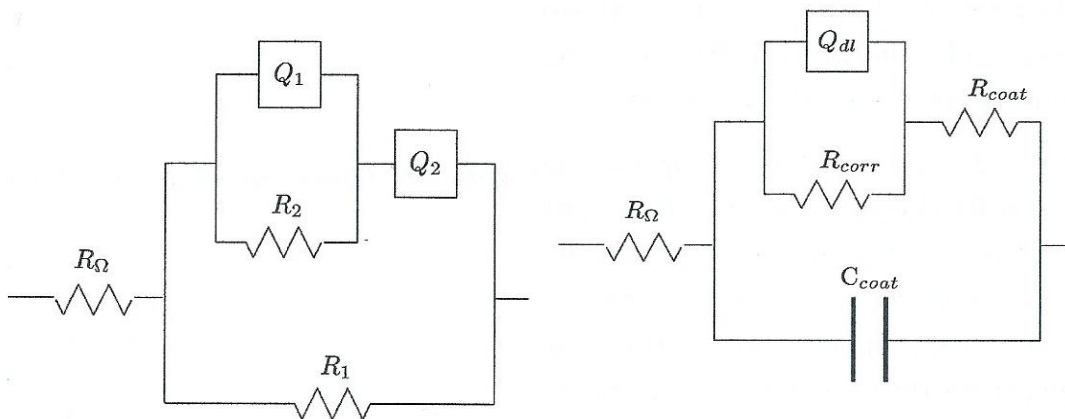


Figura 5.6 Possibili circuiti equivalenti che descrivono strati passivati

Qualunque sia stata la scelta, una volta ottenuto il circuito equivalente che rappresenta la situazione si possono trovare i parametri (quindi i vari R, C, Q ecc) che meglio “fittano” i punti sperimentali trovati in precedenza e con i quali si erano costruiti i diagrammi di Nyquist. Si deve naturalmente utilizzare un opportuno programma di calcolo.

Lo strumento utilizzato per le misure di impedenza è un Solatron Schlumberger 1255FRA, accoppiato ad un potenziostato EG&G273A.

5.2 Analisi della morfologia e della composizione

5.2.1 Introduzione

L'analisi della morfologia e della composizione degli strati passivanti è chiaramente un aspetto di grande importanza nella loro caratterizzazione. In questo lavoro di tesi per l'analisi della composizione dello strato di ossido si è utilizzata la tecnica SIMS. Questa risulta essere la più adatta per analizzare la composizione di strati molto sottili, come è il film di ossido che si forma durante la passivazione dei metalli attivo passivi e che viene trattato con plasma. L'analisi al SIMS ha però richiesto una caratterizzazione preliminare al microscopio ottico e al SEM per capire se i risultati ottenuti avessero un senso. In particolare si è andati a valutare la dimensione dei grani per confrontarla con lo spot che viene analizzato con il SIMS. Inoltre si è anche cercato di vedere se, con l'analisi al SEM, fossero visibili cambiamenti strutturali dopo il trattamento al plasma.

5.2.2 Microscopia ottica metallografica [6], [9], [12]

L'insieme dei “costituenti strutturali”, la loro disposizione, forma e dimensione definiscono la struttura di un materiale metallico che può essere osservata al microscopio ottico metallografico. Nel nostro caso eravamo particolarmente interessati ad analizzare la dimensione dei grani, per capire se lo spot analizzato con il SIMS va ad interessare più grani o meno. Inoltre utile è stato anche osservare la presenza e la disposizione degli intermetallici (per le leghe di alluminio) e delle varie fasi negli acciai.

Per poter essere osservati al microscopio ottico i campioni devono essere adeguatamente preparati. In particolare sono necessarie le fasi di:

- Levigatura per spianare meccanicamente la superficie da analizzare. Essa viene eseguita a umido con carte abrasive di granulometria decrescente, utilizzando una lappatrice.
- Lucidatura meccanica (con un disco rotante coperto da un panno morbido, intriso di una sospensione di un abrasivo in un liquido lubrificante), chimica o elettrochimica. Tale fase è di grandissima importanza perché permette di ottenere la finitura superficiale necessaria all'osservazione al microscopio con l'eliminazione dei residui strati di metallo alterato dalle precedenti operazioni. Nel nostro caso abbiamo realizzato una lucidatura meccanica.
- Attacco chimico o elettrochimico. Questa operazione viene effettuata sul campione lucidato allo scopo di mettere in evidenza, per mezzo del contrasto ottico, la struttura (cioè il bordo dei grani), la presenza di fasi diverse, la precipitazione di certi costituenti a bordo grano. Il campione non attaccato si presenta infatti nell'immagine al microscopio come perfettamente lucido e non si vede nulla, se non le inclusioni non metalliche e le fratture. L'attacco agredisce alcuni costituenti specifici (ad esempio discioglie il bordo grano più velocemente dei grani stessi) e permette così di individuare questi ultimi al microscopio. La scelta del tipo di attacco dipende fortemente dal tipo di metallo che si va ad osservare.

Un microscopio ottico è costituito essenzialmente da:

1. Una sorgente di illuminazione. La luce proveniente dalla lampada, focalizzata da una lente o da un sistema di lenti, deve essere deviata in modo tale da diventare coassiale con l'obiettivo; per ottenere questo si usa tipicamente uno specchio semitrasparente o un prisma. E' importante che l'illuminazione sia intensa e uniforme sulla porzione di superficie da osservare,
2. Un obiettivo. L'obiettivo è un sistema che ha la funzione di ricevere i raggi luminosi riflessi dalla superficie del campione e formare un' immagine reale ingrandita:

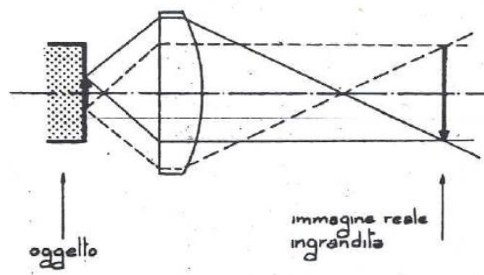


Figura 5.7 Schema di un obiettivo

3. Dei filtri per eventualmente eliminare lunghezze d'onda non adatte agli obiettivi e comunque per eliminare le lunghezze d'onda maggiori, come il rosso, per non abbassare il potere risolutivo.
4. Un oculare. E' il sistema di lenti al quale si avvicina l'occhio per compiere l'osservazione.

Il tutto può essere schematizzato come in figura 5.8.

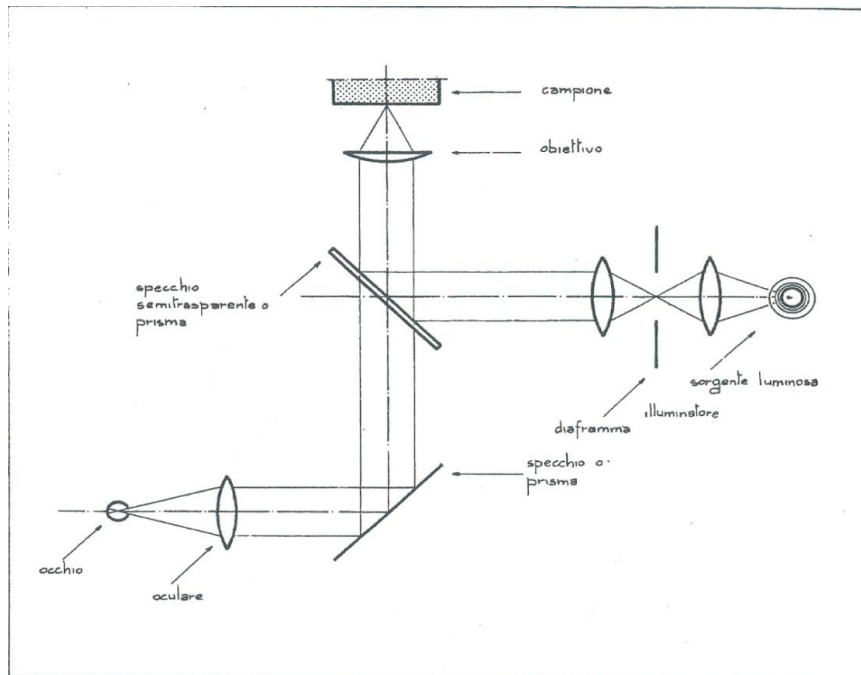


Figura 5.8 Schema microscopio ottico

In un microscopio ottico l'ingrandimento, definito come il rapporto tra la distanza tra due punti dell'immagine e la distanza tra gli stessi due punti misurata sulla superficie del campione, è compreso tra 50 e 1000. Si determina eseguendo il prodotto tra gli ingrandimenti dell'obiettivo e dell'oculare. Importanti parametri sono anche :

- L'apertura angolare α definita come il semiangolo formato dal cono di raggi che dalla superficie dell'oggetto entrano nella lente. Tipicamente si ha che $10^\circ < 2\alpha < 140^\circ$.
- L'apertura numerica NA di una lente definita come:

$$NA = n \sin \alpha$$

dove α è l'apertura angolare e n l'indice di rifrazione del mezzo posto tra l'oggetto e la lente (0,95 per obiettivi in aria).

- Il potere risolutivo. Esso si definisce come la minima distanza tra due punti dell'oggetto distinguibili e può essere calcolato come:

$$d = 0,61 * \frac{\lambda}{NA}$$

Nell'espressione λ è la lunghezza d'onda della luce incidente e variandola si cambia il potere risolutivo. Dal momento che l'occhio umano può distinguere due punti solo se distano almeno 0,2mm e che il potere risolutivo dei normali microscopi ottici non scende sotto i 2000 A° l'ingrandimento massimo ottenibile con un microscopio ottico è:

$$I_{max} = \frac{d_{immagine}}{d_{oggetto}} = \frac{0,2mm}{2000A^\circ} = 1000$$

- La profondità di campo che è la massima distanza tra due diversi punti dell'oggetto contemporaneamente a fuoco. Essa si può calcolare come:

$$PC = \frac{K}{I * NA}$$

Con K costante.

- Le aberrazioni ottiche, che sono difetti dei sistemi ottici, indipendenti dalla perfezione costruttiva delle lenti, ma conseguenza diretta delle leggi della riflessione e di rifrazione della luce su superfici sferiche.

Il microscopio ottico utilizzato nelle analisi in questo lavoro di tesi è quello in dotazione presso il dipartimento di processi chimici dell'università degli studi di Padova ed è un modello Leica DMRE.

Il microscopio ottico risulta essere molto utile per le analisi sopra descritte, ma presenta il grosso limite di non poter andare oltre i 1000, massimo 1500 ingrandimenti. Abbiamo detto come il limite agli ingrandimenti sia in realtà legato al potere risolutivo che non scende sotto i 2000°. Ricordando che $d = 0,61 * \frac{\lambda}{n * \sin\alpha}$ chiaramente per diminuire d o si riduce λ oppure si incrementa l'apertura numerica. I valori massimi di NA sono dell'ordine di 1,4 e quindi non si può lavorare in questo senso. Si è quindi ridotta la lunghezza d'onda della radiazione passando da quella luminosa agli elettroni. La necessità di poter disporre di maggiori ingrandimenti ha quindi portato alla microscopia elettronica, ed in particolare al SEM che ora descriveremo.

5.2.3 *Il microscopio elettronico a scansione SEM [6], [9], [12]*

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento, oggi molto diffuso, che, grazie alla sua buona risoluzione e all'ottima profondità di fuoco, consente di osservare con elevati

ingrandimenti campioni massivi e non. L'immagine viene prodotta operando una scansione di una piccola parte della superficie del campione con un sottile fascio di elettroni e rappresentando sullo schermo di un tubo a raggi catodici (oppure su schermi a cristalli liquidi) l'intensità con cui gli elettroni vengono emessi in funzione della loro posizione. I campioni da esaminare devono essere sufficientemente conduttori o resi tali mediante deposito di uno strato metallico; un campione non conduttore si caricherebbe infatti elettricamente causando distorsioni nell'immagine. Lo schema generale della struttura di un SEM è quello rappresentato in figura 5.9.

Un fascio di elettroni viene emesso da un filamento per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente tra il filamento stesso (catodo) e l'anodo collegato a massa. Il fascio viene focalizzato in una colonna sotto vuoto (attorno ai 10^{-5} torr) mediante un sistema di lenti elettromagnetiche (due lenti condensatrici e una obiettivo) in modo da ottenere un fascio finale di sezione molto piccola (10nm in strumenti standard, 1nm in strumenti ad alta risoluzione). Il fascio di elettroni focalizzati costituisce la sonda del nostro strumento; esso scansiona la superficie del campione per l'effetto di due coppie di bobine di deflessione, incorporate nell'obiettivo, che lo fanno muovere secondo righe parallele. Un sistema di movimentazione del porta campioni consente di spostare quest'ultimo rispetto alla sonda in modo da variare la zona del campione in esame.

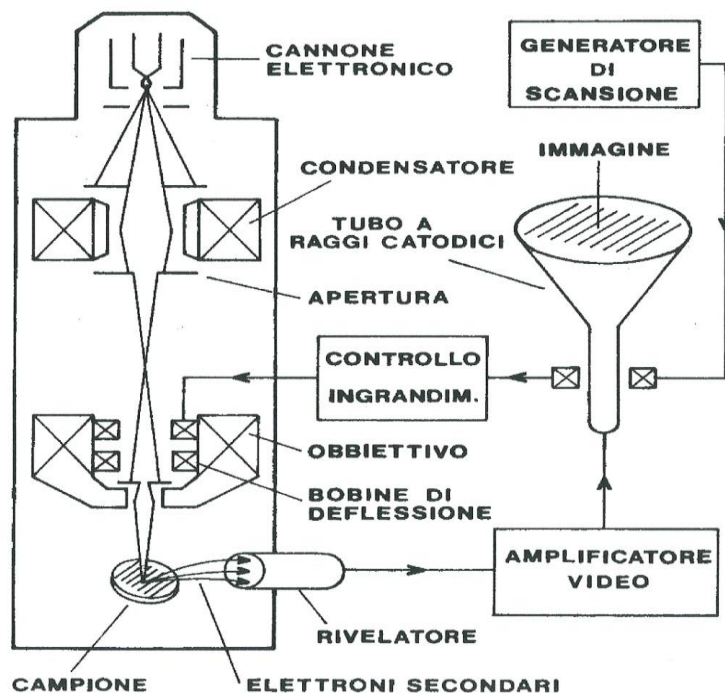


Figura 5.9 Schema a blocchi di un SEM

Con un rivelatore viene quindi raccolto il segnale (che come vedremo può essere di varia natura) la cui intensità è poi utilizzata per regolare la luminosità dello “spot” (la traccia del pennello elettronico) di un tubo a raggi catodici. La posizione dello spot sullo schermo viene comandata dallo stesso generatore che alimenta sia le bobine di deflessione della sonda che quelle di deflessione dello spot del tubo a raggi catodici. Si ottiene così un sincronismo tra la scansione del campione da parte della sonda e quella dello spot sullo schermo.

L’immagine al SEM è data quindi dall’analisi punto a punto delle particelle e/o radiazioni emesse a causa dell’interazione con il fascio di elettroni e il contrasto è dovuto al diverso numero o energia delle particelle che arrivano al rivelatore. La tipologia di particelle che vengono rivelate determina la modalità operativa con cui si sta utilizzando il microscopio elettronico. Le particelle generate dall’interazione di un fascio di elettroni con un solido sono riassunte nella figura seguente:

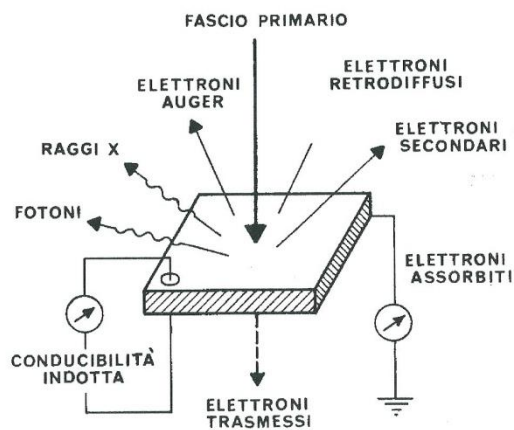


Figura 5.10 Interazione di un fascio elettronico con un solido: emissioni ed effetti usati per produrre immagini con il SEM

Quando un fascio di elettroni (fascio primario) di qualche decina di KeV colpisce la superficie del materiale da esaminare, una parte degli elettroni viene riflessa e torna indietro dopo aver subito urti elastici con il campo coulombiano degli atomi del campione; questi elettroni sono detti retrodiffusi (backscattered) e non hanno tipicamente subito perdite di energia (oppure queste sono molto piccole). Altri elettroni cedono invece parte della loro energia agli atomi del materiale, tramite urti anelastici con le nubi elettroniche che circondano gli atomi, i quali a loro volta emettono degli elettroni di energia non superiore ai 50KeV detti elettroni secondari.

Se il fascio primario ha energia sufficientemente elevata, esso può ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi colpiti che ritornano al loro stato fondamentale emettendo o fotoni X oppure elettroni auger, anch'essi di energia quantizzata.

Questi fenomeni di interazione accadono in un volume al di sotto del punto di impatto del fascio, avente una forma a goccia, della lunghezza di circa $1\mu\text{m}$ come quello qui rappresentato:

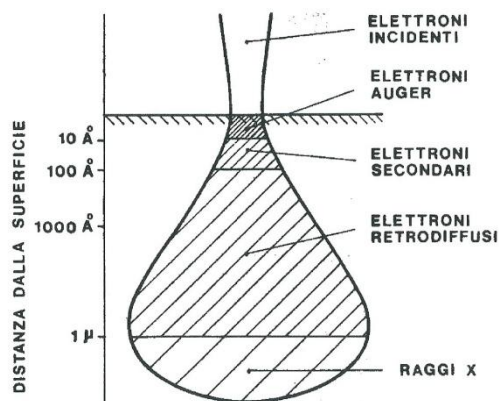


Figura 5.11 Rappresentazione schematica dei volumi di emissione delle varie radiazioni per il rame bombardato con elettroni da 30KeV

Delle particelle generate possono venire rilevate solo quelle che riescono a sfuggire all'esterno del campione cioè tutti i raggi X, quasi tutti gli elettroni retro diffusi, mentre per gli elettroni secondari, vista la loro bassa energia, solo quelli contenuti nei primi 100 Å riescono a sfuggire. Le informazioni che si ottengono analizzando le diverse emissioni sono quindi tra loro assai differenti: gli elettroni backscattered provengono infatti dalla profondità di qualche micron mentre quelli secondari da pochi nanometri.

Il modo con cui vengono rilevati gli elettroni secondari è quello illustrato in figura:

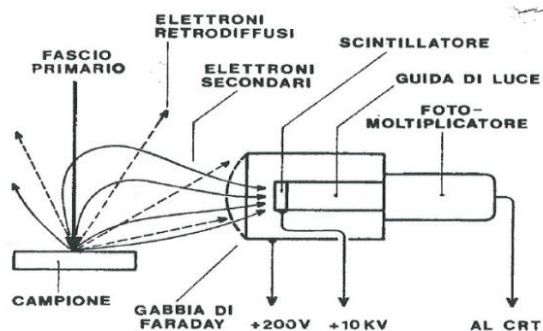


Figura 5.12 Schema del sistema di rivelazione degli elettroni

Una gabbia di Faraday, polarizzata positivamente rispetto al campione, attira gli elettroni secondari che vengono successivamente accelerati verso un cristallo scintillatore ricoperto da un sottilissimo strato di alluminio e mantenuto a circa +10KeV. Con l'energia così acquisita gli elettroni sono in grado di produrre fotoni ottici nello scintillatore, i quali a loro volta entrano in un fotomoltiplicatore che fornisce un segnale elettrico che viene utilizzato per modulare l'intensità dello spot del tubo a raggi catodici e quindi per produrre un contrasto sullo schermo. L'immagine che così si ottiene è un'immagine che ha una notevole analogia con quanto si vedrebbe osservando il campione al microscopio ottico. Ciò accade perché la causa principale di variazione di emissione di elettroni secondari dai diversi punti del campione è legata alla morfologia esterna: l'efficienza di emissione di una certa zona dipende dall'angolo che essa forma con il fascio incidente. In particolare, se il fascio forma un grande angolo con la normale alla superficie del campione, in quel punto l'emissione sarà più intensa; ecco perché nelle immagini gli spigoli e le creste del campione risultano essere molto luminose. Riassumendo: con gli elettroni secondari si osserva la morfologia del campione e questa osservazione è indipendente dalla posizione reciproca del rivelatore e del punto di generazione, visto che quasi tutti gli elettroni secondari vengono raccolti verso il rivelatore.

Tra le immagini ottenibili al SEM quella con elettroni secondari è quella che fornisce la massima risoluzione, tanto da essere indicata tipicamente come risoluzione dello strumento. La risoluzione dipende principalmente dal diametro del fascio con cui scansiamo la superficie: minore è il diametro maggiore è la risoluzione. La qualità dello strumento è legata tipicamente proprio a questo aspetto, il diametro della sonda, che è legato alle caratteristiche dell'ottica elettronica. Bisogna sottolineare che la risoluzione dichiarata dello strumento comunque non è poi quella reale, nel senso che in zone con poco contrasto (dove la superficie è poco accidentata) la risoluzione sarà ben minore. Alla risoluzione è ovviamente legato l'ingrandimento massimo significativo, cioè quello oltre il quale non si osservano nuovi dettagli. Viste le migliori risoluzioni (intorno ai 5nm rispetto ai 2000 Å dell'ottico) con il SEM si riescono ad ottenere ingrandimenti molto superiori rispetto al microscopio ottico: si va dai 10 ai 200000 ingrandimenti. Un'ulteriore caratteristica delle immagini che si ottengono con il microscopio elettronico, sia con gli elettroni secondari che con altri tipi di segnale, è la loro straordinaria profondità di campo sulla superficie dell'oggetto osservato, molto superiore rispetto a quella del microscopio ottico.

Il sistema descritto nella figura 5.12 serve per rivelare non solo gli elettroni secondari ma anche una parte di quelli retro diffusi. Il segnale complessivo è però dovuto essenzialmente

agli elettroni secondari che vengono totalmente convogliati verso il rivelatore. Si può però facilmente modificare il sistema in questione in modo da rivelare i soli elettroni retrodiffusi: basta eliminare la tensione di polarizzazione della gabbia di Faraday e quella dello scintillatore. In questo modo il rivelatore diviene insensibile agli elettroni secondari che non hanno energia sufficiente ad eccitare lo scintillatore e rileva solo quelli retrodiffusi, che hanno energia elevata. Si deve però operare con correnti molto più elevate rispetto a prima per ottenere delle buone immagini visto che solo una parte dei backscattered viene catturata.

Nelle immagini con elettroni retrodiffusi il contrasto dipende sia dalla morfologia che dalla composizione. Il contrasto legato alla morfologia è dovuto all'efficienza di rilevazione degli elettroni a differenza di quanto accade con gli elettroni secondari in cui, come detto, conta l'efficienza di produzione. Gli elettroni retrodiffusi seguono traiettorie rettilinee e sono rivelati solo se il punto di produzione è in linea di collegamento ottico con il rivelatore. Ciò dà luogo a ombre molto nette nelle zone non vedute dallo scintillatore, e in cui quindi non si ha la rilevazione di elettroni backscattered: l'immagine ricorda quella che si otterrebbe nel caso ottico con un'illuminazione radente ed evidenzia le piccole rugosità superficiali. Il contrasto è però, come detto, legato anche alla composizione, perché il rendimento di produzione di elettroni retro diffusi dipende notevolmente dal numero atomico dell'elemento colpito da fascio primario. In particolare gli atomi con maggior numero atomico hanno una maggiore efficienza di produzione di questi elettroni: ecco che quindi nelle immagini ottenute con elettroni retro diffusi le parti più chiare corrispondono ad elementi più pesanti, quelle più scure ad elementi più leggeri.

Con i backscattered è quindi possibile avere informazioni sia sulla morfologia che sulla composizione; queste informazioni possono essere presentate contemporaneamente oppure i due contributi al contrasto possono essere separati. La separazione avviene usando una coppia di rivelatori disposti sopra il campione in posizione simmetrica rispetto all'asse della sonda. I segnali dei due rivelatori variano infatti in fase tra loro secondo le variazioni del numero atomico (caso (a) della figura 5.13), mentre variano con fase opposta tra loro per le variazioni morfologiche (caso (b) della figura 5.13). Chiaramente, se si sommano i due segnali si elimina il contrasto morfologico e si rafforza quello del numero atomico, facendone invece la differenza si elimina il contrasto del numero atomico e si rafforza quello della morfologia.

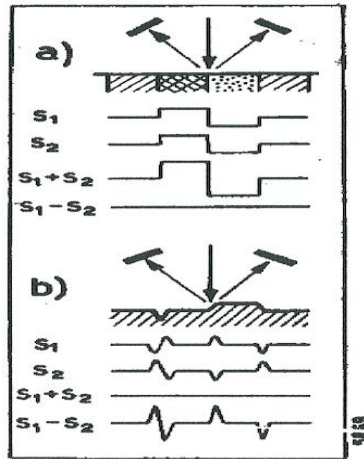


Figura 5.13 Modalità di utilizzo di due rivelatori contemporaneamente per gli elettroni retrodiffusi

Discorso a parte meritano i raggi X e gli elettroni auger; entrambi hanno infatti energie (quantizzate) caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione. Un tipico accessorio del SEM è quello noto come EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) che consente l'analisi dei raggi X emessi attraverso l'ottenimento di diagrammi in cui si riportano i conteggi per secondo in funzione dell'energia. Dalle posizioni dei picchi si determina la presenza o meno di un certo elemento, dalla loro altezza si vede la concentrazione relativa. Per l'analisi degli elettroni auger sono invece necessarie specifiche apparecchiature, non specificamente utilizzate nelle operazioni al SEM poiché richiedono un vuoto molto spinto.

Il SEM utilizzato per le nostre analisi è quello in dotazione al DPCI dell'università di Padova ed è un modello Leica Cambridge Stereoscan 440.

5.2.4 Spettroscopia di massa degli ioni secondari [11]

La spettroscopia SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) è una delle tecniche più utilizzate per lo studio delle superfici; soprattutto per la sua sensibilità dell'ordine dei ppm. Inoltre presenta uno spessore minimo analizzabile inferiore al nanometro: questo consente di analizzare rivestimenti superficiali anche molto sottili e proprio per questo è utile nel nostro caso.

La tecnica si basa sul bombardamento della superficie del campione con un fascio primario di ioni con energia compresa tra 0,1 e 20 KeV, questi ioni (tipicamente Cs^+ , Ar^+ , N_2^+ , O_2^+) forniscono, attraverso una serie di collisioni in cascata, l'energia necessaria a causare uno

“sputtering” degli atomi della superficie. Il 90% degli atomi estratti provengono dallo strato atomico più esterno. Le collisioni che causano l’espulsione degli atomi avvengono in realtà ad energie molto minori rispetto all’energia del fascio primario; le energie delle particelle espulse variano tra 50 e 100 eV. La loro carica non è legata a quella degli ioni del fascio primario ma agli scambi di carica tra i livelli elettronici di valenza di questi ultimi e quelli del solido. Comunque solo una piccola parte delle particelle espulse è ionizzata ma è proprio questa parte che viene analizzata. Infatti queste particelle espulse ionizzate sono appunto dette ioni secondari e vengono analizzati nella tecnica SIMS con uno spettrometro di massa per determinare il rapporto massa su carica.

Sostanzialmente quindi la tecnica prevede una combinazione di sputtering e spettrometria di massa.

L’apparecchio è quello schematizzato nella figura seguente:

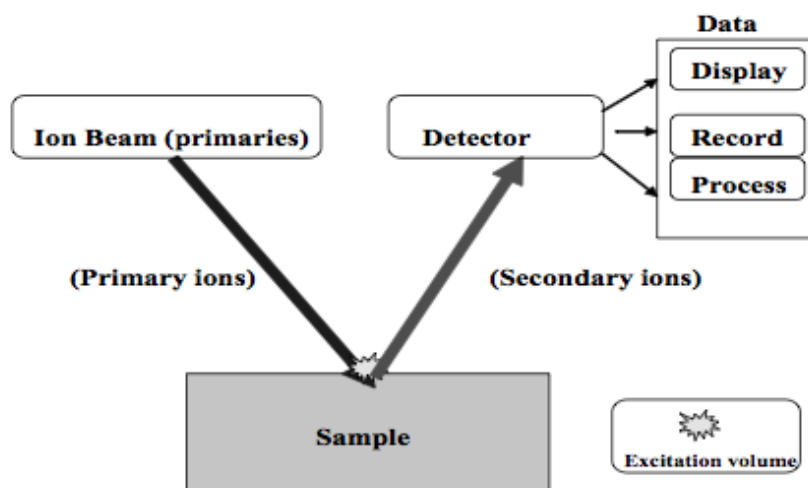


Figura 5.14 Schematizzazione del SIMS

Durante lo sputtering gli ioni del fascio primario vengono impiantati sulla superficie del campione, alterando la composizione della struttura; tuttavia dopo un certo sputtering si crea un equilibrio tra atomi impiantati ed estratti.

La serie di collisioni in cascata che portano allo sputtering e all’impianto di ioni esterni nel campione è schematizzata nella figura seguente:

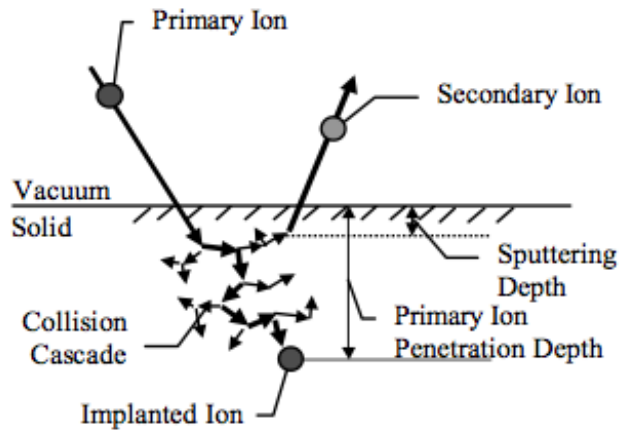


Figura 5.15 Schematizzazione delle collisioni in cascata che portano allo sputtering

Le analisi vengono svolte in vuoto e la qualità del vuoto è molto importante: se infatti sono presenti particelle estranee sulla superficie queste vengono comunque sputterate e analizzate rendendo più complesso interpretare i risultati.

La sensibilità della tecnica nell'individuare un certo elemento è legata al meccanismo di formazione degli ioni secondari che dipende dalla probabilità di ionizzazione di quell'elemento. Questa probabilità, e quindi la sensibilità della tecnica, sarà aumentata se sulla superficie del materiale si trovano degli atomi molto elettronegativi (come ad esempio l'ossigeno) che stimolano l'emissione di ioni positivi, oppure molto elettropositivi (come metalli alcalini e alcalino-terrosi) che stimolano l'emissione di ioni negativi. A svolgere questa funzione sono chiamati anche gli ioni del fascio primario, impiantati sulla superficie del campione, che aumentano di molti ordini di grandezza la resa del processo di ionizzazione. Dovendo studiare la presenza sulla superficie di una certa specie atomica bisogna tener conto di questo "effetto matrice" ovvero dell'influenza dell'intorno chimico sulla probabilità di ionizzazione e la formazione di clusters.

Esistono essenzialmente due tipi di spettroscopia di massa degli ioni secondari:

1. SIMS statico, con cui si studiano gli strati più esterni senza modificare la struttura e la composizione interna. Si utilizza una quantità molto limitata di ioni primari con densità di corrente intorno a 10^{-9}A/cm^2 . L'ipotesi fondamentale è che ogni ione impatta la superficie su di un sito non danneggiato. Lavorando in questo modo si riesce a limitare l'analisi praticamente ad un monostrato di atomi sulla superficie.
2. SIMS dinamico, con cui il materiale viene eroso, usando fasci ionici con densità di corrente di qualche mA/cm^2 e con cui si vanno a costruire dei profili di concentrazione in funzione della profondità.

La corrente I_i , relativa ad un certo ione i , filtrata in base alla massa o all'energia, può essere diagrammata:

- Contro il tempo per dare profili di concentrazione
- Contro la massa per dare spettri di massa
- Contro l'energia per dare spettri di energia

E' possibile costruire anche immagini tridimensionali relative alla composizione. Quando si analizzano poi gli spettri bisogna tener conto della possibilità di avere delle specie aventi dei rapporti massa/carica simili: la riga di un certo atomo può risultare ad esempio sovrapposta a quella di un cluster. In questo caso, per distinguere i due contributi, si può ricorrere ad un filtro di energia, almeno quando i due spettri in energia sono diversi. La capacità comunque di distinguere tra specie con rapporti massa su carica simili dipende dalla "sensibilità in massa" dello spettrometro utilizzato.

Un problema può essere costituito dal caricamento del campione, se questo è isolante, ad opera sia degli ioni del fascio primario sia di quelli secondari; infatti può cambiare la distribuzione energetica degli ioni secondari e si può ridurre di molto l'intensità dei segnali. L'impiego di un neutralizzatore (electron gun), che fornisce elettroni a bassa energia, consente di mantenere l'elettroneutralità.

Il SIMS da noi utilizzato è in grado di analizzare zone della superficie di area circolare con diametro pari a 60 μm .

Il SIMS utilizzato nel nostro caso è quello presente presso il dipartimento di fisica dell'università di Padova. E' un SIMS dinamico che lavora con un fascio di ioni Cs^+ di energia pari a 14,5 eV come fascio primario. Lo spettrometro di massa è a settore magnetico, modello CAMECA IMS-4f, e raccoglie ioni negativi. Questo tipo di spettrometro separa gli ioni con differente rapporto massa su carica semplicemente facendo compiere traiettorie paraboliche differenti tra loro. Con questo strumento, ma non è il nostro caso, sarebbe anche possibile considerare contemporaneamente rapporti massa su carica differenti posizionando più rivelatori in posizioni diverse rispetto al fascio incidente.

Nello strumento utilizzato per le nostre prove viene invece rivelata solo una massa per volta.

CAPITOLO 6: RISULTATI DELL'OSSERVAZIONE AL MICROSCOPIO OTTICO [9]

I campioni dei vari materiali presi in esame in questo lavoro di tesi sono stati osservati, dopo opportuno attacco chimico, al microscopio ottico in modo da verificarne la struttura. In particolare si è voluto andare a vedere la dimensione dei grani, utile per le analisi successive, e vedere un po' la struttura generale.

L'analisi della dimensione dei grani si è resa necessaria, perché nelle successive analisi al SIMS la zona che viene analizzata dallo strumento può essere fatta variare tra 30 e 150 μm . Chiaramente, per poter avere un significato, l'analisi deve poter coinvolgere più grani. Solo in questo modo infatti un'analisi della composizione fatta in un determinato punto può essere considerata estendibile all'intera superficie del campione.

Prima di essere attaccati e osservati i campioni sono stati lucidati a specchio per mezzo di una lappatrice prima con una serie di carte abrasive (in sequenza sono state usate carte via via più fini: 60,120,220,500,800,1200,4000) e poi con dei panni con sopra pasta diamantata da 6 e 1 μm .

Non riportiamo le foto ottenute per l'alluminio commercialmente puro, in quanto non risulta visibile alcuna informazione rilevante.

6.1 Lega 2024

Per la lega 2024 è stato usato l'attacco di Graff e Sergent costituito da: 84ml di H_2O ; 15,5 ml HNO_3 ; 0,5 ml HF; 3g CrO_3 .

Possiamo osservare dalle foto sottostanti (fig. 6.1 e 6.2) la precipitazione a bordo grano di intermetallici a base rame che sono stati attaccati. Osserviamo anche come le dimensioni dei grani rientrino nel range che consente delle analisi al SIMS significative.

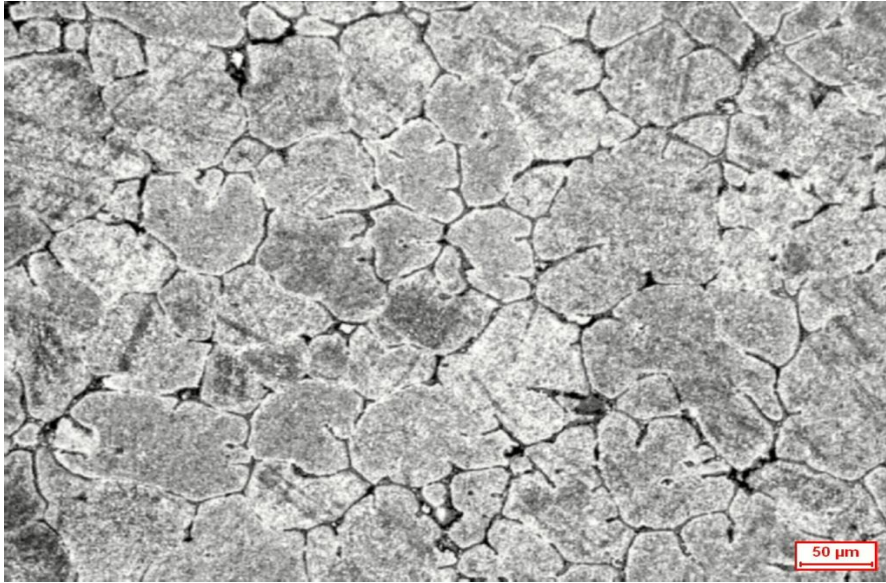


Figura 6.1 Foto lega 2024 a 200 ingrandimenti

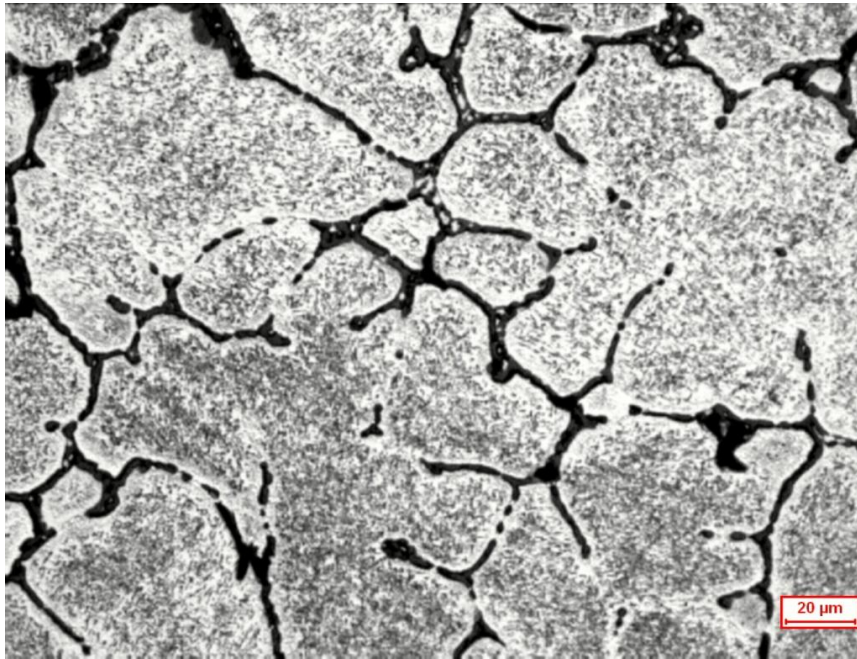


Figura 6.2 Foto lega 2024 a 500 ingrandimenti

6.2 Lega 6061

Anche per la lega 6061 è stato usato l'attacco di Graff e Sergent costituito da: 84ml di H₂O; 15,5 ml HNO₃; 0,5 ml HF; 3g CrO₃. Il risultato che si ottiene è il seguente:



Figura 6.3 Foto lega 6061 a 200 ingrandimenti

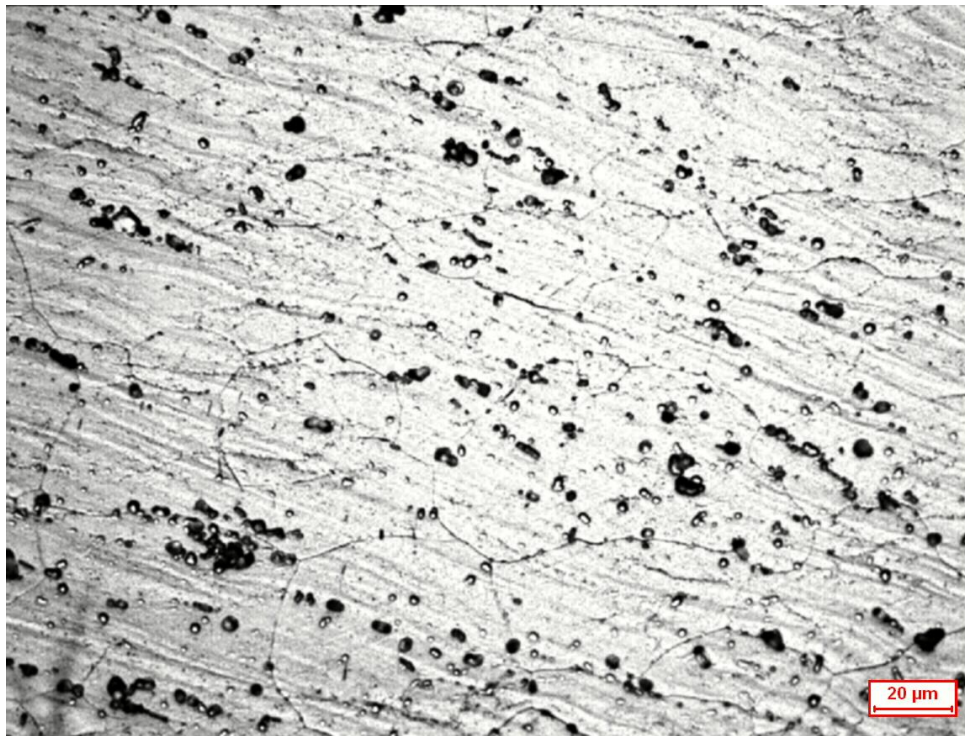


Figura 6.4 Foto lega 6061 a 500 ingrandimenti

Possiamo osservare la presenza di precipitati di Mg_2Si (le particelle nere) all'interno dei grani di soluzione solida di alluminio. Tali precipitati risultano essere anodici rispetto alla matrice alluminica e si corrodono preferenzialmente rispetto ad essa. Gli altri precipitati sono invece costituiti da

intermetallici Fe-Si. Sono evidenti anche i segni della laminazione (il campione è stato prelevato da una barretta).

Notiamo comunque nella foto a maggiori ingrandimenti come la distribuzione degli intermetallici non sia molto omogenea e come questi si concentrino in gruppi piuttosto numerosi lasciando altre zone quasi prive di precipitati. Questo è un indice di scarsa qualità della lega e può, almeno in parte, spiegare il comportamento piuttosto anomalo che questa lega mostra nelle prove di corrosione.

6.3 Lega 7020

Anche per la lega 7020 è stato usato l'attacco di Graff e Sergent costituito da: 84ml di H₂O; 15,5 ml HNO₃; 0,5 ml HF; 3g CrO₃. Il risultato che si ottiene è il seguente:

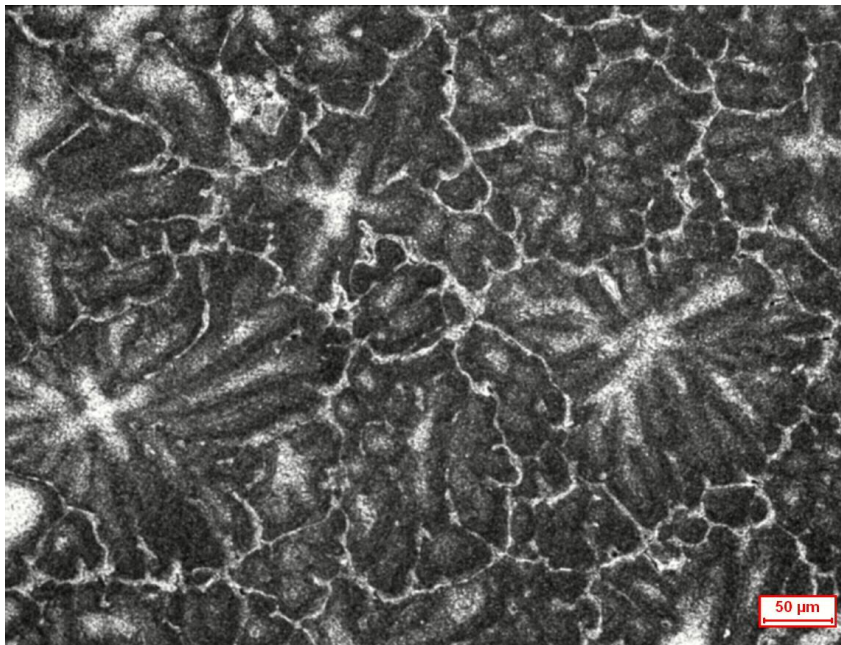


Figura 6.5 Foto lega 7020 a 200 ingrandimenti

Dall'immagine sopra riportata si evidenzia chiaramente la presenza di dendriti all'interno della struttura. Questa loro presenza è spiegabile con il fatto che il provino è stato ricavato da uno scarto di laminazione. Poiché quella parte del pezzo da fusione non è stata laminata ecco spiegata la presenza delle dendriti. Si può osservare anche la precipitazione a bordo grano di intermetallici di varia natura. L'analisi al SIMS potrà dare risultati significativi anche in questo caso.

6.4 Acciaio SAF2507

L'acciaio SAF 2507 è stato aggredito con un attacco elettrolitico utilizzando una soluzione 100ml H₂O e 30ml NaOH a 20°C, 6V per circa 10 secondi. Le foto ottenute sono di seguito riportate:



Figura 6.6 Foto acciaio SAF2507 a 500 ingrandimenti



Figura 6.7 Foto acciaio SAF2507 a 1000 ingrandimenti

E' possibile osservare dalle foto sopra riportate la presenza delle due fasi austenite e ferrite caratteristiche degli acciai duplex. In particolare la fase che si presenta di colore bianco è l'austenite, quella grigia è la ferrite. In questo caso possiamo notare che la ferrite costituisce la matrice nella quale è uniformemente dispersa l'austenite. Anche in questo caso l'analisi al SIMS sarà possibile in quanto, regolando opportunamente lo spot, si potranno considerare ferrite e austenite insieme.

6.5 Acciaio SAF2205

Anche l'acciaio SAF 2205 è stato aggredito con un attacco elettrolitico utilizzando una soluzione 100ml H₂O e 30ml NaOH a 20°C, 6V per circa 10 secondi.

Le foto ottenute sono di seguito riportate:

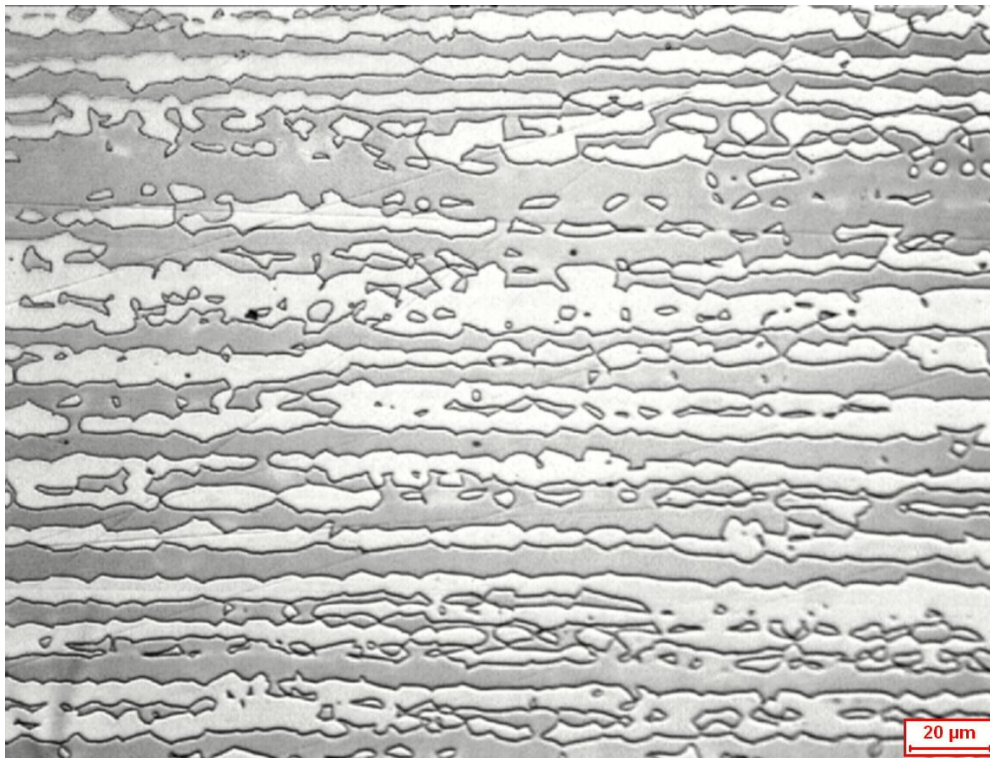


Figura 6.8 Foto acciaio SAF2205 a 500 ingrandimenti

Anche in questo acciaio è possibile distinguere chiaramente la tipica struttura degli acciai duplex con la presenza delle due fasi: austenite di colore bianco e ferrite di colore grigio. Anche se i grani di austenite sono più allungati rispetto al caso precedente, è possibile anche qui vedere come la ferrite costituisca la matrice e l'austenite sia uniformemente dispersa al suo interno. I grani più allungati sono dovuti al fatto che il campione proviene da una barretta.

Anche qui vale il discorso precedente per quello che riguarda le analisi al SIMS. Questo si può vedere chiaramente anche nell'immagine a ingrandimento maggiore:

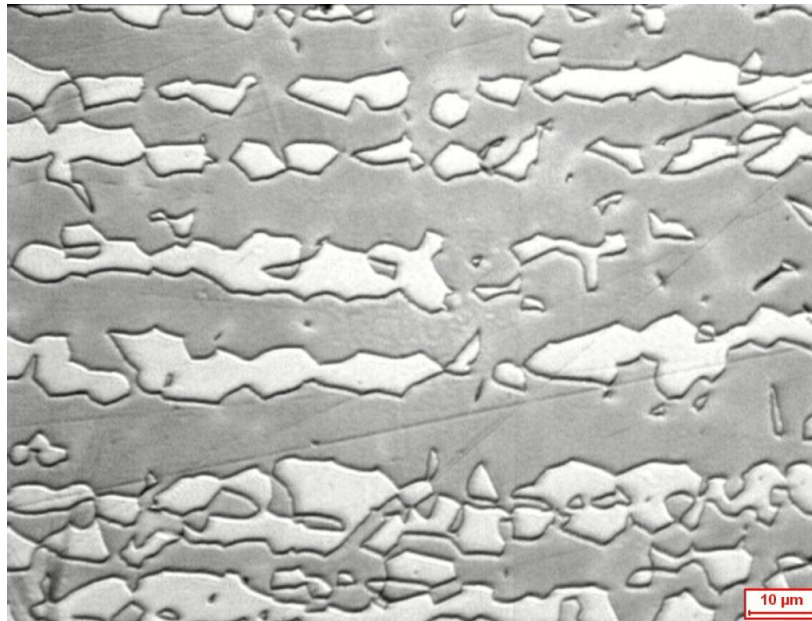


Figura 6.9 Foto acciaio SAF2205 a 1000 ingrandimenti

6.6 Acciaio AISI420

L'acciaio AISI420, un acciaio inossidabile martensitico è stato aggredito prima dell'osservazione con l'attacco Beraha costituito da: 1000ml H₂O, 200ml HCl, 24g di bi-fluoruro di ammonio e 200mg di metabisolfito di potassio. Le foto ottenute sono di seguito riportate:



Figura 6.10 Foto acciaio AISI420 a 500 ingrandimenti



Figura 6.11 Foto acciaio AISI420 a 1000 ingrandimenti

Come detto l'AISI420 è un acciaio inossidabile martensitico; infatti le foto riportate evidenziano la presenza della struttura della martensite temprata. Le macchie scure che si vedono sono invece solfuri. La loro presenza in grandi quantità denota la scarsa qualità di quest'acciaio che risulta essere molto "sporco". Questo spiega, almeno in parte, il comportamento anomalo di questo acciaio nelle prove di corrosione.

In conclusione grazie all'analisi al microscopio ottico possiamo definire il diametro della zona circolare che il SIMS andrà ad analizzare: con un diametro di 60 μm non ci sono problemi e l'analisi coinvolge più grani della struttura.

CAPITOLO 7: RISULTATI DELL'OSSERVAZIONE AL SEM

I campioni, prima di essere osservati al SEM, sono stati lucidati a specchio con una lappatrice seguendo una procedura analoga a quella descritta per i campioni al microscopio ottico: prima sono state utilizzate carte abrasive fino ad una granulometria 4000 e poi panni con pasta diamantata da 6 e 1 μm .

Successivamente su di una piccola parte del campione è stato eseguito il trattamento al plasma, in modo da poter osservare sullo stesso campione le eventuali differenze tra la zona trattata e quella non trattata. Sull'alluminio e le sue leghe è stato eseguito il trattamento che è risultato migliore per incrementare la resistenza a corrosione, cioè il trattamento con plasma fermo in alcuni punti del campione per un minuto e con la punta del plasma tenuta ad una distanza di 2 cm dal campione. Per gli acciai inossidabili si è invece eseguito il trattamento con plasma in movimento a velocità due e con la punta del plasma a 3cm dal campione.

Con la microsonda EDAX sono state anche eseguite le analisi di composizione sugli intermetallici presenti nelle varie leghe; i diagrammi a picchi risultanti non verranno di seguito riportati ma la natura dei precipitati presenti è stata comunque analizzata.

E' possibile anche anticipare fin da subito che in nessun caso si sono riscontrate differenze nella struttura tra la zona trattata e quella non trattata. La cosa non sorprende più di tanto; infatti lo strato di ossido che si forma grazie al trattamento al plasma è estremamente sottile ed è quindi normale non riuscire a notare, con un'immagine al SEM, differenze con la zona che non ha subito il trattamento. Il SEM, infatti, per quello che riguarda le differenze di composizione, riesce ad individuare strati fino ad 1 μm , per spessori più sottili non fornisce informazioni. Come vedremo nei risultati delle analisi al SIMS (vedi capitolo 8) gli spessori in gioco nel nostro caso sono al massimo intorno ai 15-20nm , molto lontani quindi dalla sensibilità del SEM.

Non riportiamo di seguito immagini per quello che riguarda l'alluminio commercialmente puro in quanto in tali immagini non era presente alcuna informazione: non si osservano, come detto, differenze causate dal trattamento al plasma e non erano presenti nemmeno precipitati che rendessero rilevante riportare l'immagine.

Le foto riportate sono state eseguite utilizzando elettroni retrodiffusi che danno quindi informazioni sulla composizione chimica. Sono state anche eseguite foto con elettroni secondari per evidenziare eventuali differenze morfologiche tra la zona trattata e quella non trattata ma nemmeno in questo caso si sono riscontrate sostanziali differenze.

7.1 Lega 2024

Le foto ottenute con elettroni backscattered della zona trattata e di quella non trattata sono riportate in figura 7.1.

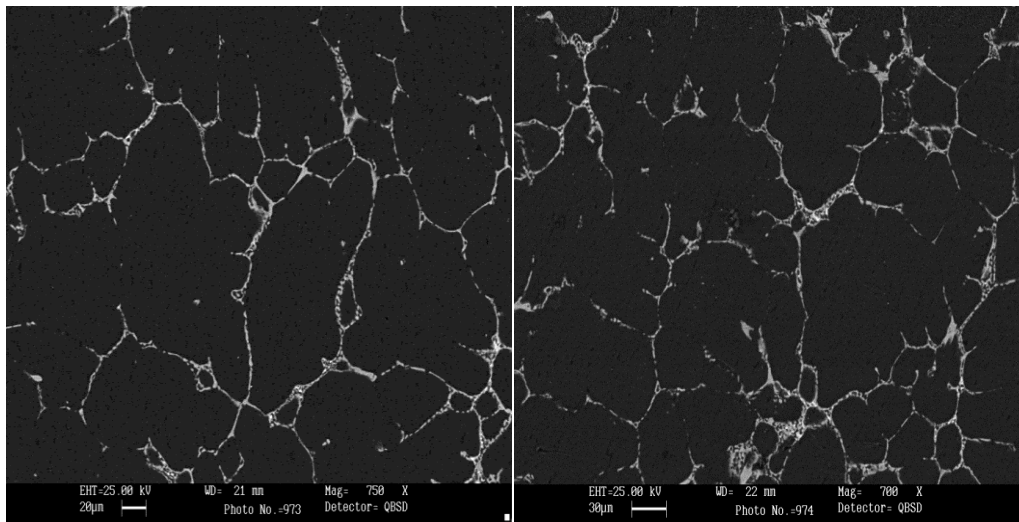


Figura 7.1 Foto con elettroni backscattered della lega 2024, quella di sinistra è dell'area non trattata con plasma mentre quella di destra è dell'area trattata

Come anticipato, non si osserva alcuna differenza in termini strutturali tra la zona trattata e quella non trattata. In entrambi i casi notiamo la presenza di precipitati a bordo grano. Essendo di colore chiaro, questi precipitati sono costituiti da metalli più pesanti rispetto alla matrice alluminica. Le analisi all'EDAX hanno evidenziato come questi siano costituiti principalmente da rame, che del resto è il principale elemento alligante della lega 2024. Nelle foto vengono evidenziati i bordi e quindi la dimensione dei grani. C'è quindi un'ulteriore conferma (dopo l'analisi al microscopio ottico) che con grani di questa dimensione è possibile realizzare le indagini al SIMS.

Le foto ottenute invece con elettroni secondari della zona trattata e di quella non trattata sono riportate in figura 7.2.

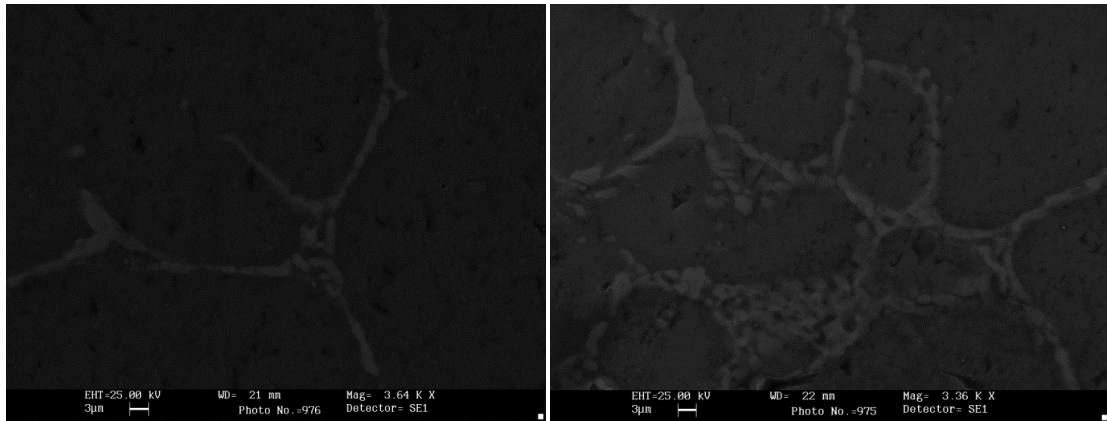


Figura 7.2 Foto con elettroni secondari della lega 2024, quella di sinistra è dell'area non trattata con plasma mentre quella di destra è dell'area trattata

Notiamo come nemmeno con elettroni secondari, e quindi evidenziando la morfologia del campione, si riscontrino sostanziali differenze tra la zona trattata e quella non trattata con il plasma atmosferico.

7.2 Lega 6061

Le foto ottenute con elettroni backscattered di tale lega sono di seguito riportate:

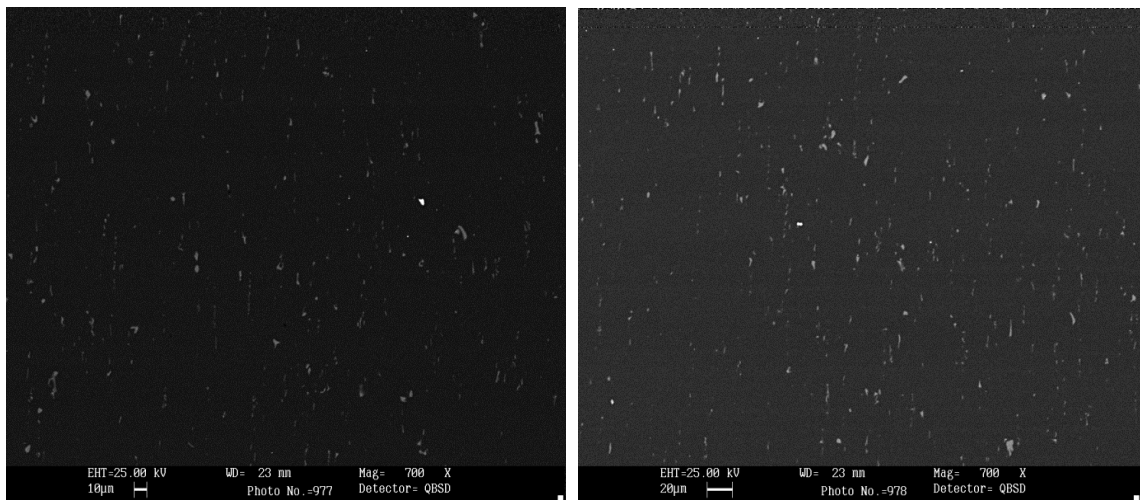


Figura 7.3 Foto con elettroni retrodiffusi della lega 6061, quella di sinistra è dell'area non trattata con plasma mentre quella di destra è dell'area trattata

Anche in questo caso non si osserva nessuna differenza in termini strutturali tra la zona trattata e quella non trattata. Notiamo la presenza di precipitati chiari costituiti da elementi più pesanti dell'alluminio. L'analisi EDAX ha evidenziato come questi ultimi siano costituiti principalmente da Fe e Si. Si nota come il campione provenisse da una barretta laminata, poiché le particelle sono tutte disposte lungo la direzione di laminazione. Non riportiamo le foto con elettroni secondari perché non si evidenziano, nemmeno in questo caso, differenze.

7.3 Lega 7020

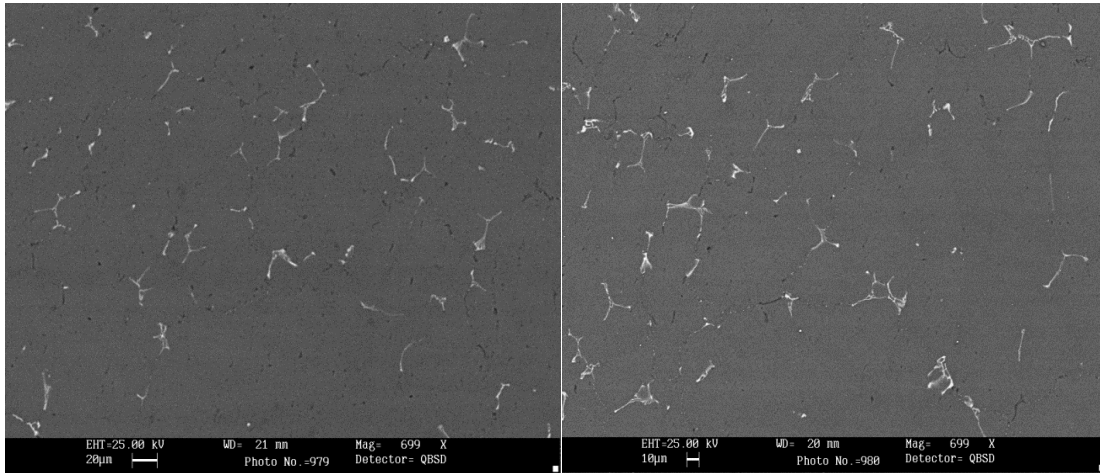


Figura 7.4 Foto con elettroni retrodiffusi della lega 7020, quella di sinistra è dell'area non trattata con plasma mentre quella di destra è dell'area trattata

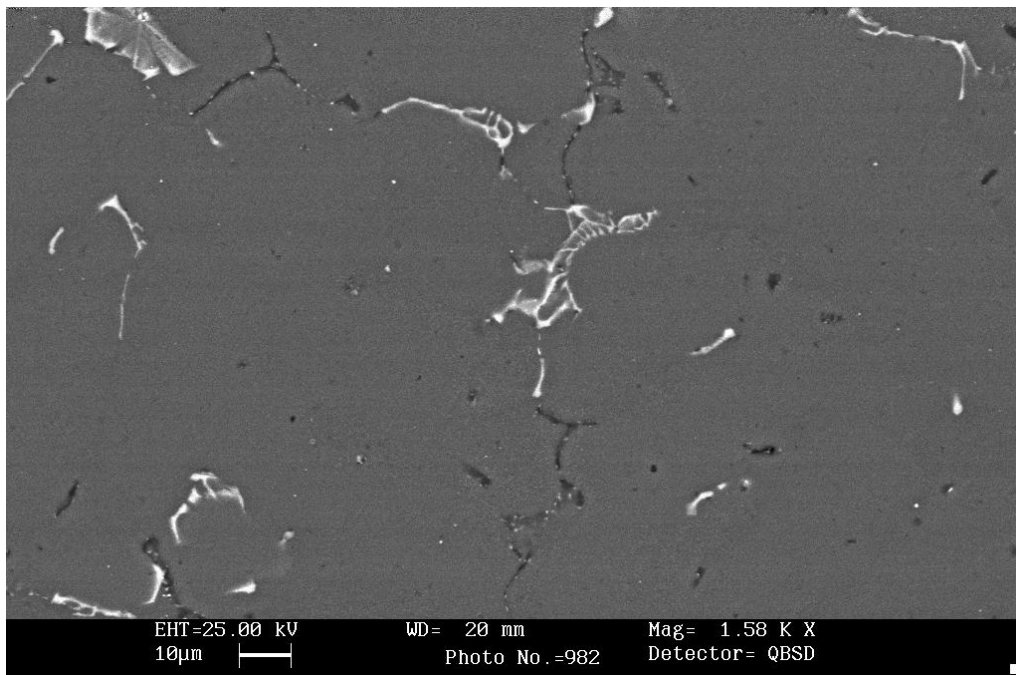


Figura 7.5 Foto con elettroni retrodiffusi della zona trattata della lega 7020, ad alti ingrandimenti

Anche per questa lega non si nota alcuna differenza strutturale tra la zona trattata e quella non trattata. Si può osservare la presenza a bordo grano di intermetallici più pesanti dell'alluminio (quelli chiari); l'analisi EDAX ha evidenziato come essi contengano Fe, Mn, Zn e Si. Sono presenti in tutte le foto ma sono meglio visibili in quella ad alti ingrandimenti anche ulteriori precipitati di colore però scuro ad indicare come questi siano costituiti da elementi più leggeri della matrice: l'analisi ha evidenziato come questi siano costituiti soprattutto da magnesio.

7.4 Acciaio SAF2205

Le foto ottenute con elettroni backscattered della zona trattata e di quella non trattata sono di seguito riportate:

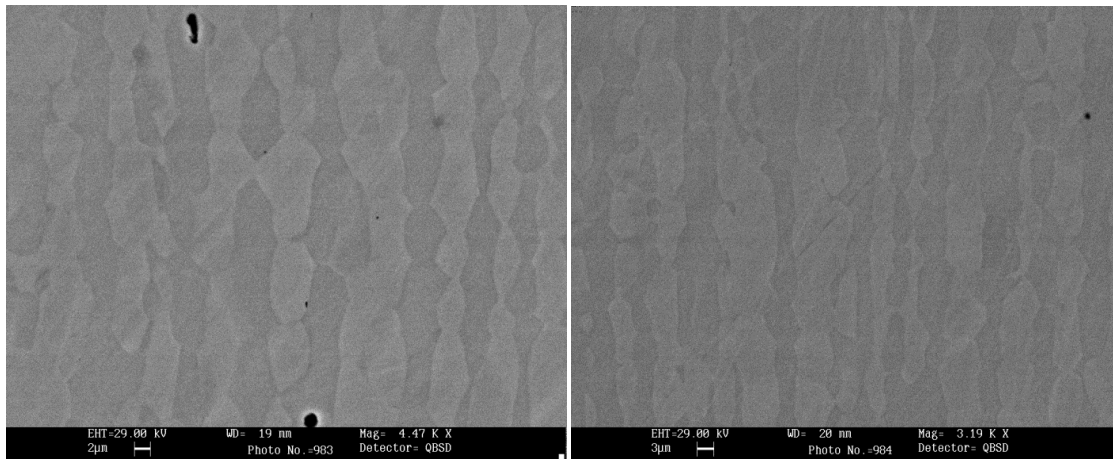


Figura 7.6 Foto con elettroni retrodiffusi dell'acciaio duplex 2205, quella di sinistra è dell'area non trattata con plasma mentre quella di destra è dell'area trattata

Anche per questo acciaio, così come era stato per le leghe di alluminio, non osserviamo alcuna differenza tra la zona trattata e quella non trattata, cosa che, come già abbiamo sottolineato, è da spiegare con lo spessore estremamente ridotto che caratterizza lo strato di ossido che si viene a formare. Dal punto di vista strutturale vediamo, così come nelle foto al microscopio ottico, la tipica struttura bifasica degli acciai duplex con la ferrite più scura e l'austenite più chiara con la ferrite a fare da matrice. Possiamo osservare come le dimensioni delle due fasi consentano l'analisi al SIMS.

7.5 Acciaio SAF2507

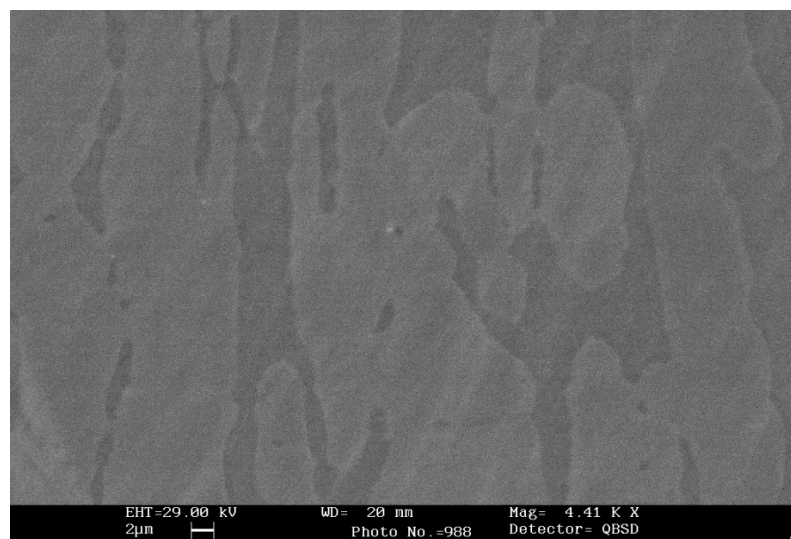


Figura 7.7 Foto con elettroni retrodiffusi della zona non trattata dell'acciaio duplex 2507

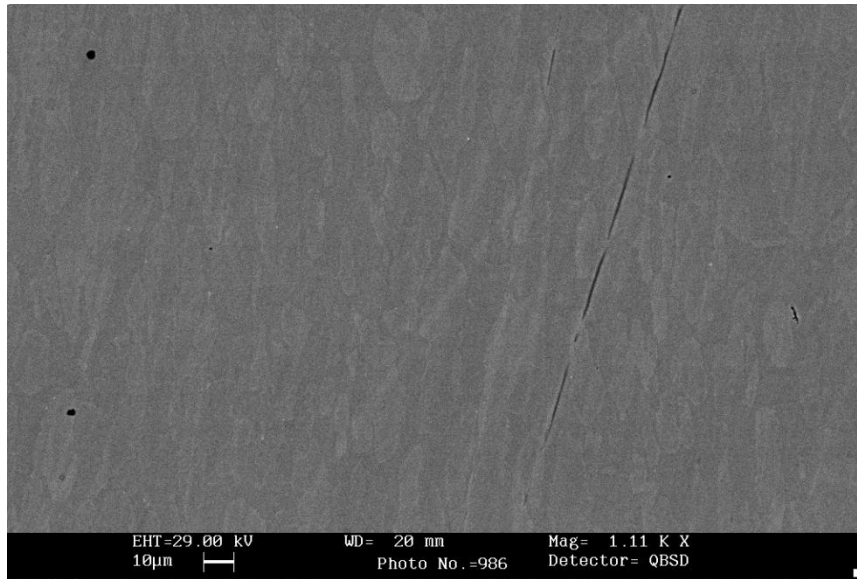


Figura 7.8 Foto con elettroni retrodiffusi della zona trattata dell'acciaio duplex 2507

Non si osservano neanche per l'acciaio 2507 differenze significative tra la zona trattata e quella non trattata. Trattandosi ancora di un acciaio duplex giustamente individuiamo anche in questo caso la struttura bifasica costituita da austenite chiara all'interno della matrice ferritica scura. Le dimensioni delle fasi consentono di far sì che l'area analizzata col SIMS le consideri entrambe.

7.6 Acciaio AISI420

Le foto ottenute con elettroni backscattered della zona trattata e di quella non trattata sono di seguito riportate:

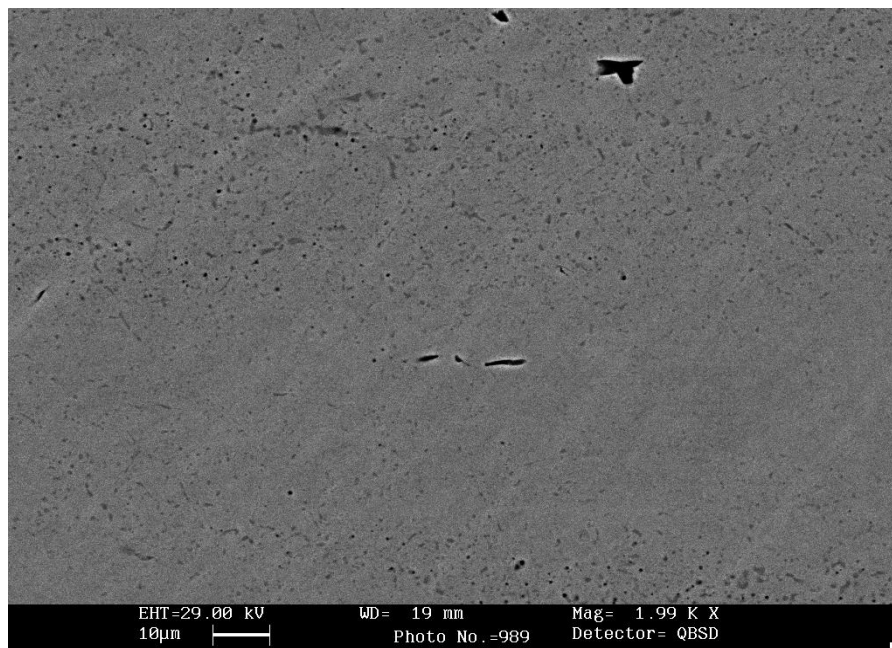


Figura 7.9 Foto con elettroni retrodiffusi dell'area non trattata dell'acciaio AISI420

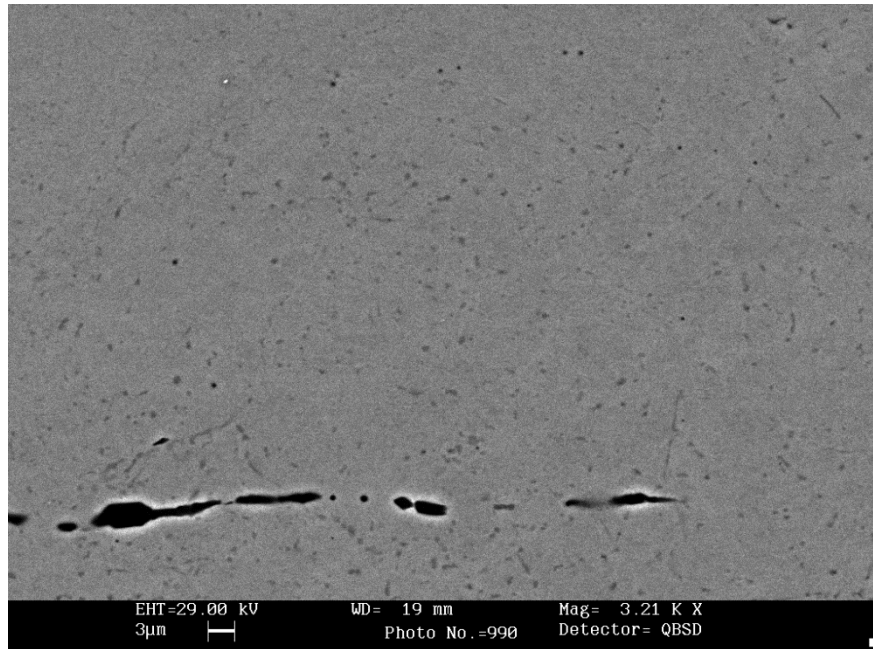


Figura 7.10 Foto con elettroni retrodiffusi dell'area trattata dell'acciaio AISI420

Anche in quest'ultimo acciaio non si riscontrano differenze tra l'area trattata e quella non trattata. Per quello che riguarda la struttura si osserva la presenza di particelle scure, quindi più leggere rispetto alla matrice di ferro. L'analisi EDAX ha evidenziato come queste siano costituite soprattutto da solfuri (in particolare di manganese) e silicati, con prevalenza di solfuri. La presenza di particelle di questo tipo denota la scarsa qualità dell'acciaio che è molto "sporco" e questo in parte spiega il comportamento anomalo del materiale nelle prove di corrosione.

CAPITOLO 8: RISULTATI DELLE ANALISI AL SIMS

Il film di ossido passivante risulta essere, sia nel caso dell'alluminio che nel caso dell'acciaio, molto sottile. Questo impedisce una sua analisi in termini di composizione con l'utilizzo del SEM. Proprio per questo motivo è stata utilizzata la tecnica SIMS che è tra le poche in grado di analizzare, in termini di spessore e di composizione, strati anche molto sottili di materiale (è possibile con particolari condizioni operative arrivare ad una sensibilità pari ad un monolayer atomico).

Nel nostro caso l'obiettivo è confrontare sia dal punto di vista della composizione che dal punto di vista dello spessore le caratteristiche dello strato di ossido nativo con quello che si ottiene dopo un trattamento con plasma atmosferico.

Le analisi al SIMS sono state eseguite sull'alluminio commercialmente puro, sulla lega 2024 e sull'acciaio duplex SAF2507 in modo da considerare un campione per ogni classe di materiale utilizzato in questo lavoro di tesi (una lega di alluminio, un acciaio inox e l'alluminio puro).

Per ogni tipologia di materiale sono stati analizzati due campioni: uno semplicemente lucidato e non trattato e uno invece trattato con plasma atmosferico.

La scelta del tipo di trattamento da realizzare è stata fatta sulla base delle prove di misura della resistenza a corrosione (vedi capitolo 9 e capitolo 10), decidendo quindi di effettuare il trattamento che aveva dato i migliori risultati in termini di incremento della resistenza a corrosione. In particolare l'alluminio e la lega 2024 sono stati trattati con la pistola del plasma tenuta ferma in alcuni punti del campione per un minuto mentre l'acciaio SAF2507 è stato trattato con il plasma in movimento a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s).

I campioni per questa analisi (che devono essere di piccole dimensioni, intorno a 0,7x0,4 cm) sono stati preliminarmente lucidati a specchio, prima con una serie di carte abrasive di varia granulometria (in successione 120,220,500,800,1200,4000) , poi con dei panni con pasta diamantata da 6 , 3 e 1 μ m e infine con un panno con silice colloidale (0,2 μ m). Inoltre ad ogni passaggio da una carta all'altra o da un panno all'altro i campioni sono stati puliti per mezzo di un sonicatore in modo da assicurarsi l'assenza di particelle estranee che potessero

rigarli durante la fase di lucidatura successiva. Si è presa questa precauzione poiché la perfetta lucidatura in questo tipo di analisi risulta essere di fondamentale importanza.

Il SIMS infatti dà come output in automatico un diagramma che riporta i conteggi per secondo contro il tempo di scavo. Risulta però molto utile per la nostra analisi convertire il tempo di scavo in spessore scavato.

Per poterlo fare è necessario calcolare la reale profondità del cratere che il fascio primario di ioni produce, in modo tale da determinare la velocità di scavo media e consentire così la costruzione del diagramma conteggi per secondo vs profondità (facendo l'assunzione di velocità di sputtering costante). Tale diagramma è proprio quello che a noi interessa, poiché si tratta di un profilo di concentrazione delle varie specie lungo lo spessore. Il calcolo della profondità del cratere è stato eseguito con un profilometro TENCOR P10. Tuttavia, per poterne misurare la profondità, bisogna innanzi tutto individuare il cratere sulla superficie del metallo. Per poterlo riconoscere con certezza è indispensabile che la superficie sia perfettamente lucidata, in modo da non confonderlo con delle rugosità. Da qui l'importanza di un'adeguata preparazione dei campioni.

Consideriamo quindi ora i risultati che si ottengono per l'alluminio, la lega 2024 e l'acciaio.

8.1 L'alluminio [20], [21], [22]

Il film di ossido passivante nell'alluminio e nelle sue leghe è, come già accennato in precedenza, costituito da due strati ben distinti: uno più esterno con spessori tra i 2 e i 4 nm, poroso e non protettivo, e uno più interno, più spesso, che svolge la funzione di schermo. La situazione può essere così schematizzata:

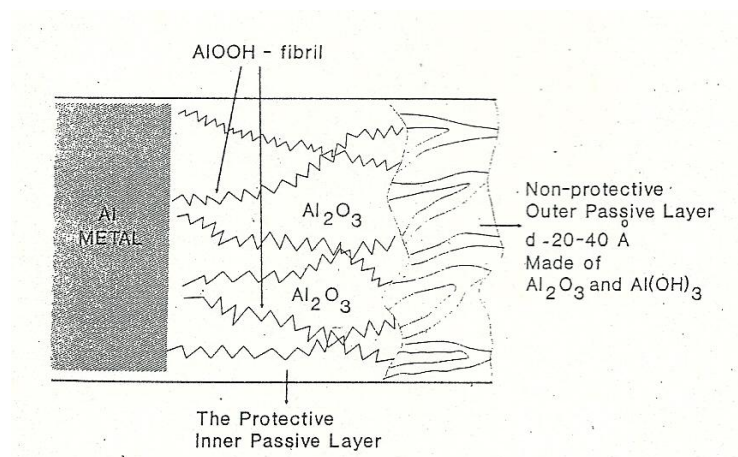


Figura 8.1 Schema dello strato di ossido passivante per l'alluminio e le sue leghe

Lo spessore complessivo del film generalmente risulta essere compreso tra i 5 e i 20 nm. Tuttavia lo spessore cresce nel tempo con l'esposizione all'aria ed è quindi molto difficile quantificarlo a priori. Lo strato più esterno risulta essere poroso (come si può vedere nella figura 8.1) e per questo svolge funzioni protettive estremamente ridotte. Tipicamente, in presenza di umidità può idratarsi.

Notiamo inoltre la presenza, oltre che naturalmente dell'ossido di alluminio Al_2O_3 , anche di altre specie ossidate: $Al(OH)_3$ nello strato più esterno e $AlOOH$ in forma di fibrille (catene, analoghe a quelle polimeriche) nello strato più interno. Le catene di $AlOOH$ che si formano nello strato più interno si possono estendere anche in profondità. Si ritiene che siano proprio queste catene a conferire capacità protettive allo strato interno di ossido: esse vanno infatti ad intrecciarsi e questo riduce la distanza tra gli atomi nella struttura dell'alluminio (rende più "stretta" la struttura) rendendo difficile la diffusione attraverso questa. Si crea in questo modo uno strato molto compatto di ossido che, impedendo il contatto anche solo diffusivo con l'ambiente esterno, protegge il metallo dalla corrosione.

Chiaramente questo strato può però venire modificato con dei trattamenti superficiali come ad esempio quello con plasma atmosferico.

Riportiamo qui di seguito i risultati dell'analisi al SIMS per il campione trattato e per quello non trattato:

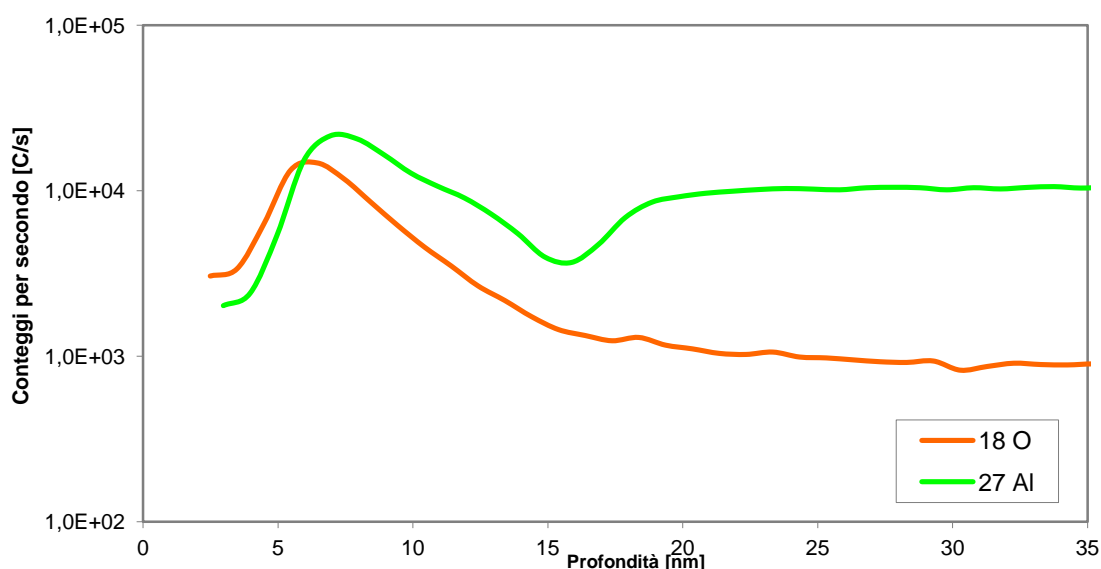


Figura 8.2 Profilo SIMS dell'alluminio puro non trattato

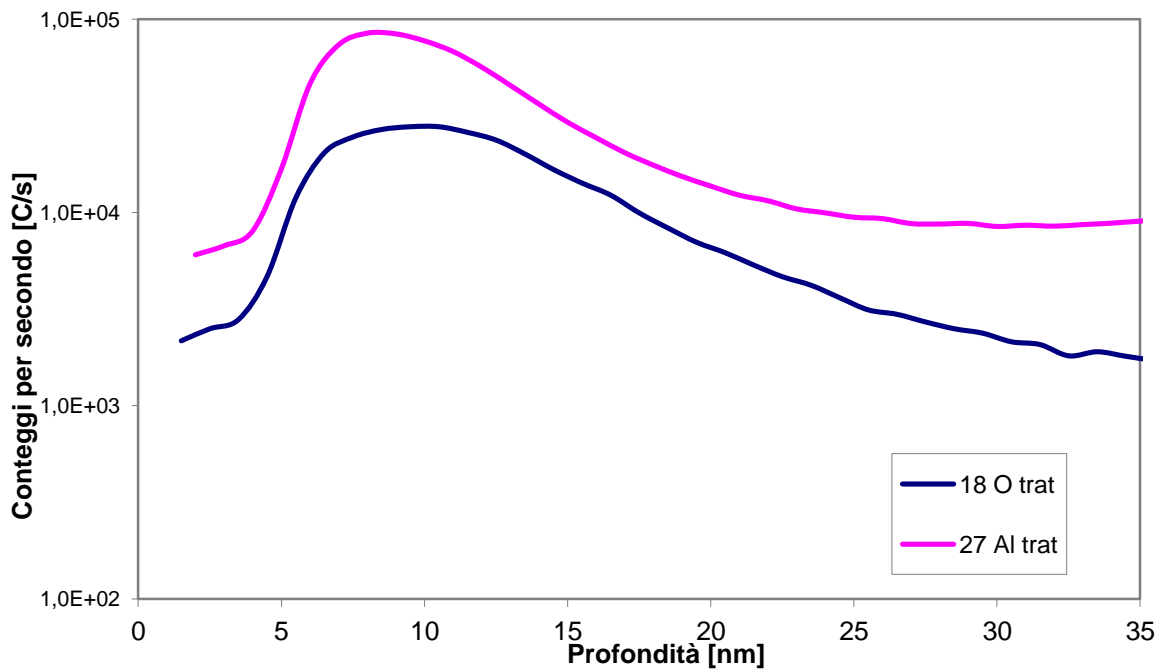


Figura 8.3 Profilo SIMS dell'alluminio puro trattato con plasma atmosferico

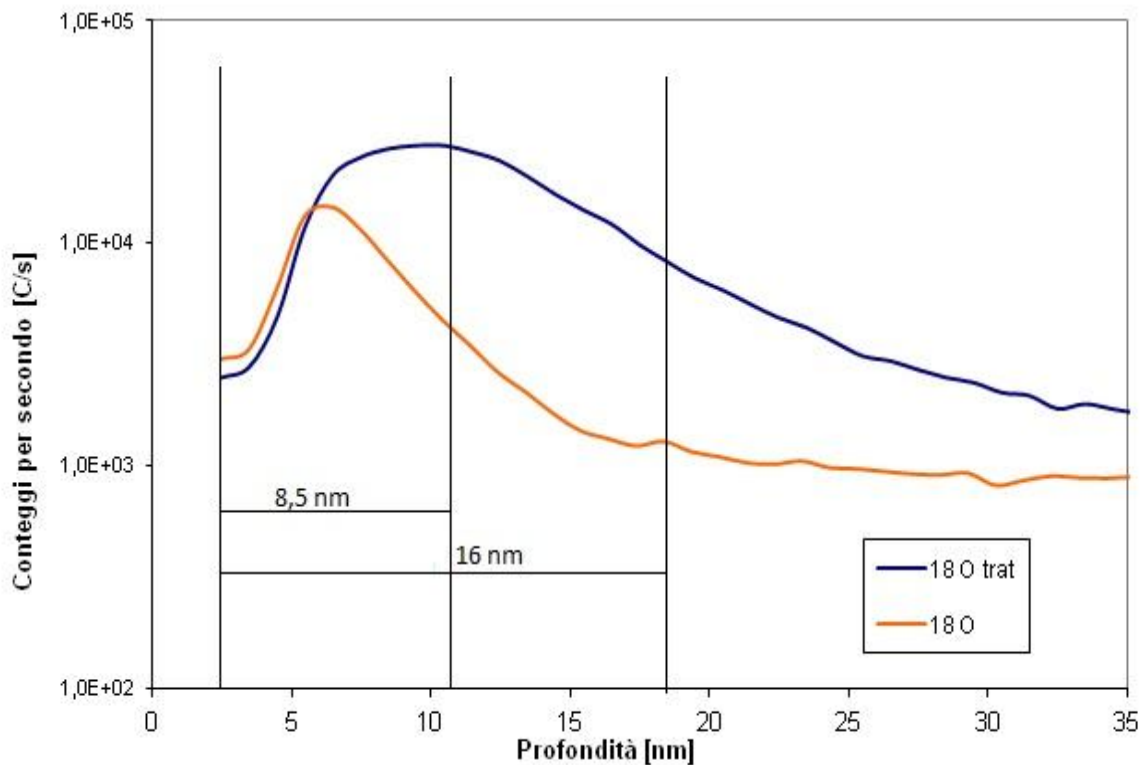


Figura 8.4 Confronto tra i profili dell'ossigeno del campione trattato e non trattato con plasma

Sono stati valutati gli ioni negativi emessi dalle masse 18 (ossigeno) e 27 (alluminio); non sono presenti altri elementi per cui è sufficiente limitarsi a questi.

Dai grafici sopra riportati si può vedere innanzi tutto come il trattamento al plasma porti ad incrementare lo spessore dello strato di ossido. Questo è ben comprensibile osservando il diagramma in cui sono riportati i profili dell'ossigeno nel caso del campione non trattato e di quello trattato con plasma (fig. 8.4). Lo spessore in cui viene rilevata una grande quantità di ossigeno, individuato dal picco nella curva per il 18 O, rappresenta infatti lo strato di ossido presente in superficie. In particolare si può poi considerare come profondità dell'interfaccia ossido-metallo quella individuata dalla ascissa posta alla metà del ramo discendente della campana dell'ossigeno. Ecco che quindi si può andare a calcolare graficamente lo spessore dello strato di ossido come illustrato nel diagramma di figura 8.4. Possiamo quindi osservare come il trattamento con plasma atmosferico porti a raddoppiare le dimensioni dello strato di ossido passivante, passando da 8,5nm a 16nm. In letteratura inoltre si trova riportato come in strati ossidati più spessi la struttura dell'alluminio sia più "stretta" e quindi lo strato di ossido sia più compatto e protettivo.

Possiamo quindi dire, dall'analisi dei profili SIMS, che l'effetto del trattamento con plasma atmosferico sull'alluminio commercialmente puro è quello di rendere più spesso lo strato di ossido passivante. Questo permette di spiegare i risultati delle prove di corrosione (curve di polarizzazione e misure di impedenza riportati nei capitoli 9 e 10) nelle quali il campione trattato si dimostra più resistente del non trattato; infatti uno strato di ossido più spesso conferirà anche una maggiore protezione.

8.2 Lega 2024 [20], [21], [22]

Lo spessore e la morfologia dello strato di ossido nelle leghe di alluminio risulta essere analogo a quello che si ottiene nel caso dell'alluminio puro con la differenza che possono essere presenti in superficie anche particelle degli elementi alliganti. Di conseguenza anche per la lega 2024 sarà presente un doppio strato di ossido, uno più esterno poroso e non protettivo e uno più interno compatto e resistente alla corrosione. Potranno essere presenti anche particelle di rame, essendo questo l'elemento alligante principale della lega.

I profili SIMS ottenuti per questa lega sono di seguito riportati.

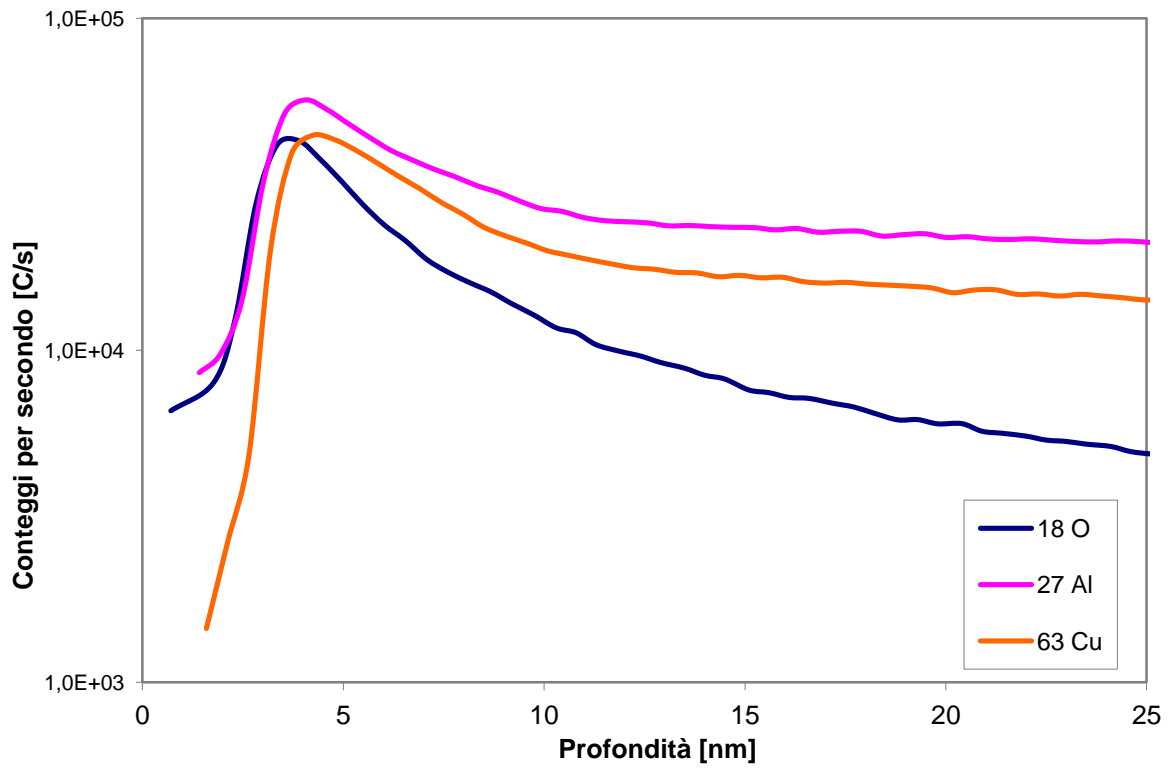


Figura 8.5 Profilo SIMS della lega 2024 non trattata

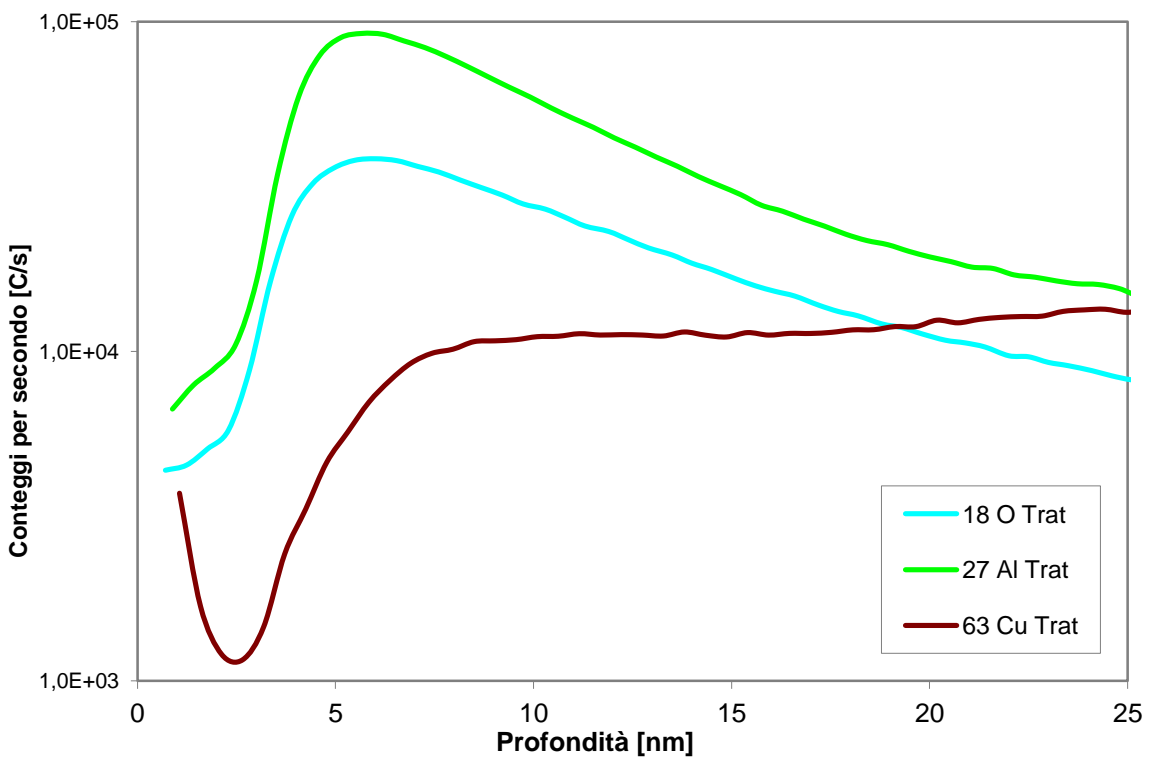


Figura 8.6 Profilo SIMS della lega 2024 trattata

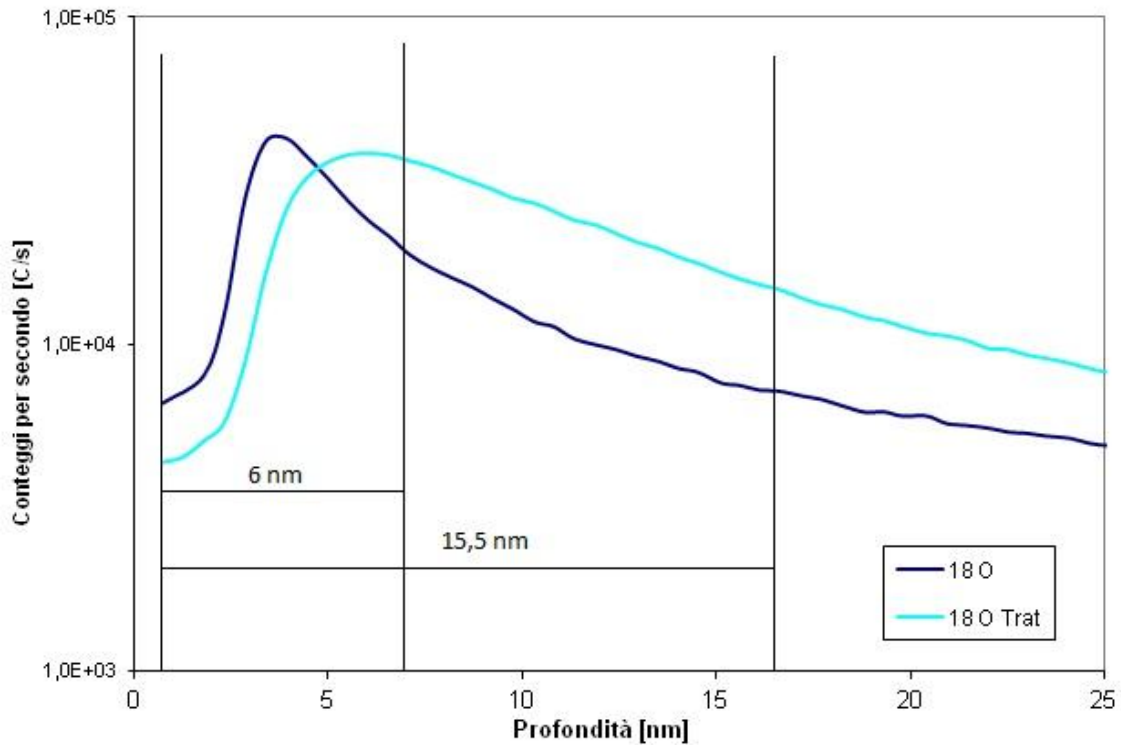


Figura 8.7 Confronto tra i profili dell'ossigeno della lega 2024 trattata e non trattata con plasma

Sono stati valutati gli ioni negativi emessi dalle masse 18 (ossigeno), 27 (alluminio) e 63 (rame); rispetto al caso precedente consideriamo anche la presenza di rame, poiché questo è l'elemento alligante principale per la lega 2024.

Come è possibile osservare dall'ultimo diagramma (fig. 8.7), quello che riporta il confronto tra i profili SIMS dell'ossigeno nel campione trattato e in quello non trattato, il trattamento con plasma atmosferico porta, anche in questo caso, ad un notevole incremento nello spessore dello strato di ossido passivante. Calcolando gli spessori con il metodo precedente otteniamo, infatti, che lo strato di ossido passa da 6nm a 15,5nm. Notiamo come le dimensioni del film siano, sia per il campione tale quale che per quello trattato, molto simili al caso dell'alluminio commercialmente puro, evidenziando quindi una grande somiglianza nel comportamento dei due materiali, come del resto era prevedibile. Anche in questo caso lo strato di ossido sarà anche più compatto dando un maggiore effetto protettivo.

E' interessante osservare il particolare comportamento del rame: confrontando infatti le curve del rame della figura 8.5 e della figura 8.6 possiamo osservare come questo elemento, a seguito del trattamento con plasma atmosferico, tenda a non andare in superficie bensì a rimanere dov'è, venendo ricoperto dallo strato di ossido di alluminio. Esso cioè tende a non

formare ossido ma a rimanere dov'è senza andare in superficie. Anche questo era prevedibile: il rame infatti è un metallo abbastanza nobile che quindi presenta una tendenza all'ossidazione molto limitata, soprattutto se confrontata con quella dell'alluminio.

Comunque possiamo dire che l'aumento dello spessore e della compattezza dello strato di ossido, osservabile dai profili SIMS, giustifica e spiega l'incremento di resistenza alla corrosione che era osservabile nei risultati delle prove di corrosione.

8.3 Acciaio SAF2507 [23], [24]

Lo strato di ossido passivante che si viene a formare sugli acciai inossidabili è in realtà un doppio strato di film passivo. E' infatti possibile individuare uno strato più interno composto essenzialmente da ossido di cromo Cr_2O_3 e idrossido di cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e uno strato più esterno contenente ossidi misti di cromo e molibdeno e ricco in ossido di ferro Fe_2O_3 con struttura a spinello. Lo strato più interno, che convenzionalmente si considera costituito dal solo ossido di cromo, risulta essere uno strato compatto e protettivo. Lo strato più esterno, convenzionalmente considerato come costituito da solo Fe_2O_3 , si stacca invece molto facilmente dalla superficie e svolge poche funzioni protettive.

Per quello che riguarda lo spessore, si tratta di uno strato più sottile rispetto a quello che si trova sulle leghe di alluminio; generalmente esso risulta compreso tra i 2 e i 6 nm. Bisogna notare che, negli acciai inossidabili, maggiore è il contenuto di cromo, minore risulta essere lo spessore dello strato passivo. Essendo l'acciaio duplex SAF2507 uno degli acciai inox più ricchi in cromo è lecito aspettarsi che lo strato di ossido nativo su questo acciaio sia particolarmente sottile. Questo è confermato dai risultati sperimentali; come è infatti osservabile in fig.10 (dove è stato eseguito il calcolo grafico dello spessore dell'ossido) lo strato di ossido sul campione non trattato risulta spesso solo 1,5 nm.

Naturalmente anche in questo caso lo strato di ossido nativo può essere modificato con dei trattamenti superficiali come quello con plasma atmosferico.

I profili SIMS ottenuti per l'acciaio SAF2507 sono di seguito riportati.

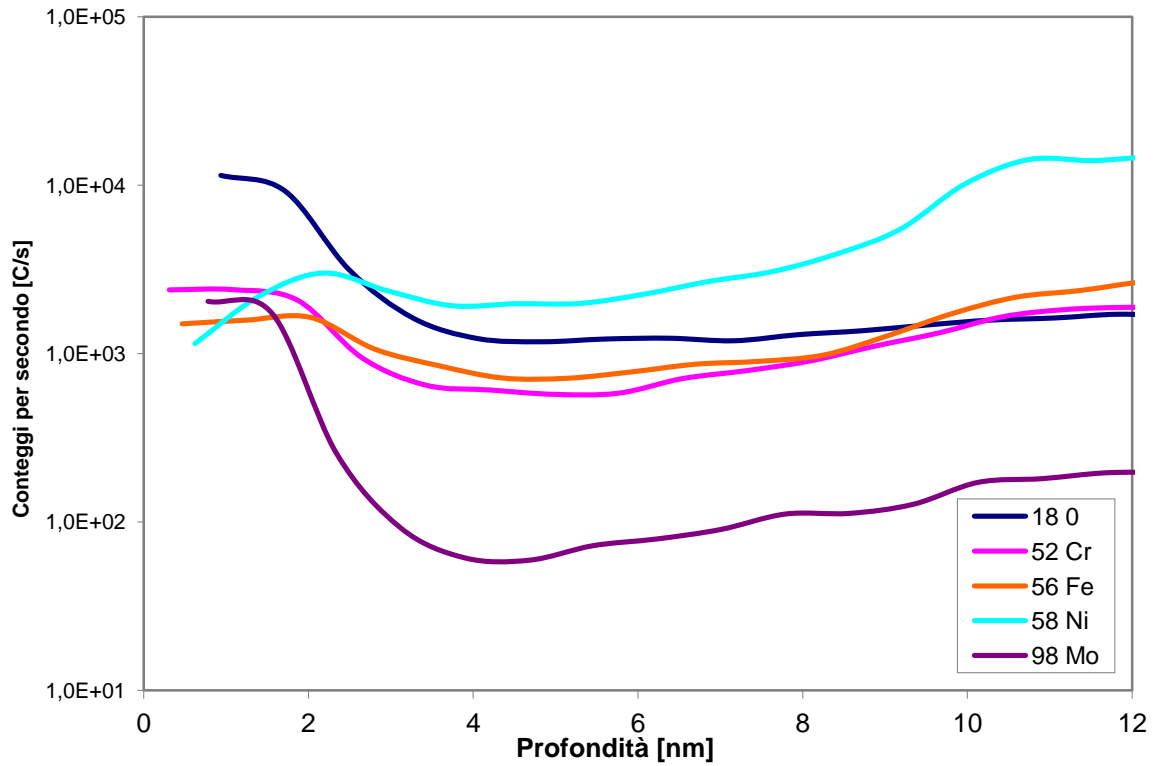


Figura 8.8 Profilo SIMS dell'acciaio 2507 non trattato

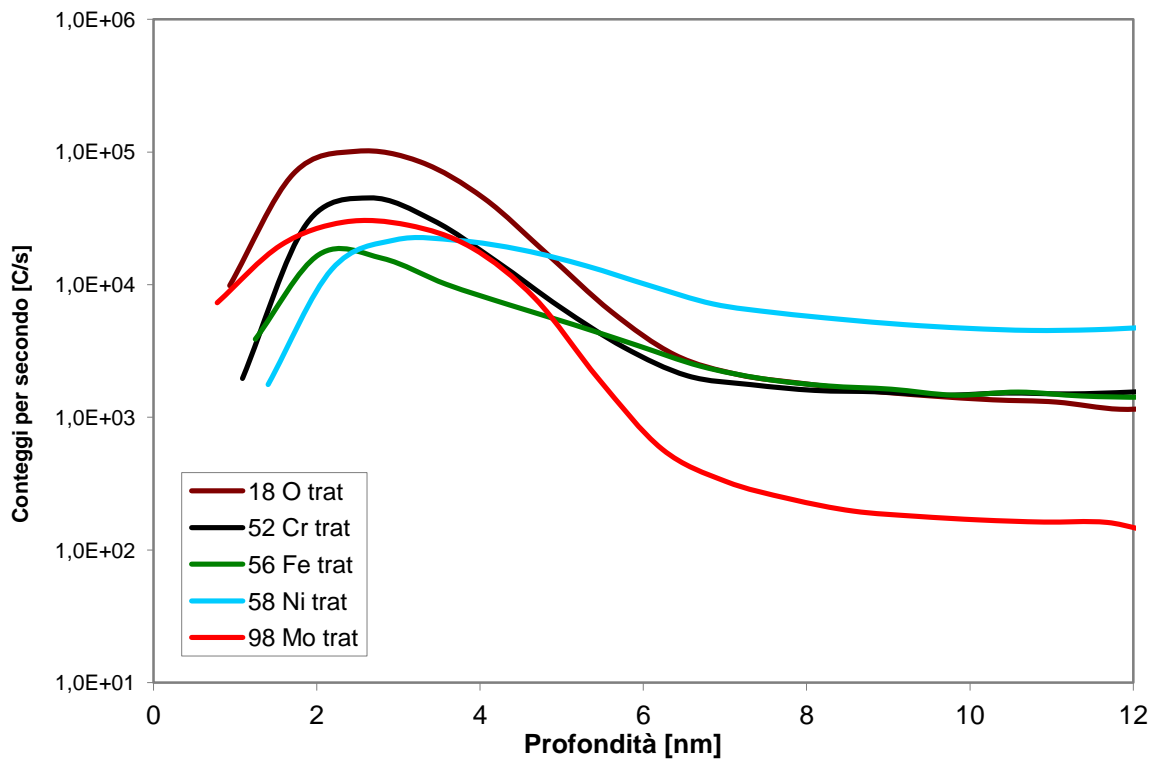


Figura 8.9 Profilo SIMS dell'acciaio 2507 trattato

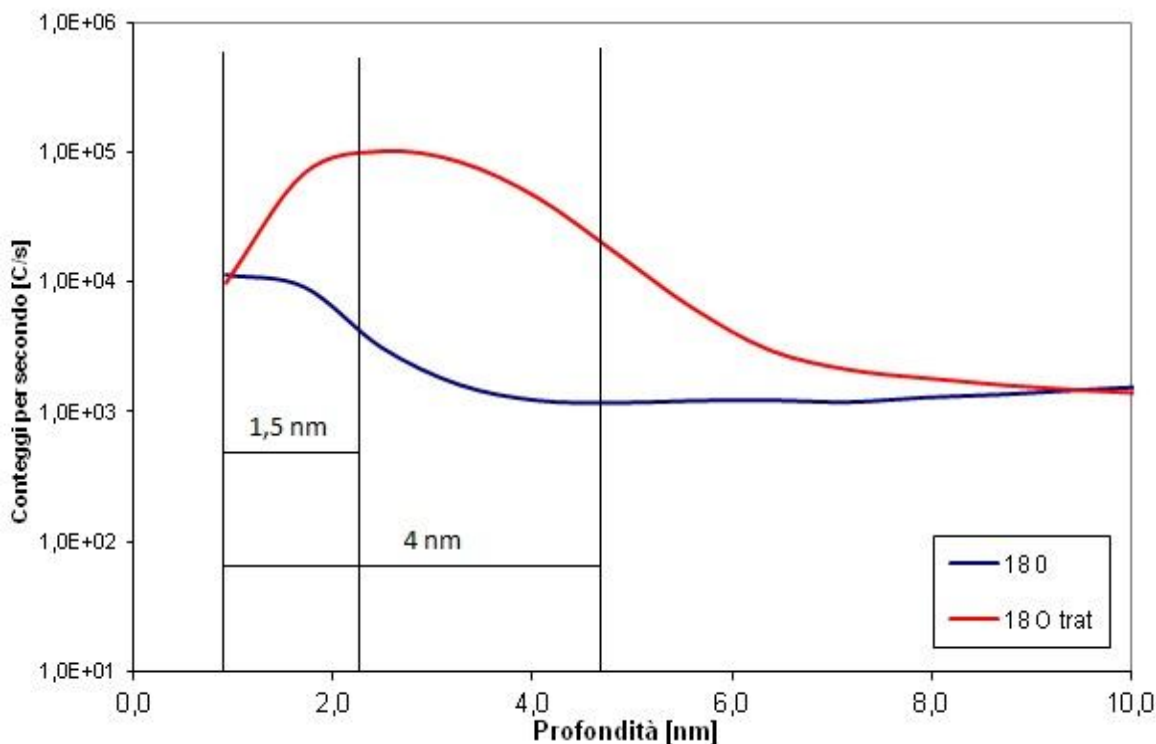


Figura 8.10 Confronto tra i profili dell'ossigeno dell'acciaio SAF2507 trattato e non trattato con plasma

Vengono valutati gli ioni negativi emessi dalle masse 18 (ossigeno), 52 (cromo), 56 (ferro), 58 (nichel) e 98 (molibdeno). L'ossigeno viene chiaramente valutato per verificare la presenza e l'estensione dello strato di ossido, mentre gli altri elementi sono quelli maggiormente contenuti all'interno dell'acciaio e per questo vengono monitorati.

Il diagramma di figura 8.10, che riporta il confronto tra i profili dell'ossigeno nel campione tale quale e in quello trattato, evidenzia anche in questo caso come il trattamento con plasma atmosferico porti ad un incremento nello spessore dello strato di ossido passivante che passa da 1,5 nm a 4 nm (dove gli spessori sono sempre calcolati con il metodo grafico descritto in precedenza). Le dimensioni del film sono molto inferiori a quelle che si riscontrano nelle leghe di alluminio, ma questo è normale trattandosi in questo caso di acciaio. L'aumento nello spessore dello strato di ossido permette anche in questo caso di spiegare la migliore resistenza a corrosione che si evidenzia nelle prove di misura della resistenza a corrosione.

Andando poi a confrontare i profili che riportano tutti gli elementi in lega (figure 8.8 e 8.9), possiamo osservare che lo strato di ossido superficiale è costituito principalmente da Fe, Cr, Mo e Ni. A seguito del trattamento con plasma atmosferico si può osservare che lo strato più esterno è ricco in ferro, la zona intermedia è ricca in cromo e molibdeno mentre il nichel

tende a rimanere all'interfaccia ossido-metallo. Tutto questo in accordo con quanto si trova in letteratura sugli strati ossidati negli acciai inox.

CAPITOLO 9: RISULTATI DELLE PROVE DI POLARIZZAZIONE ANODICA

Le prove sono state condotte usando come riferimento l'elettrodo a calomelano SCE (+0,244 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno) e con una velocità di scansione di 1mV/sec. L'apparecchiatura utilizzata è un potenziostato Amel modello 2049 collegato con un generatore di funzioni Amel modello 568. Il software utilizzato per raccogliere i dati è Softassist.

I provini da utilizzare in questo tipo di analisi sono stati innanzi tutto lucidati con una lappatrice, usando una sequenza di carte abrasive 60,120,220,500,800,1200,4000 e poi lucidati su panni con pasta diamantata da 6 μ m e 1 μ m. I campioni sono stati poi smaltati in modo da esporre all'ambiente corrosivo solamente una parte nota e misurata di superficie (circa 1 cm²). Così facendo, poi è stato più semplice andare a calcolare le densità di corrente da inserire nei diagrammi per le curve di Tafel. Il potenziostato infatti dà come output solo la corrente I che passa tra il working electrode e il contro elettrodo; il dato che però interessa per la costruzione delle curve di Tafel è la densità di corrente: $i = \frac{I}{A}$.

Al termine delle prove si è comunque misurata l'area effettiva coinvolta nel processo corrosivo e si è poi andati a calcolare la densità di corrente esatta in fase di elaborazione dei dati. Dopo la smaltatura e dopo aver realizzato un opportuno collegamento elettrico con un filo di rame, i campioni sono stati inseriti nella cella descritta precedentemente.

9.1 L'alluminio e le sue leghe

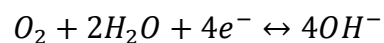
L'alluminio e le sue leghe resistono abbastanza bene alla corrosione in ambienti moderatamente acidi e alcalini o neutri, senza avere bisogno di ricorrere a sistemi di passivazione artificiale, visto che si passivano spontaneamente creando un film protettivo (vedi diagramma di Pourbaix precedente). Tuttavia, anche in ambienti neutri, esso è molto sensibile alla presenza di cloruri che possono dare fenomeni di corrosione localizzata (pitting). Proprio per questo motivo la scelta della soluzione in cui far avvenire le prove è ricaduta su di una soluzione 0,35% in peso di NaCl. In questo modo è stato infatti possibile considerare l'effetto protettivo dello strato di ossido ottenuto col trattamento con plasma atmosferico in condizioni di per sé difficili per l'alluminio, data la presenza di cloruri.

Ricordiamo comunque che l'acqua di mare presenta una concentrazione di NaCl di 3,5% in peso e che quindi la nostra soluzione è molto meno concentrata rispetto all'acqua marina. Si è fatta questa scelta perché altrimenti i campioni si corroderebbero troppo velocemente senza dare sufficienti informazioni.

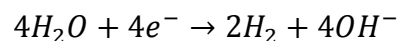
La corrosione dell'alluminio e delle sue leghe in questa tipologia di ambiente può avvenire con meccanismi diversi a seconda del potenziale di corrosione, a sua volta dipendente dal tipo di meccanismo catodico. La corrosione avviene al potenziale al quale la curva del processo catodico interseca quella del processo anodico; questa intersezione può avvenire nel campo di attività, in quello di passività o in quello di trans-passività, come già abbiamo visto.

Secondo la teoria dell'elettrodo misto, la reazione catodica e quella anodica avvengono su tutta la superficie del materiale contemporaneamente, ma questo si può pensare sia vero solo su scala macroscopica, mentre su scala microscopica si hanno aree catodiche e aree anodiche sulle quali i due processi avvengono separatamente. La curva del processo catodico è in realtà la somma delle curve dei vari processi catodici in atto, che possono essere diversi a seconda del potenziale a cui ci troviamo.

In particolare a potenziali più alti abbiamo la riduzione dell'ossigeno:



A potenziali più bassi abbiamo invece la dissociazione dell'acqua (scarica dell'idrogeno) :

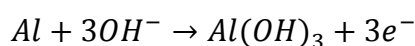


La reazione di riduzione dell'ossigeno ha una E_{rev} che non dipende dal metallo ma solo dal pH, la pendenza della retta di Tafel relativa a questa relazione dipende dal metallo per basse densità di corrente (cioè per potenziali prossimi a E_{rev}), mentre per potenziali inferiori ad un certo valore presenta una corrente limite legata al fatto che il rate determining step della reazione diventa la diffusione dell'ossigeno che non è una specie carica. Il valore di tale corrente limite dipende da vari fattori: coefficiente di diffusione dell'ossigeno nella soluzione, agitazione, salinità.

La corrente di scambio e anche la corrente limite del processo catodico sono influenzate dalla presenza di strati passivanti sulle aree catodiche. Essi infatti, essendo isolanti, impediscono agli elettroni di raggiungere la superficie e le specie che si riducono nel processo catodico devono diffondere, oltre che nella soluzione, nello strato passivante. Al potenziale E_{corr} la

riduzione dell'ossigeno è probabilmente la sola reazione catodica che avviene, visto che negli ambienti a pH neutri, nei quali si opera, la scarica dell'idrogeno avviene a potenziali molto inferiori a quelli osservati. La dissociazione dell'acqua in ambiente neutro ha infatti luogo a potenziali molto bassi; nonostante ciò in tutte le curve di polarizzazione il ramo catodico al di sotto di un certo potenziale finisce per coincidere con quello di scarica dell'idrogeno. La reazione di scarica dell'idrogeno non presenta una corrente limite ma è soggetta a fenomeni di sovratensione, influenzata dallo strato superficiale del metallo. Sempre la superficie influenza la corrente di scambio e la pendenza delle Tafel.

Il processo anodico per l'alluminio non trattato, all'interno del campo dei potenziali di passività, può essere descritto come una successione di stadi di formazione/dissoluzione del film passivante:



A potenziali più alti lo strato passivante non è più termodinamicamente stabile e si passa alla condizione di transpassività.

Nell'ambiente considerato sono però abbondanti gli ioni cloruro che promuovono i fenomeni di pitting. Questo si verifica a partire dal potenziale critico di pitting che è minore del potenziale di trans passività (potenziale di break down) ed ha il significato di potenziale al di sopra del quale il film passivo non è in grado di riformarsi qualora venga danneggiato. Poiché però lo strato passivante non è mai compatto, ma presenta sempre difettosità e zone in cui è meno spesso (ad esempio sopra i precipitati), l'effetto dei cloruri sulla curva di polarizzazione è quello di ridurre l'ampiezza del campo di passività.

E' però plausibile ritenere che il trattamento con plasma atmosferico fatto sui campioni rafforzi e renda più spesso lo strato passivante. Proprio a verificare questo mirano le diverse prove fatte sull'alluminio e le sue leghe.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati campioni di alluminio commercialmente puro, lega 2024, lega 6061 e lega 7020. Sono stati realizzati sui campioni trattamenti con plasma atmosferico diversi tra loro al fine di individuare quale fosse migliore, cioè quale fosse il trattamento che portava a migliorare di più la resistenza a corrosione. Inoltre è stato testato un campione non trattato con plasma per confronto. Il plasma utilizzato è montato su di un sistema di movimentazione (vedi foto nel capitolo 4) che ne permette il movimento a velocità

regolabile sia lungo x che lungo y, consentendo così di scansionare tutto il campione. Come detto in precedenza, la velocità di scansione lungo y rimane fissa a quattro con tempo $t=0,5s$ in modo da trattare tutto il campione mentre la velocità lungo x viene modificata al variare del trattamento. I trattamenti realizzati sono stati:

- Trattamento con velocità di scansione lungo x pari a quattro ($3 \cdot 10^{-3} m/s$)
- Trattamento con velocità di scansione lungo x pari a due ($2 \cdot 10^{-3} m/s$)
- Trattamento tenendo il plasma fermo circa un minuto in vari punti del campione in modo da scansionare tutto il campione
- Trattamento tenendo il plasma fermo un minuto in vari punti del campione e aspettando poi una settimana per effettuare la prova di corrosione, mantenendo in questa settimana i campioni esposti normalmente all'aria.

Il trattamento è stato in tutti i casi effettuato mantenendo una distanza di 2cm tra la punta del plasma e il campione.

Delle varie leghe testate le migliori, per quello che riguarda la resistenza a corrosione in questo tipo di ambiente, dovrebbero essere in linea teorica la lega 6061 e l'alluminio commercialmente puro; questo è confermato dai risultati sperimentali come si può evincere dal diagramma di figura 9.1.

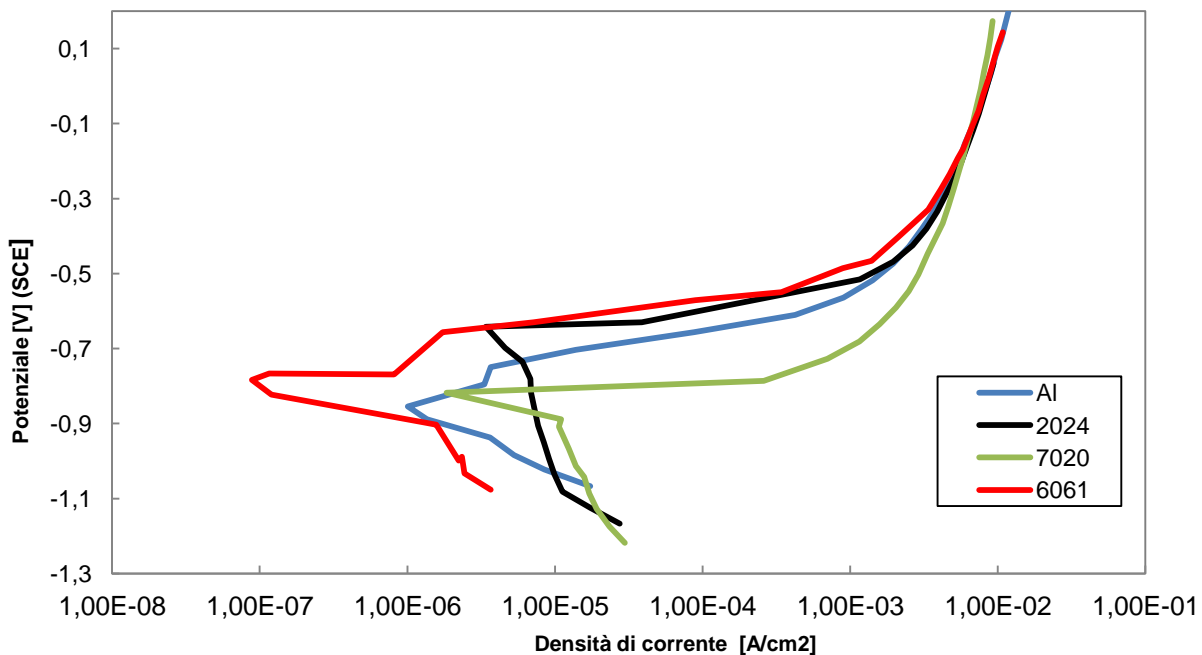


Figura 9.1 Curve di polarizzazione dei campioni non trattati

Come si può notare la lega 6061 e l'alluminio commercialmente puro presentano un valore di i_{corr} inferiore alle altre leghe e questo è rappresentativo di una migliore resistenza a corrosione, visto che la corrente di corrosione è direttamente collegata alla velocità di corrosione con la legge di Faraday. I valori invece di E_{corr} sono molto simili per le leghe 7020,6061 e per l'Al mentre quello della lega 2024 è più elevato; questo è dovuto alla presenza in quest'ultima lega di composti intermetallici con elementi più nobili dell'alluminio; ricordiamo infatti che la lega 2024 è ricca in rame.

Detto questo si tratta ora di andare a valutare la situazione per le varie leghe caso per caso, in modo da andare a valutare l'effetto delle varie tipologie di trattamento con plasma atmosferico su di queste.

9.1.1 L'alluminio

Si tratta di un materiale con ottima resistenza a corrosione, in particolare al pitting. Non prevede contenuti minimi di elementi in lega ma solo contenuti massimi. Le curve di polarizzazione sono quelle qui riportate:

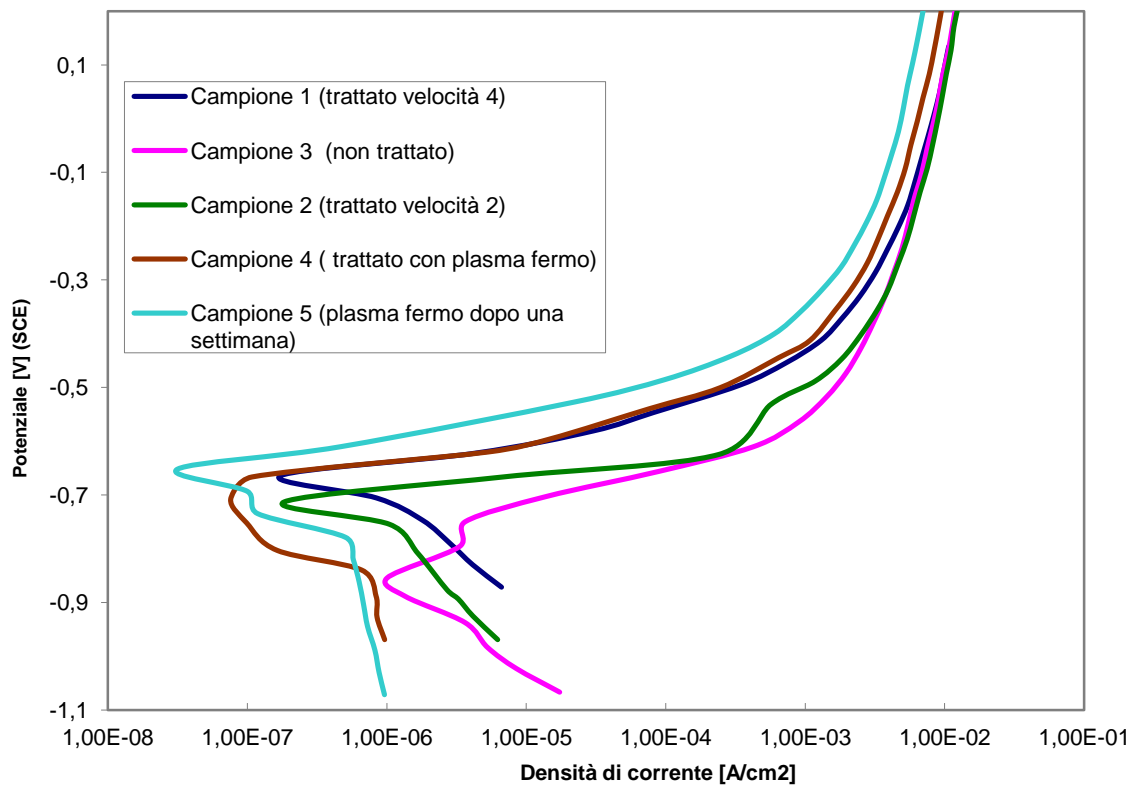


Figura 9.2 Curve di polarizzazione per l'alluminio commercialmente puro in soluzione 0,35% NaCl

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	Al non trattato	Al trattato con plasma vel 4 ($3 \cdot 10^{-3}$ m/s)	Al trattato con plasma vel 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)	Al trattato con plasma fermo	Al trattato con plasma fermo dopo 1 settimana
i_{corr} [A/cm ²]	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$
E_{corr} [V]	-0,87	-0,67	-0,72	-0,7	-0,66

Dai dati riportati si può vedere come il trattamento con plasma atmosferico, qualunque questo sia, porti ad un abbassamento della corrente di corrosione di circa un ordine di grandezza rispetto all'alluminio non trattato, aspetto questo importante visto che la velocità di corrosione si determina proprio a partire da i_{corr} attraverso la legge di Faraday. Inoltre si può osservare nei campioni trattati una nobilitazione, cioè un innalzamento del potenziale di corrosione, di circa 0,1-0,2V. Confrontando tra loro i vari trattamenti, possiamo osservare come il trattamento con plasma fermo sia migliore rispetto al trattamento con plasma in movimento (maggiore diminuzione di i_{corr} e aumento di E_{corr} simile). Notiamo anche come, aspettando una settimana per effettuare le prove di corrosione e lasciando il campione all'aria, non vengano persi i miglioramenti ottenuti con il trattamento con plasma, ma anzi vi sia un ulteriore abbassamento della corrente di corrosione e una nobilitazione anche se lieve. Si può quindi desumere che il trattamento migliore per l'alluminio commercialmente puro è quello con plasma fermo e che un'attesa di una settimana porta a migliorare ulteriormente la situazione.

9.1.2 Lega 2024

La lega 2024 è una lega di alluminio in cui il principale alligante è il rame. Come già detto è una lega caratterizzata da elevata resistenza meccanica ma scarsa resistenza a corrosione in quanto il rame, più nobile dell'alluminio, crea con quest'ultimo coppie galvaniche che portano alla dissoluzione della matrice. Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2024 non trattato	2024 trattato con plasma vel 4 ($3 \cdot 10^{-3}$ m/s)	2024 trattato con plasma vel 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)	2024 trattato con plasma fermo	2024 trattato con plasma fermo dopo 1 settimana
i_{corr} [A/cm ²]	$6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
E_{corr} [V]	-0,68	-0,67	-0,66	-0,7	-0,69

Le curve di polarizzazione per questa lega sono invece quelle qui riportate:

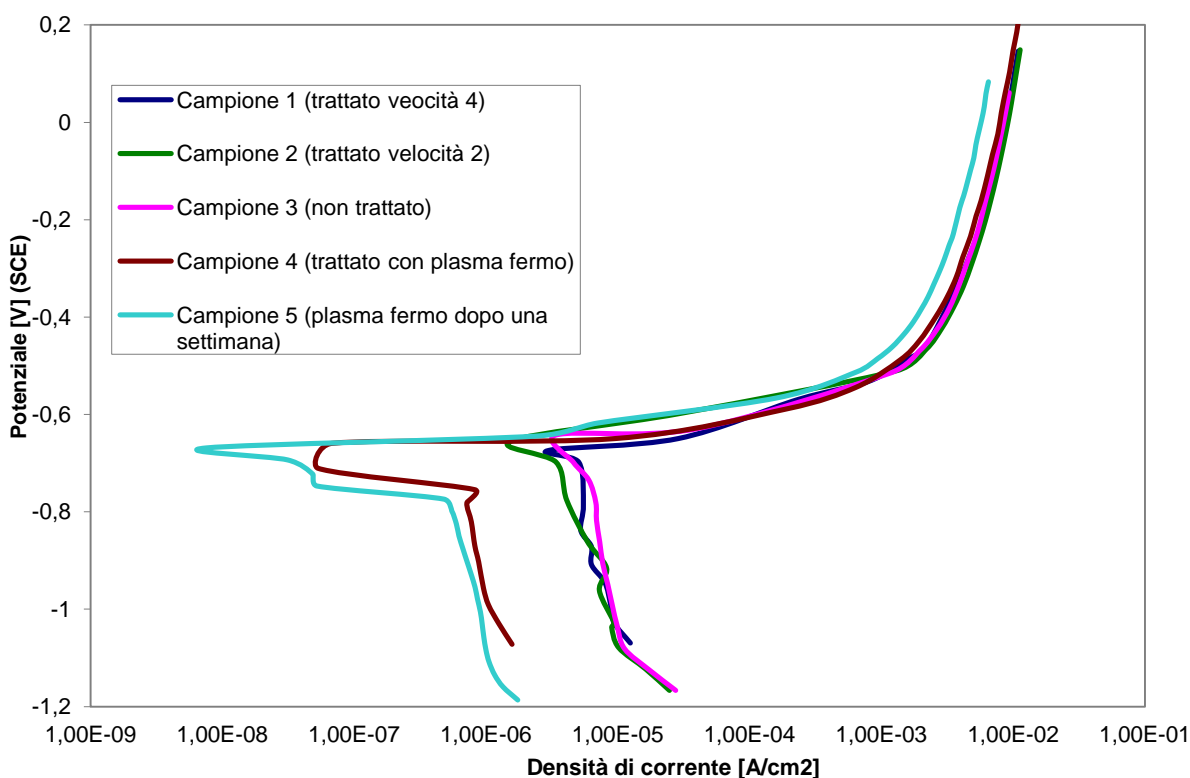


Figura 9.3 Curve di polarizzazione per la lega 2024 in soluzione 0,35% NaCl

Dall'analisi dei dati e del diagramma appena riportati è possibile osservare come, anche in questo caso, il trattamento con plasma atmosferico porti ad un abbassamento della corrente di corrosione mentre non si ha alcuna nobilitazione in termini di potenziale di corrosione. L'abbassamento della i_{corr} è molto ridotto se il trattamento avviene con plasma in movimento: è quasi trascurabile per il trattamento a velocità quattro, un po' più marcato per quello a velocità due. Invece il decremento è decisamente maggiore, pari ad un ordine di grandezza, se il plasma viene mantenuto fermo. In particolare abbiamo che il trattamento con velocità due è migliore del trattamento con velocità quattro, ma si ha un grosso calo della corrente proprio passando dal trattamento a velocità due a quello con plasma fermo. Viene confermato come

l'attesa di una settimana non porti a perdere nulla delle caratteristiche ottenute, ma anzi comporti un ulteriore leggero calo della i_{corr} . Dal diagramma è possibile osservare anche come il trattamento con plasma atmosferico non modifichi la corrente anodica mentre si ha un abbassamento della corrente catodica quando il trattamento avviene con plasma fermo. Anche in questo caso la conclusione è che il trattamento migliore è quello in cui la pistola del plasma viene mantenuta ferma in ogni punto per circa un minuto; inoltre non si verificano perdite delle proprietà acquisite dopo una settimana

9.1.3 Lega 7020

La lega 7020 è una lega di alluminio contenente zinco come elemento alligante principale. La presenza dello zinco porta ad un abbassamento del potenziale di dissoluzione e la presenza di rame può comunque dare problemi, quindi queste leghe non sono tra le più resistenti alla corrosione. Le curve di polarizzazione ottenute sono quelle di seguito riportate:

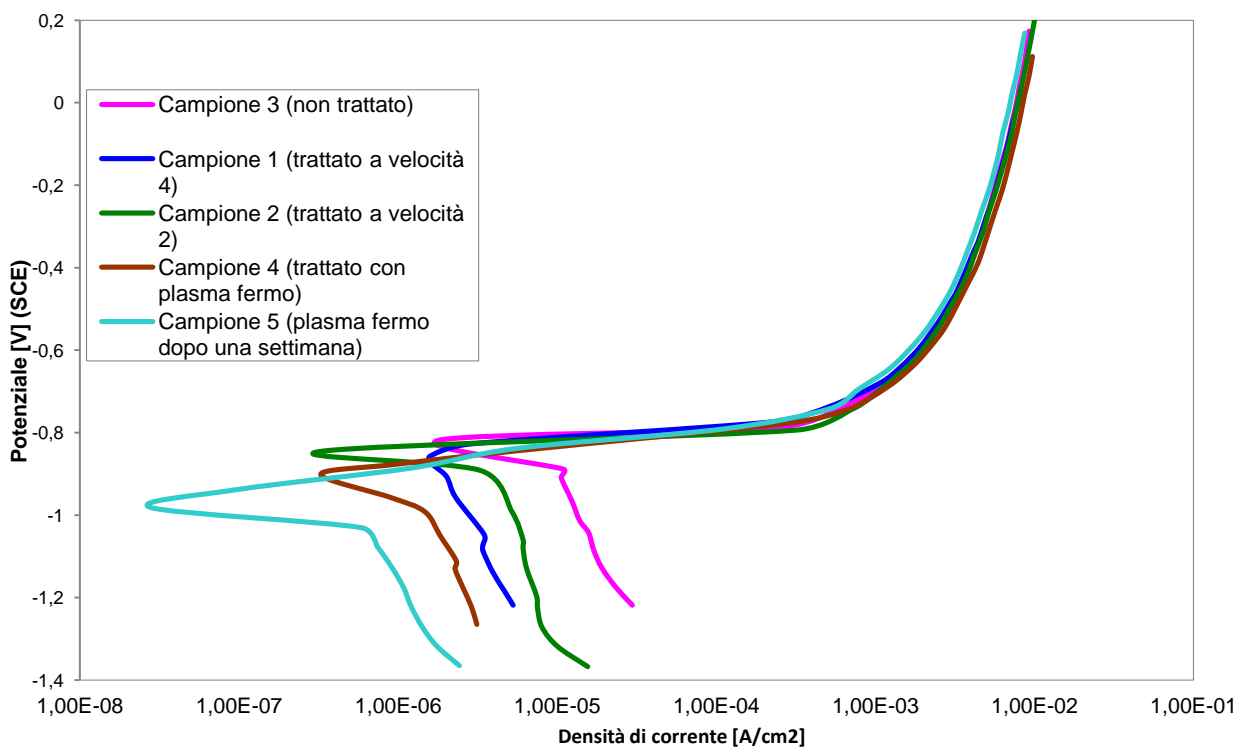


Figura 9.4 Curve di polarizzazione per la lega 7020 in soluzione 0,35% NaCl

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	7020 non trattato	7020 trattato con plasma vel 4 ($3 \cdot 10^{-3}$ m/s)	7020 trattato con plasma vel 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)	7020 trattato con plasma fermo	7020 trattato con plasma fermo dopo 1 settimana
i_{corr} [A/cm ²]	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$
E_{corr} [V]	-0,81	-0,82	-0,85	-0,9	-0,98

L'osservazione dei dati e del diagramma permettono di capire come il trattamento con il plasma porti ad un abbassamento della corrente di corrosione fino ad anche un ordine di grandezza, e quindi comporti una marcata riduzione della velocità di corrosione. Non si ha in questo caso alcuna nobilitazione in termini di E_{corr} . Si osserva inoltre una progressiva diminuzione della corrente catodica passando dal campione tale quale al campione trattato con plasma fermo mentre la corrente anodica anche in questo caso non cambia con il trattamento. Sottolineiamo come il trattamento con velocità quattro dia risultati simili, anche se leggermente inferiori, al trattamento con plasma fermo, mentre quello con velocità due dia dei miglioramenti leggermente inferiori a quello con velocità quattro. Notiamo poi come il grosso salto nell'abbassamento della i_{corr} si abbia proprio grazie all'attesa di una settimana sul campione realizzato con trattamento plasma fermo: in questo caso, infatti, si ha una diminuzione di corrente di oltre un ordine di grandezza rispetto al campione non trattato e di quasi un ordine di grandezza rispetto ai campioni trattati con plasma in movimento. In conclusione quindi possiamo dire che per la lega 7020 il trattamento che migliora di più la resistenza a corrosione è largamente quello che prevede prima il plasma tenuto fermo e poi l'attesa di una settimana.

9.1.4 Lega 6061

La lega 6061 è una lega Al-Si-Mg che combina una buona resistenza a corrosione con una relativamente alta resistenza meccanica. L'indurimento è dovuto essenzialmente alla fase Mg_2Si che inoltre è anodica rispetto alla matrice e quindi non porta alla corrosione di quest'ultima.

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	6061 non trattato	6061 trattato con plasma vel 4 ($3 \cdot 10^{-3}$ m/s)	6061 trattato con plasma vel 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)	6061 trattato con plasma fermo	6061 trattato con plasma fermo dopo 1 settimana
i_{corr} [A/cm ²]	$1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$
E_{corr} [V]	-0,79	-0,7	-0,67	-0,75	-0,9

Le curve di polarizzazione ottenute sono invece quelle di seguito riportate:

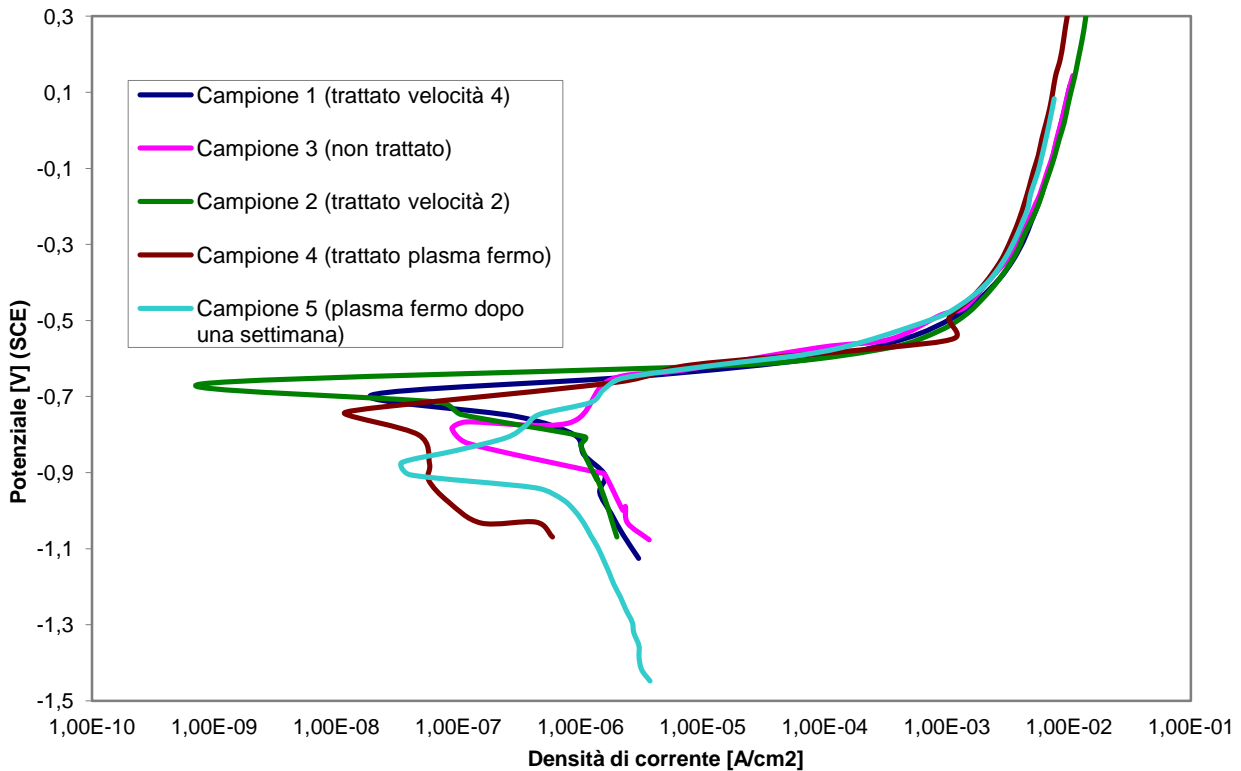


Figura 9.5 Curve di polarizzazione lega 6061 in soluzione 0,35% NaCl

L'osservazione dei dati e del diagramma permette di evidenziare come anche in questo caso il trattamento con plasma atmosferico comporti una netta riduzione della corrente di corrosione. Non è invece presente alcuna nobilitazione in termini di potenziale. Non si osserva alcuna variazione nella corrente anodica mentre, in particolar modo per i trattamenti con plasma fermo, si osserva una riduzione della corrente catodica. L'entità dell'abbassamento della i_{corr} è notevole: si ha un abbassamento di oltre un ordine di grandezza per i trattamenti a velocità due e a velocità quattro, che risultano tra loro sostanzialmente equivalenti; si ha poi un abbassamento di più di due ordini di grandezza nel caso del trattamento con plasma fermo. La sostanziale differenza rispetto ai casi precedenti sta però nella situazione che si presenta per il campione trattato con plasma fermo e testato dopo una settimana: in questo caso il tempo di attesa peggiora notevolmente le prestazioni rispetto al campione ugualmente trattato

ma testato subito. La corrente di corrosione torna infatti simile a quella del campione non trattato e si ha anche un abbassamento del potenziale. In conclusione, il trattamento migliore per la lega 6061 è il trattamento con plasma fermo ma queste caratteristiche sono poi perse nel corso del tempo. In ogni caso la differenza tra i vari trattamenti risulta essere meno lineare rispetto ai casi precedenti. Questo, unitamente alla perdita di effetto del trattamento al plasma nel corso del tempo, porta a giudicare piuttosto anomalo il comportamento di questa lega. Tali anomalie, come vedremo in seguito, potrebbero essere causate da ragioni microstrutturali ed in particolare da una cattiva distribuzione degli intermetallici.

Riassumendo brevemente i risultati raccolti in quest'analisi sulle leghe di alluminio, possiamo dire innanzi tutto che effettivamente l'ipotesi iniziale che il trattamento con plasma atmosferico migliori le caratteristiche di resistenza a corrosione era fondata. Possiamo anche rilevare che i miglioramenti più marcati si sono avuti in tutti i casi per il trattamento con plasma fermo che è quindi il trattamento che in generale dà i risultati migliori dal punto di vista della resistenza a corrosione. Proprio per questo le prove di impedenza che a breve andremo a descrivere sono state fatte solo su campioni così trattati. Andando poi su considerazioni più quantitative, è possibile affermare che il comportamento più anomalo risulta essere quello della lega 6061, in cui si hanno dei miglioramenti che però si perdono con il passare del tempo. Non così invece nell'alluminio commercialmente puro dove non solo l'abbassamento di i_{corr} col trattamento migliore è di oltre un ordine di grandezza, ma questo miglioramento resiste nel tempo, cosa che del resto succede anche per le altre leghe. Inoltre solo nel caso dell'alluminio commercialmente puro si ha una sensibile nobilitazione in termini di potenziale di corrosione.

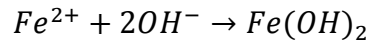
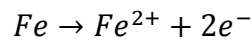
9.2 *Gli acciai inossidabili*

Come già detto in precedenza anche gli acciai inossidabili, così come le leghe di alluminio, sono metalli attivo passivi in cui si forma, in condizioni ossidanti, un film di ossido di cromo, compatto e uniforme, protettivo verso la corrosione. Tale strato si forma solo in determinate condizioni termodinamiche descritte dai diagrammi di Pourbaix precedentemente riportati.

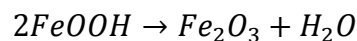
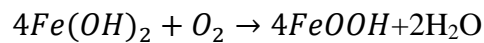
Il film di ossido che si forma è generalmente piuttosto complesso e dipendente anche dai diversi elementi alliganti contenuti all'interno dell'acciaio; tuttavia è solitamente possibile individuare due regioni: una più interna costituita essenzialmente da ossidi e idrossidi di cromo Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ed una più esterna principalmente formata da Fe_2O_3 . Sono poi presenti, a seconda della tipologia di acciaio, ossidi misti con altri elementi costituenti (ad

esempio Mn o Mo). L'azione protettiva viene esercitata principalmente dallo strato costituito da ossidi di cromo, che è compatto, a differenza dello strato di ossidi di ferro che si staccano molto facilmente dalla superficie e le cui funzioni di protezione sono molto limitate.

La reazione anodica di dissoluzione del ferro che porta all'ottenimento di Fe_2O_3 tipicamente avviene in più stadi:



L'idrossido $Fe(OH)_2$ viene poi ossidato a $FeOOH$ che però è instabile e quindi la reazione di ossidazione prosegue fino a Fe_2O_3 :



Per quello che riguarda le reazioni catodiche come sempre queste possono essere o la reazione di scarica dell'ossigeno o quella di scarica dell'idrogeno a seconda delle condizioni ambientali e di potenziale.

Anche gli acciai inox, in quanto metalli attivo-passivi, possono essere soggetti a fenomeni di pitting in ambienti fortemente clorurati, a partire dal potenziale critico di pitting.

Anche in questo caso è plausibile ritenere che il trattamento con plasma atmosferico fatto sui campioni rafforzi e renda più spesso lo strato passivante. Proprio a verificare questo mirano le diverse prove fatte sugli acciai inox.

Sono stati testati campioni di un acciaio inox martensitico AISI 420 e di due acciai duplex SAF2205 e SAF2507. Sui vari acciai è stata in questo caso effettuata una sola tipologia di trattamento con plasma atmosferico: quella con plasma in movimento con velocità orizzontale due (pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s). La scelta è stata fatta perché studi precedenti avevano dimostrato che per gli acciai questo era il trattamento migliore. Si è comunque in un caso (per l'acciaio 2507, quello che in linea teorica resiste di per sé meglio alla corrosione) realizzato il trattamento con plasma fermo, che era risultato il migliore per le leghe di alluminio, in modo da avere un'ulteriore conferma della bontà della scelta fatta. In effetti, come descriveremo, il trattamento con plasma fermo è risultato essere piuttosto inefficace sull'acciaio 2507 confermando i

risultati precedenti. Anche in questo caso, naturalmente, insieme ai campioni trattati è stato testato un campione non trattato per confronto.

Si sono realizzate prove di corrosione con soluzioni diverse, in modo da andare a ricreare ambienti più o meno aggressivi, e in particolare più o meno clorurati, per verificare se al variare dell'ambiente il trattamento con il plasma risulti essere più o meno protettivo. Nel dettaglio le soluzioni utilizzate sono state:

- 0,1M NaCl
- 0,1M H₂SO₄
- 0,1M NaCl + 0,1M H₂SO₄
- 1,75% in peso NaCl (metà della concentrazione di NaCl in acqua marina)
- 0,5M H₂SO₄

Per tutti gli acciai sono state fatte le prove nelle ultime due soluzioni (le più aggressive) mentre le prime tre sono state testate solo sull'acciaio 2507. La distanza punta-campione scelta è stata in questo caso di 3cm.

Dei diversi acciai testati i due duplex dovrebbero avere una resistenza a corrosione molto più elevata rispetto all'acciaio martensitico. Questo è confermato dai risultati sperimentali riportati nel diagramma in figura 9.6. E' possibile osservare come i due acciai duplex presentino un comportamento molto simile sia in termini di corrente che di potenziale di corrosione. Per l'AISI 420 si osserva invece un netto innalzamento della corrente di corrosione e un netto abbassamento del potenziale E_{corr} .

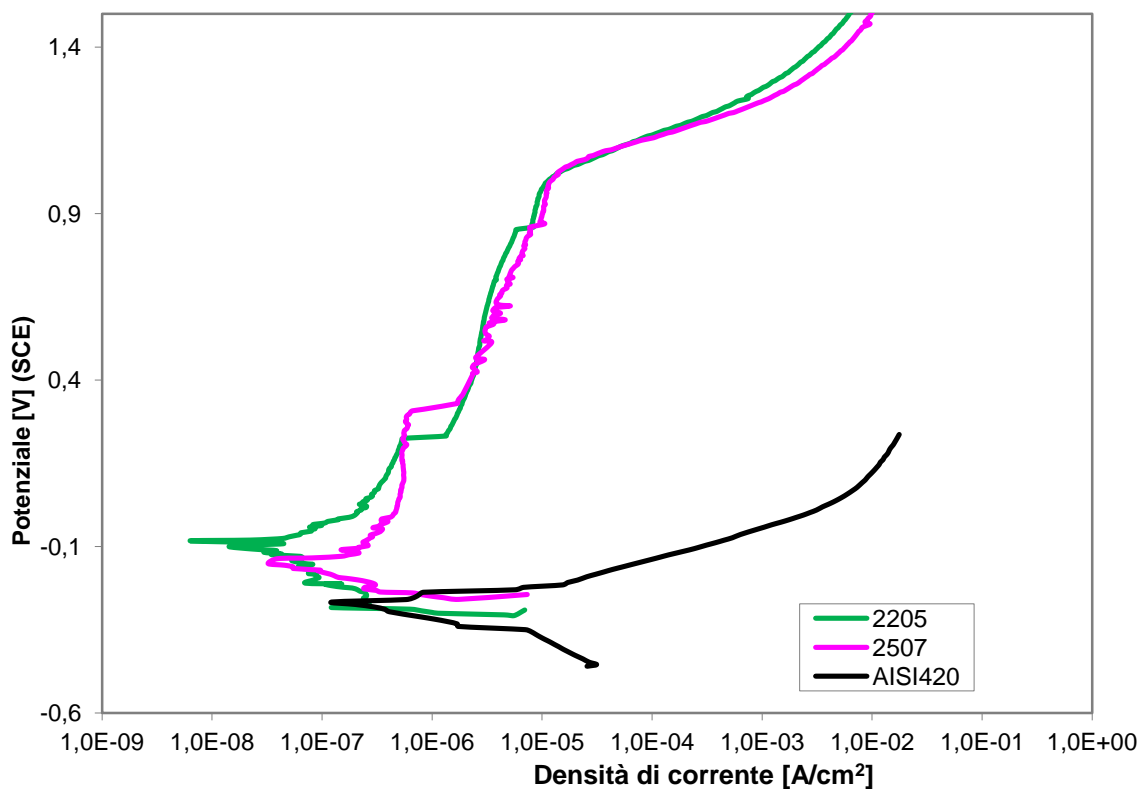


Figura 9.6 Confronto tra le curve di polarizzazione degli acciai non trattati

9.2.1 Acciaio SAF2507

L'acciaio SAF 2507 è un acciaio duplex che contiene il 25% di Cr e il 7% di Ni. Come tutti i duplex è un acciaio bifasico che contiene austenite e ferrite ed è caratterizzato da un'ottima resistenza a corrosione, migliore di quella dei normali acciai inox (austenitici, ferritici, martensitici). Visto l'elevato tenore di cromo si ha un ottimo grado di passivazione e la compresenza delle due fasi conferisce inoltre un'ottima resistenza a stress corrosion cracking.

9.2.1.1 Soluzione 0.1M NaCl

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2507 non trattato	2507 trattato con plasma velocità 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)
i_{corr} [A/cm ²]	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
E_{corr} [V]	-0,2	0,15
E_{break} [V]	1	1,1

Le curve di polarizzazione ottenute sono invece quelle di seguito riportate:

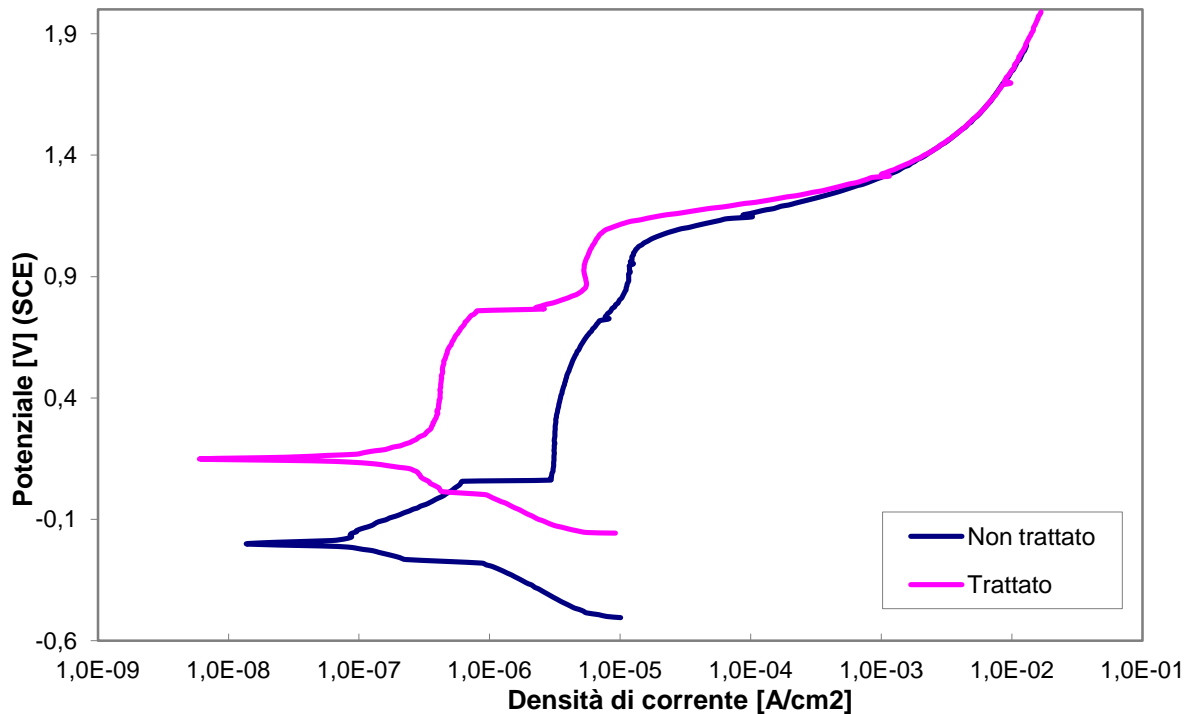


Figura 9.7 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2507 con una soluzione 0,1M NaCl

Dall'analisi dei dati e del diagramma sopra riportati si può vedere come il trattamento con plasma atmosferico porti ad una nobilitazione: il potenziale di corrosione E_{corr} cresce infatti di 0,35V. Si osserva anche uno spostamento netto del ramo anodico verso sinistra con abbassamento quindi della corrente anodica di circa un ordine di grandezza mentre quella catodica non subisce variazioni. Il potenziale di trans passivazione (E_{break}) non subisce variazioni, per cui la corrosione riparte poi insieme per i due campioni. Anche la corrente di corrosione non subisce sostanziali variazioni per cui la velocità di corrosione è più o meno la stessa nei due casi. Il trattamento quindi in questo caso nobilita lo strato passivante e riduce la corrente anodica ma non modifica la corrente di corrosione.

9.2.1.2 Soluzione 0,1M H_2SO_4

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2507 non trattato	2507 trattato con plasma velocità 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)	2507 trattato con plasma fermo
i_{corr} [A/cm ²]	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
E_{corr} [V]	-0,15	0,13	0,02
E_{break} [V]	0,84	0,84	0,9

Le curve di polarizzazione ottenute sono invece quelle di seguito riportate:

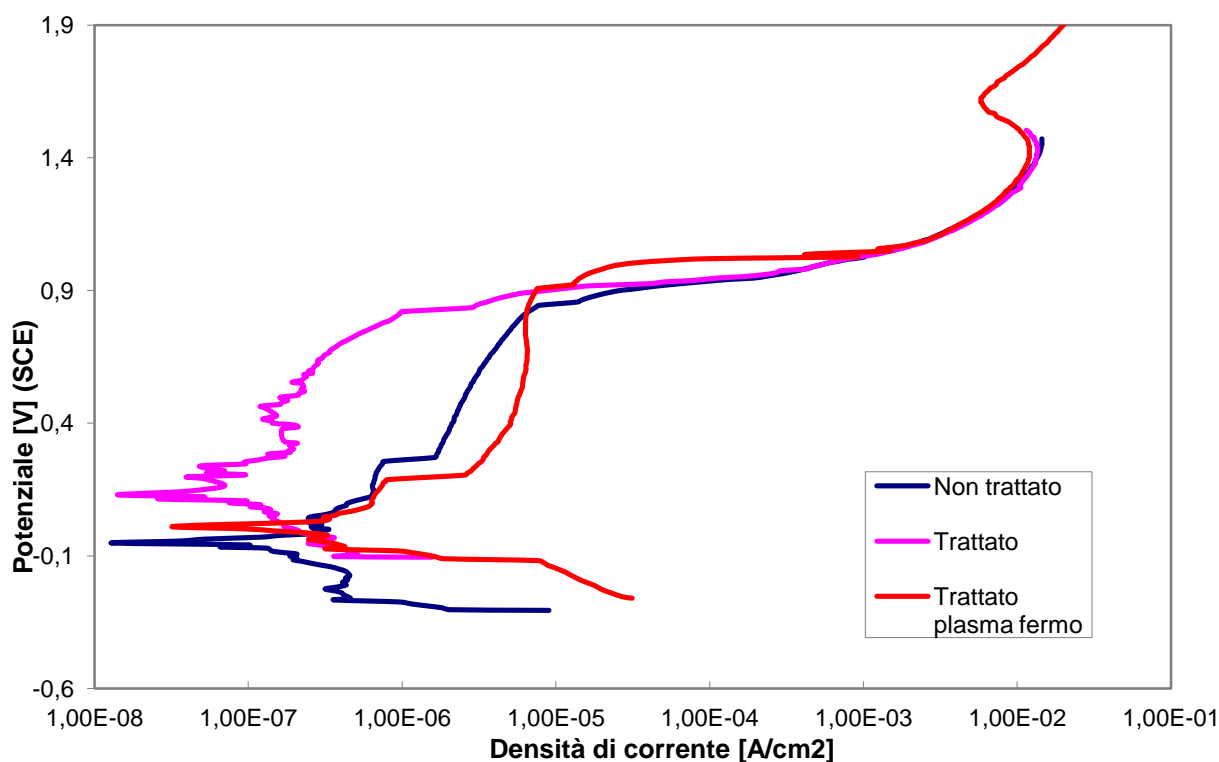


Figura 9.8 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2507 con una soluzione 0.1M H₂SO₄

In questo caso, come già si era in precedenza anticipato, si è provato a realizzare anche il trattamento con plasma fermo, quello che era risultato il migliore per l'alluminio e le sue leghe. Come si può vedere, però, esso porta sì ad una leggera nobilitazione rispetto al non trattato, anche se inferiore rispetto a quella che si ha nel campione trattato con velocità due, ma porta anche ad un netto aumento della corrente di corrosione e della corrente anodica, cosa chiaramente negativa ai fini della resistenza a corrosione. Probabilmente questo avviene perché un trattamento troppo lungo con il plasma porta alla rottura dello strato di ossido che già si è formato sulla superficie del metallo esponendolo quindi all'ambiente aggressivo. Questo risultato è un'importante conferma della bontà della scelta iniziale sul tipo di trattamento da realizzare sugli acciai: è inutile effettuare trattamenti più lunghi, perché quello

con il plasma in movimento a velocità due porta ad ottimi risultati ed eventuali trattamenti più lunghi possono essere addirittura dannosi.

Concentrandoci ora nel confronto tra il campione tale quale e quello trattato a velocità due (curva rosa e curva blu) possiamo notare una certa nobilitazione: il potenziale di corrosione cresce infatti di 0,3V. Osserviamo anche un netto spostamento verso sinistra del ramo anodico con conseguente abbassamento di circa un ordine di grandezza della corrente anodica, mentre quella catodica varia di poco. Il potenziale di trans-passività non viene invece influenzato dal trattamento con plasma atmosferico. Per quello che riguarda la corrente di corrosione si registra un leggero abbassamento nel campione trattato, ma la variazione non raggiunge valori molto rilevanti. Possiamo quindi dire che il comportamento nella soluzione 0,1M H₂SO₄ è molto simile a quello che si era riscontrato con la soluzione 0,1M NaCl, con una nobilitazione ma senza sostanziali variazioni nella velocità di corrosione, e questo nonostante l'assenza di cloruri faccia sì che non si instaurino fenomeni di pitting. C'è da dire comunque che le differenze tra le due curve in termini di nobilitazione e corrente anodica sono maggiori nel caso 0,1M NaCl in quanto la corrosione più blanda che avviene nella soluzione con acido solforico appiattisce le differenze. Questa tecnica di valutazione elettrochimica della resistenza a corrosione richiede infatti, per dare risultati chiari, che la corrosione non sia né troppo accentuata né troppo blanda in quanto in entrambi i casi le differenze tra il campione non trattato e quello trattato sarebbero pochissime.

9.2.1.3 Soluzione 0,1M NaCl + 0,1M H₂SO₄

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2507 non trattato	2507 trattato con plasma velocità 2 (2*10 ⁻³ m/s)
i_{corr} [A/cm ²]	6*10 ⁻⁸	4*10 ⁻⁸
E_{corr} [V]	-0,25	0,15
E_{break} [V]	0,8	0,89

Le curve di polarizzazione in questa soluzione sono quelle di seguito riportate:

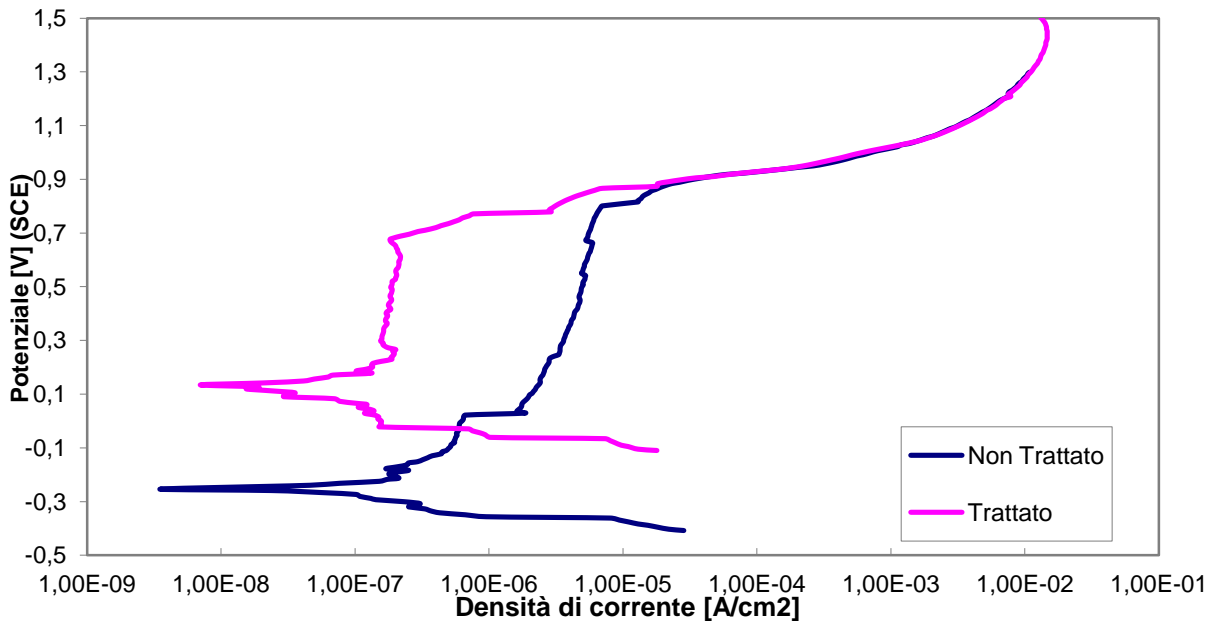


Figura 9.9 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2507 in una soluzione 0.1M H₂SO₄ + 0.1M NaCl

Anche in questo caso possiamo osservare come il trattamento al plasma porti ad una nobilitazione in quanto il potenziale di corrosione sale di 0,4V. Notiamo anche lo spostamento verso sinistra del ramo anodico con conseguente riduzione di circa un ordine di grandezza della corrente anodica mentre quella catodica non subisce variazioni di grande entità. Il potenziale di break-down non cambia nemmeno in questo caso, in quanto le due curve si re-incontrano prima della zona di trans passività. Come nei casi precedenti si ha un leggero abbassamento della i_{corr} ma non tale da essere significativo e modificare sensibilmente la velocità di corrosione. In questo caso possiamo quindi concludere dicendo che, con la compresenza di solfati e cloruri, l'andamento delle curve di polarizzazione è analogo a quello che si ottiene con le due soluzioni di attacco precedentemente utilizzate e che le differenze tra il campione tale quale e quello trattato sono paragonabili a quelle che si hanno con la soluzione 0,1M NaCl (e quindi superiori a quelle in soluzione 0,1M H₂SO₄).

9.2.1.4 Soluzione 1,75% NaCl

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2507 non trattato	2507 trattato con plasma velocità 2 (2*10 ⁻³ m/s)
i_{corr} [A/cm ²]	1 *10 ⁻⁷	2,1 *10 ⁻⁷
E_{corr} [V]	-0,15	0,03
E_{break} [V]	0,9	1

Le curve di polarizzazione in questa soluzione sono quelle di seguito riportate:

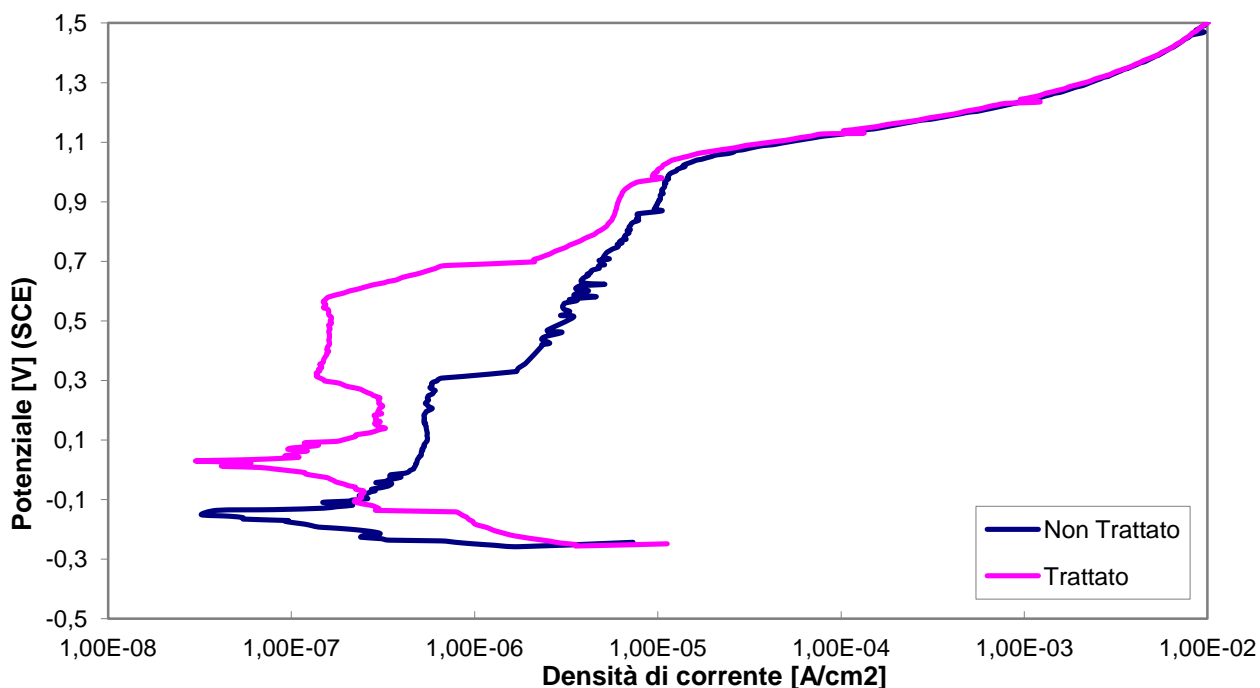


Figura 9.10 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2507 in soluzione 1,75% NaCl

In questo caso l'analisi viene fatta utilizzando una soluzione fortemente clorurata, circa metà del contenuto di cloruri dell'acqua di mare. I risultati però anche in questo caso sono simili a quelli che si hanno nei casi precedenti: è possibile osservare una nobilitazione, con un incremento del potenziale di corrosione di circa 0,18V, uno spostamento verso sinistra del ramo anodico della curva con conseguente calo della corrente anodica (anche se tale spostamento è più ridotto rispetto ai casi precedenti) mentre non si nota invece alcuna variazione né nel potenziale di break-down né nella corrente catodica. Anche la variazione della corrente di corrosione può essere considerata come trascurabile.

Possiamo dire che in questo caso le differenze tra il campione tale quale e quello trattato sono inferiori rispetto ai casi precedenti, probabilmente perché l'ambiente fortemente clorurato è fin troppo aggressivo e quindi, come detto in precedenza, appiattisce le differenze tra le due situazioni.

9.2.1.5 Soluzione 0,5M H₂SO₄

Le curve di polarizzazione sono quelle riportate nel seguente diagramma:

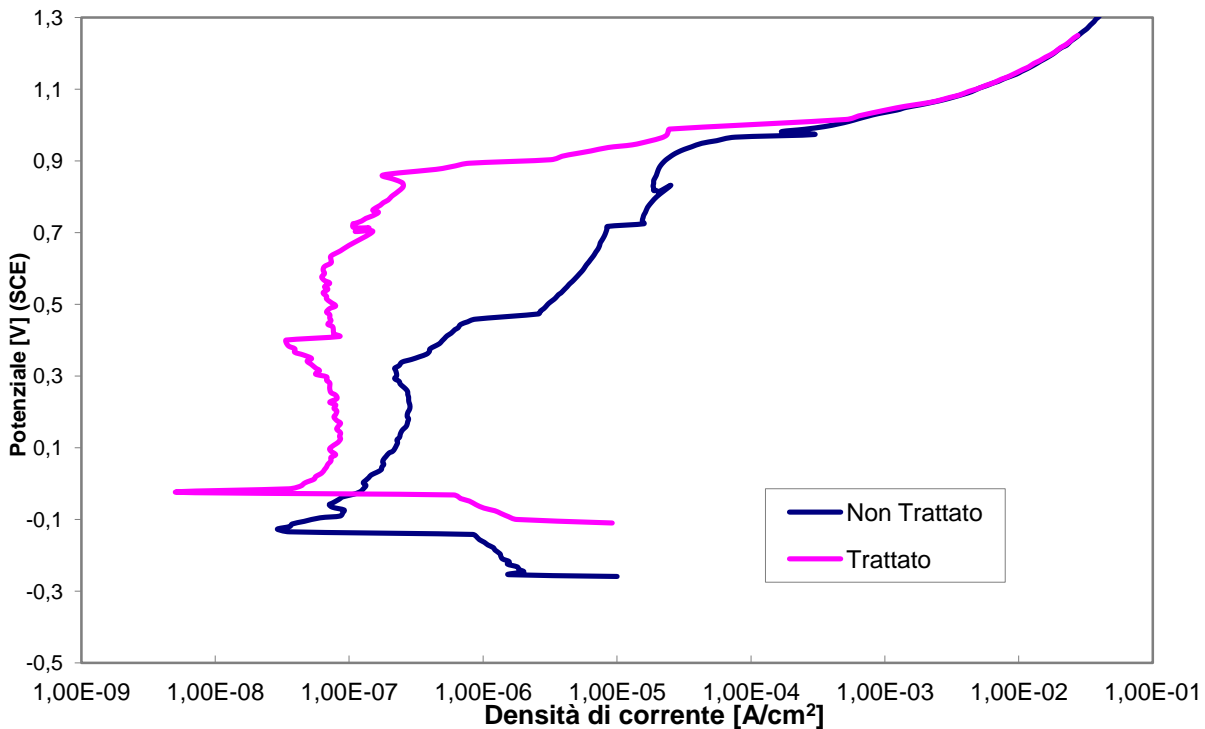


Figura 9.11 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2507 in una soluzione 0,5M H₂SO₄

I dati su correnti e potenziali di corrosione che vengono ricavati in questa particolare soluzione possono essere riassunti nella seguente tabella:

	2507 non trattato	2507 trattato con plasma velocità 2 (2*10 ⁻³ m/s)
i _{corr} [A/cm ²]	8 *10 ⁻⁷	6 *10 ⁻⁷
E _{corr} [V]	-0,12	-0,02
E _{break} [V]	0,81	0,95

L'analisi dei dati sopra riportati permette di evidenziare come vi sia un abbassamento della corrente di corrosione, pur numericamente trascurabile, mentre lo spostamento verso sinistra del ramo anodico con conseguente abbassamento della corrente anodica e la nobilitazione in termini di potenziale sono presenti e ben visibili. In questa soluzione è possibile osservare, a differenza che negli altri casi, un incremento del potenziale di break-down nel campione trattato di circa 0,1V. Sostanzialmente è possibile dire che il comportamento in questa soluzione, che non contiene cloruri ma presenta invece un elevato contenuto in solfati, segue abbastanza fedelmente il trend che si è notato per questo acciaio nelle soluzioni di attacco precedentemente considerate.

In conclusione possiamo dire che in realtà le prove effettuate in molte soluzioni diverse sull'acciaio 2507 hanno portato a risultati molto simili tra di loro e cioè che il variare della soluzione non ha portato a grosse variazioni nei risultati sperimentali, anche se le differenze tra campione trattato e non trattato sono più o meno evidenti al variare della soluzione. Proprio per questo motivo si è ritenuto superfluo effettuare tutte le prove in tutti gli ambienti anche sugli altri due acciai. Si è quindi deciso di utilizzare solo due soluzioni per studiare gli altri due acciai ed in particolare si è scelto di utilizzare solo la soluzione fortemente clorurata (1,75% di NaCl) e quella ad elevato contenuto di solfati (0,5M H₂SO₄), cioè le più aggressive.

9.2.2 Acciaio AISI420

L'AISI 420 è un acciaio inossidabile martensitico contenente tenori di cromo tra il 12 e il 14% e ridotte quantità di altri elementi come Si e Mn. In termini di resistenza a corrosione gli acciai inox martensitici, e in questo l'AISI420 non fa eccezione, sono i meno resistenti tra gli acciai inossidabili. La resistenza alla corrosione non è eccezionale perché il cromo ha più basso tenore tra le categorie di acciai inox; inoltre la struttura martensitica ha un'alta densità di difetti reticolari e come tale è più sensibile ai fenomeni corrosivi.

9.2.2.1 Soluzione 1,75% NaCl

I dati su correnti e potenziali di corrosione che vengono ricavati in questa particolare soluzione possono essere riassunti nella seguente tabella:

	AISI420 non trattato	AISI420 trattato con plasma velocità 2 (2*10 ⁻³ m/s)
i_{corr} [A/cm ²]	2,4 *10 ⁻⁶	3 *10 ⁻⁶
E_{corr} [V]	-0,27	-0,18

Le curve di polarizzazione sono invece quelle riportate in figura 9.12.

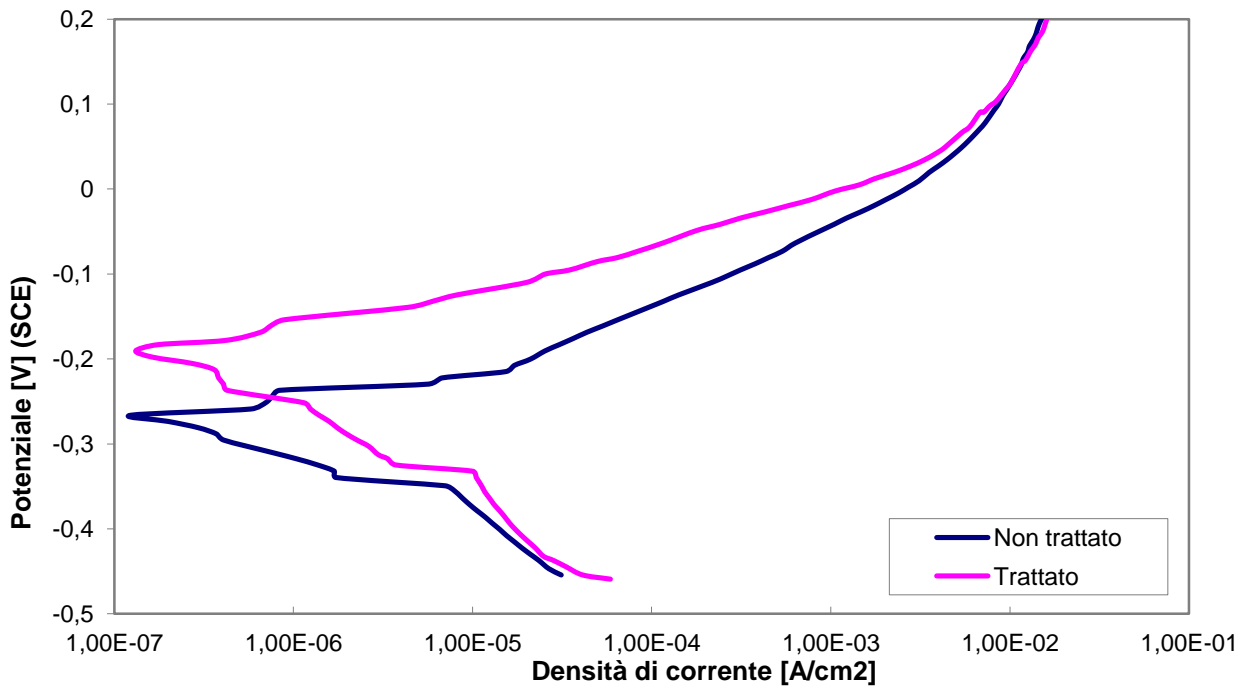


Figura 9.12 Curve di polarizzazione per l'acciaio AISI420 in una soluzione 1,75% NaCl

Dall'analisi dei risultati possiamo osservare come il trattamento con plasma atmosferico comporti una nobilitazione in termini di potenziale di circa 0,1V e si abbia anche uno spostamento verso sinistra del ramo anodico della curva. La variazione nella corrente di corrosione è però trascurabile e i rami catodici delle due curve sono molto vicini. Non ha senso in questo caso parlare del potenziale di break-down poiché è ad un valore troppo basso. In sostanza i risultati sono concordi con quelli ottenuti per l'acciaio 2507, anche se numericamente le differenze tra campione trattato e non trattato sono minori. Questo si può spiegare con il fatto che la compresenza di un ambiente fortemente aggressivo (perché molto clorurato) e di un acciaio relativamente non molto resistente (se confrontato con gli altri due acciai che analizziamo) può appiattire le differenze tra i campioni.

9.2.2.2 Soluzione 0,5M H₂SO₄

I dati su correnti e potenziali di corrosione che vengono ricavati in questa particolare soluzione possono essere riassunti nella seguente tabella:

	AISI420 non trattato	AISI420 trattato con plasma velocità 2 (2*10 ⁻³ m/s)
i_{corr} [A/cm ²]	3*10 ⁻⁴	3 *10 ⁻⁶
E_{corr} [V]	-0,5	0,18

Le curve di polarizzazione sono invece quelle riportate nel seguente diagramma:

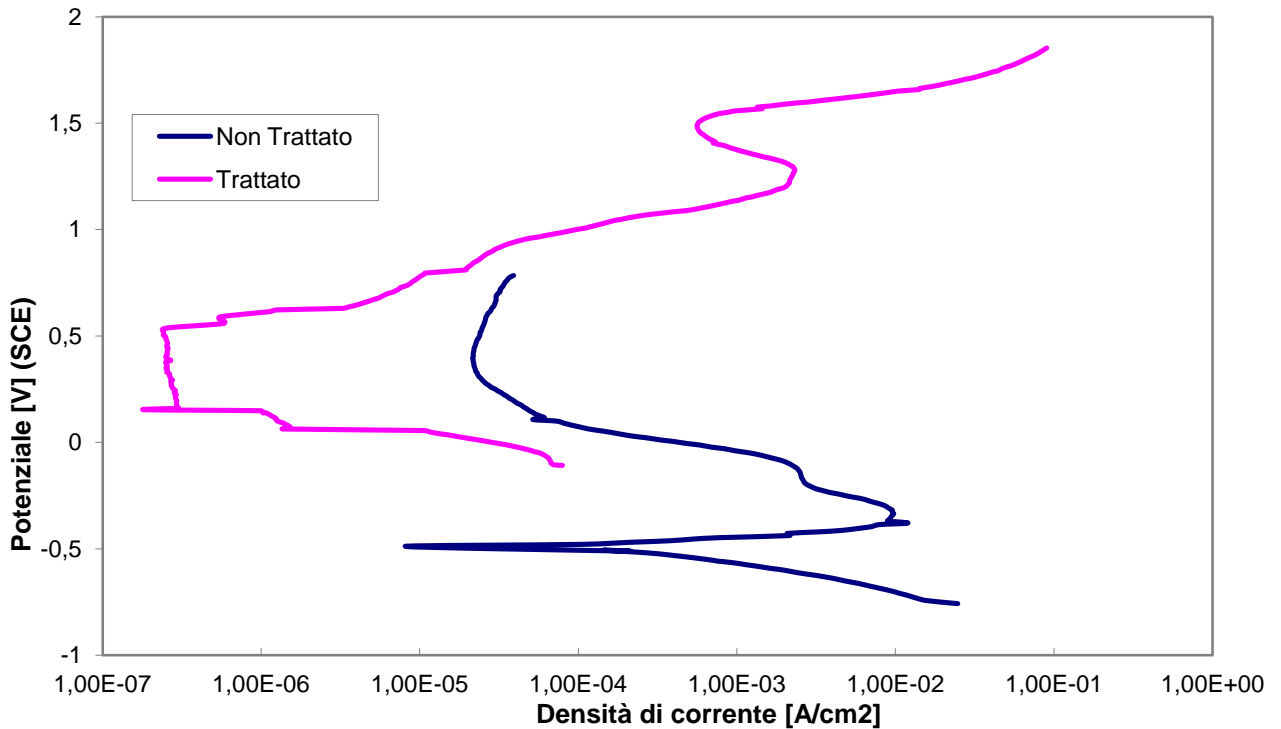


Figura 9.13 Curve di polarizzazione per l'acciaio AISI420 in una soluzione 0,5M H₂SO₄

Nonostante la forma e l'aspetto delle curve siano abbastanza diversi dai casi precedenti è possibile comunque ricavare delle valutazioni sulla resistenza a corrosione. In particolare osserviamo come il trattamento al plasma porti ad una notevole nobilitazione in termini di potenziale con un aumento di quest'ultimo di circa 0,6 V. Lo spostamento dell'intera curva verso correnti più basse (verso sinistra) è poi evidente. Questo comporta anche una notevole riduzione della corrente di corrosione che si abbassa di ben due ordini di grandezza. Si ha inoltre un abbassamento della corrente catodica e di quella anodica. Anche in questo caso non ha molto senso definire un potenziale di break-down.

L'ambiente in cui la prova è stata condotta è ricco in solfati ma è meno aggressivo rispetto a quello ricco in cloruri poiché questi danno fenomeni di pitting; è plausibile ipotizzare che proprio questa minore aggressività globale dell'ambiente consenta di vedere più distintamente le differenze che ci sono tra il campione tale quale e quello trattato. Se infatti la corrosione è troppo veloce e/o diffusa, la tecnica di analisi con prove di polarizzazione non fornisce molte informazioni, la corrosione deve procedere in modo abbastanza controllato almeno nel suo stadio iniziale, dove si forma la cuspide, per dare informazioni corrette. In questo senso su di un acciaio relativamente poco resistente alla corrosione, l'utilizzo di una soluzione meno aggressiva può aver permesso di ottenere risultati migliori. C'è da dire comunque che l'analisi

micro strutturale di questo acciaio ha evidenziato come esso sia molto “sporco”, ricco quindi di solfuri e silicati, il che può in parte spiegare l’andamento anomalo delle curve.

9.2.3 Acciaio SAF2205

L’acciaio denominato come SAF2205 è un acciaio duplex contenente cromo intorno al 22%, nichel intorno al 5% e manganese intorno al 3%. Come già detto, in quanto acciaio duplex, presenta un’ottima resistenza a corrosione grazie agli elevati contenuti in cromo, che rendono più efficace lo strato passivo, e grazie alla sua natura bifasica che lo rende meno sensibile a stress corrosion cracking. I minori contenuti di cromo e nichel fanno comunque sì che questo acciaio resista leggermente meno rispetto al 2507. Anche per questo acciaio si valuta la situazione nelle due soluzioni: 0,5M H₂SO₄ e 1,75% NaCl.

9.2.3.1 Soluzione 1,75% NaCl

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2205 non trattato	2205 trattato con plasma velocità 2 (2*10 ⁻³ m/s)
i_{corr} [A/cm ²]	3,7 * 10 ⁻⁸	3,7 * 10 ⁻⁸
E_{corr} [V]	-0,09	0,08
E_{break} [V]	0,85	1,2

Le curve di polarizzazione che si ottengono sono riportate nel seguente diagramma:

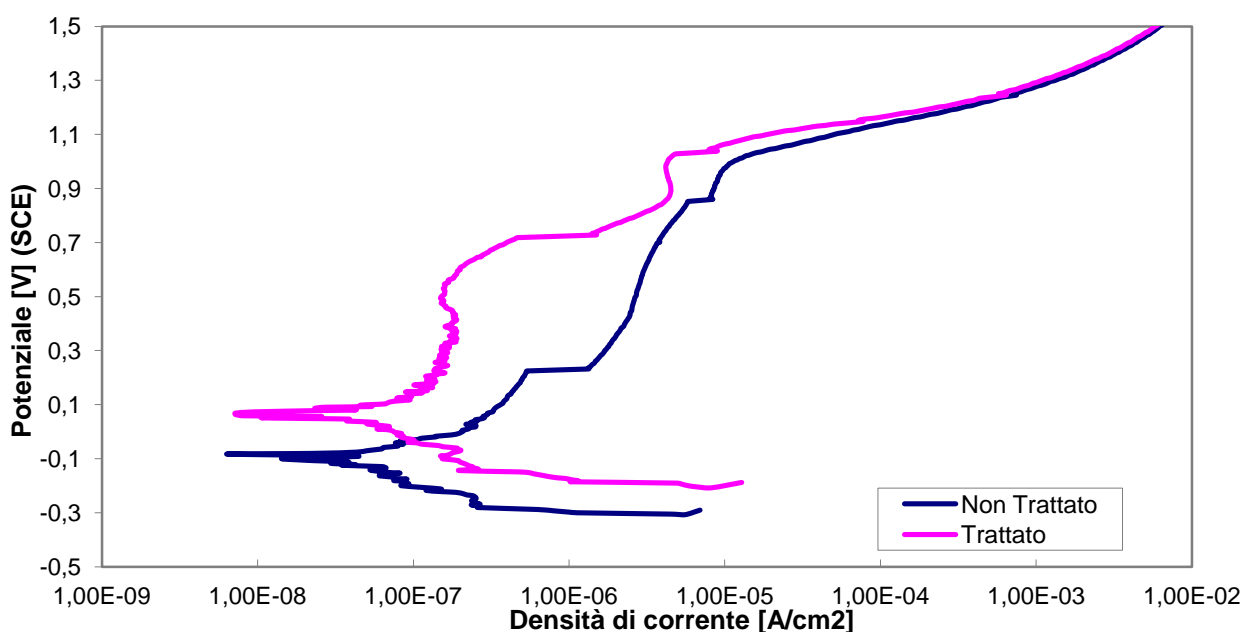


Figura 9.14 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2205 in una soluzione 1,75% NaCl

L'analisi dei dati sopra riportati permette di osservare come sia presente una leggera nobilitazione (0,1V) e uno spostamento verso sinistra del ramo anodico della curva con riduzione della corrente anodica. Non è invece osservabile nessuna variazione in termini di corrente di corrosione e quindi di velocità di corrosione. Non si osservano nemmeno grosse variazioni nella corrente catodica. E' da notare anche l'aumento del potenziale di break-down di circa 0,4V, aumento che è considerevole e importante. Anche in questo caso si conferma comunque il fatto che l'effetto del trattamento al plasma è presente ma non troppo evidente in soluzioni molto clorurate come questa.

9.2.3.2 Soluzione 0,5M H₂SO₄

Le curve di polarizzazione che si ottengono sono riportate nel seguente diagramma:

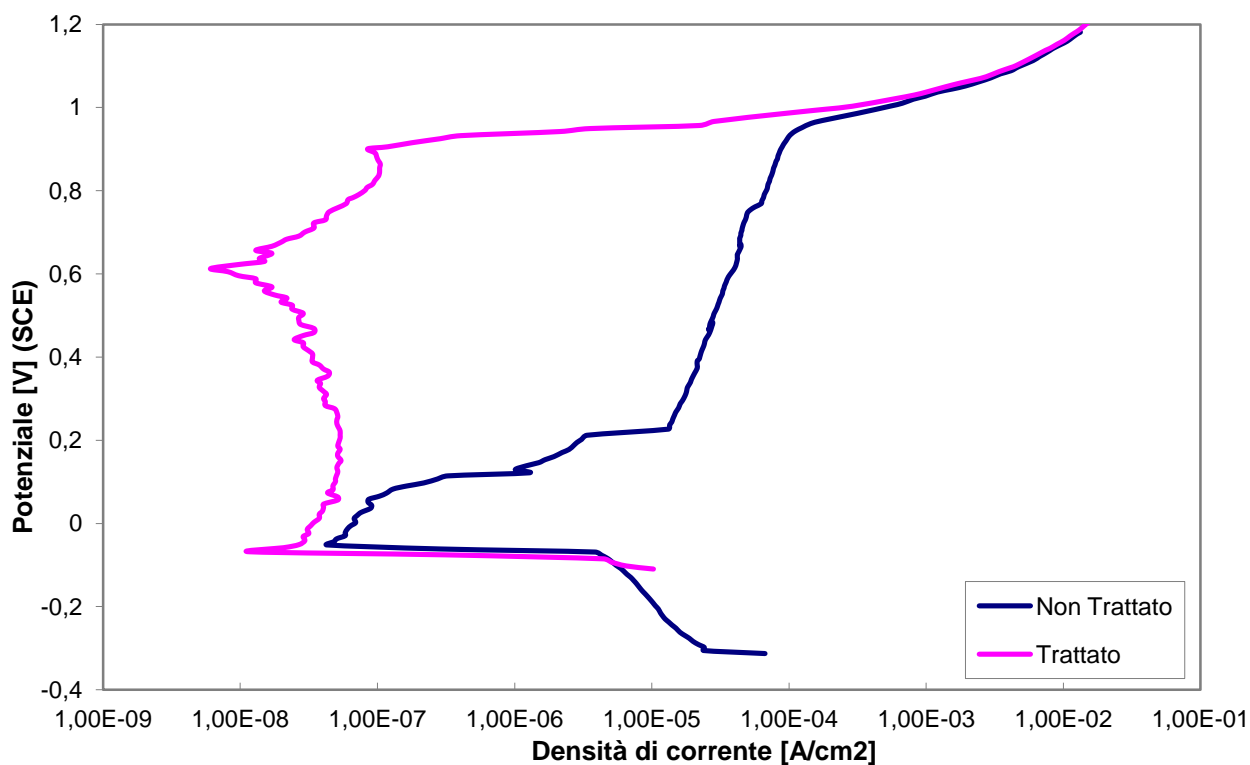


Figura 9.15 Curve di polarizzazione per l'acciaio SAF2205 in una soluzione 0,5M H₂SO₄

Le correnti e i potenziali di corrosione, ottenuti interpolando le curve per ottenere le rette di Tafel e intersecando poi queste ultime, sono riassunti nella seguente tabella:

	2205 non trattato	2205 trattato con plasma velocità 2 ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)
I_{corr} [A/cm ²]	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
E_{corr} [V]	-0,05	-0,08
E_{break} [V]	0,9	0,85

In questo caso non si osserva né una nobilitazione in termini di potenziale E_{corr} né un abbassamento della corrente di corrosione. Anche il potenziale di break down non cambia con il trattamento al plasma. In compenso è possibile osservare un netto spostamento verso sinistra del ramo anodico della curva con conseguente abbassamento della corrente anodica.

In conclusione possiamo affermare che l'effetto del trattamento con plasma atmosferico sugli acciai inossidabili risulta principalmente essere una nobilitazione dello strato di ossido passivante: questa si esplica sia con un innalzamento di E_{corr} che con uno spostamento verso sinistra del ramo anodico della curva. Si osserva sempre un abbassamento della corrente anodica nel campione trattato mentre, a differenza di quanto succede per le leghe di alluminio, il trattamento non porta ad un sostanziale abbassamento della corrente di corrosione. Notiamo anche come il trattamento risulti dare effetti più marcati negli acciai duplex piuttosto che nell'acciaio inox martensitico (per il quale la curva calcolata con i solfati è da prendere solo relativamente in considerazione visto l'andamento particolare). Questo comportamento può essere spiegato col maggior tenore di cromo: è infatti lo strato di ossido di cromo a essere protettivo e il trattamento al plasma non fa altro che favorire la sua formazione; chiaro quindi che il trattamento sarà più efficace laddove vi sia più cromo in grado di formare lo strato di ossido protettivo.

CAPITOLO 10: RISULTATI DELLE PROVE DI SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA (EIS)

In questo lavoro di tesi le prove di impedenza sono state effettuate per poterne confrontare i risultati con quelli ottenuti attraverso le prove di polarizzazione in modo da ottenere una verifica di questi ultimi. Perché il confronto sia valido, sia la soluzione d'attacco che la preparazione dei campioni (nonché ovviamente l'intera cella di lavoro) devono essere analoghe a quelle utilizzate nelle prove precedenti.

In particolare, prima di effettuare le prove di impedenza, i provini sono stati preliminarmente lucidati, prima con una successione di carte abrasive (60,120,220,500,800,1200,4000) e poi con dei panni con pasta diamantata da 6 e 1 μm .

Successivamente è stato eseguito sui campioni il trattamento con plasma atmosferico.

Per le leghe di alluminio si è scelto di realizzare solo una tipologia di trattamento, quello con plasma tenuto fermo un minuto in alcuni punti del campione scelti in modo da trattare tutta la superficie desiderata. La scelta è ricaduta su questo trattamento perché era quello che aveva dato i risultati migliori in termini di resistenza a corrosione dall'analisi delle curve di polarizzazione. La distanza tra la punta del plasma e il campione è stata mantenuta di 2cm, come nelle prove precedenti. Anche la soluzione utilizzata è la stessa: 0,35% NaCl in acqua.

Per quello che riguarda gli acciai le prove di impedenza sono state realizzate solo sull'acciaio SAF2507, quello su cui si era concentrata l'analisi durante le prove di polarizzazione precedenti. Gli altri due acciai non sono stati testati per motivi differenti: il 2205 perché è comunque sempre un acciaio duplex, il cui comportamento nelle prove di polarizzazione si è dimostrato simile a quello del 2507, l'AISI 420 perché la sua microstruttura particolarmente "sporca" rende anomalo il suo comportamento. Si è scelto di effettuare la prova in due delle varie soluzioni precedentemente utilizzate, in particolare si sono scelte le due più aggressive: 1,75% NaCl e 0,5M H₂SO₄ sempre in acqua. Come trattamento al plasma si è scelto di utilizzare quello che fin dal principio è stato considerato il trattamento migliore nel caso degli acciai, cioè quello con plasma in movimento a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s). La distanza tra la punta del plasma e il campione è stata mantenuta di 3cm.

Una volta realizzato il trattamento al plasma i campioni sono stati smaltati in modo da esporre alla soluzione aggressiva un'area di 1 cm^2 calcolata in questo caso esattamente, a differenza che nelle prove di polarizzazione. Questa maggiore precisione nel dimensionamento dell'area di prova è richiesta poiché la correzione dei risultati con aree diverse in fase di elaborazione dati è più complessa rispetto al caso precedente.

Si è poi realizzato un collegamento elettrico con un filo di rame e si è inserito il campione nella cella. Quest'ultima è analoga a quella utilizzata nelle prove precedenti (vedi paragrafo 4.1), con il campione a fare da working electrode, un contro-elettrodo al platino e l'elettrodo di riferimento a calomelano (+0,244 V rispetto a SHE).

Dopo aver collegato il campione e aver atteso che il potenziale si stabilizzasse si è iniziata la prova.

Le curve sono state ottenute per punti partendo dalla frequenza di 10^4 Hz fino a 10^{-2} Hz con cinque punti per decade. L'ampiezza di oscillazione del potenziale intorno ad E_{corr} è stata impostata pari a 10mV.

I dati sono stati poi riportati su diagrammi $-Z_{\text{imm}}(\omega)$ vs $Z_{\text{re}}(\omega)$ detti diagrammi di Nyquist; in tali diagrammi per avere un' indicazione visiva della resistenza a polarizzazione (che è inversamente rispetto alla i_{corr}) basta guardare l'intercetta dell'arco con l'asse delle ascisse: questa rappresenta appunto la resistenza a polarizzazione. Nel nostro caso comunque non arriveremo ad intercettare l'asse, poiché la resistenza a polarizzazione non viene calcolata graficamente bensì fittando i dati sperimentali con un circuito equivalente. In questo modo è possibile lavorare con un minor tempo di prova e il rischio di considerare dati poco significativi è ridotto. Quello che possiamo osservare dal punto di vista grafico è l'ampiezza dell'arco di cerchio che si ottiene: maggiore è l'ampiezza, maggiore è la protezione che lo strato di ossido fornisce.

Il circuito equivalente utilizzato per interpretare i dati raccolti in tutti i casi è quello rappresentato in figura 10.1, analogo quindi a quello di Randles descritto nel paragrafo 4.2. R_1 è interpretabile come la resistenza della soluzione mentre R_2 è il dato a cui si dà il significato di resistenza alla polarizzazione del materiale. Per quello che riguarda l'interpretazione dell'elemento CPE (o Q a seconda dei nomi) , poiché i valori del parametro n tendono ad uno (vedi tabelle dei singoli casi) ecco che questo può essere considerato semplicemente come una capacità.

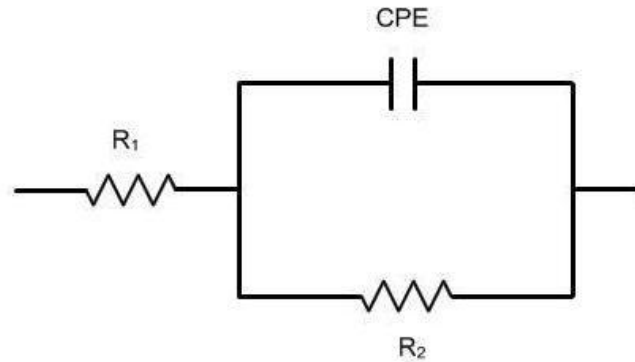


Figura 10.1 Circuito equivalente utilizzato per interpolare i punti sperimentali

Il parametro più significativo in queste prove di impedenza è sicuramente R_1 , la resistenza alla polarizzazione del materiale. Essa dà il suo contributo alle frequenze più basse ed è una misura diretta della resistenza a corrosione del materiale: più grande è il suo valore maggiore è infatti la resistenza a corrosione.

Importante è anche il valore del parametro Q (altro nome che si dà al CPE) che, come detto, nel nostro caso si può considerare equivalente ad una semplice capacità C visti i valori quasi unitari assunti da n . In particolare esso sarà la capacità del doppio strato elettrico che si viene a formare tra il metallo e la soluzione.

Il valore di Q è inversamente proporzionale allo spessore dello strato protettivo e direttamente proporzionale all'area effettiva di corrosione. Questo è evidente vista la definizione di capacità come:

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \frac{A}{d}$$

dove, nell'ipotesi che lo strato passivante possa essere considerato come un condensatore piano, d è lo spessore dello strato, A è l'area effettiva di corrosione, ε_0 è la permittività dielettrica del vuoto e ε_r è la permittività relativa dello strato.

Di conseguenza Q che, ripetiamolo, rappresenta una capacità, è inversamente proporzionale alla resistenza a corrosione: più esso cala maggiore è la resistenza a corrosione.

Detto questo andiamo a discutere i risultati delle prove di impedenza per i diversi materiali considerati.

10.1 L'alluminio [25]

I risultati del fitting dei dati sperimentali sono riassunti nella seguente tabella:

	Al non trattato	Al trattato con plasma fermo
R_1 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	51	55,06
Q [$\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}$]	$2,5143 \cdot 10^{-5}$	$2,2471 \cdot 10^{-5}$
n	0,83719	0,83767
R_2 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	27847	162530

Il diagramma di Nyquist ottenuto per il campione tale quale e quello trattato con plasma fermo è invece quello qui riportato:

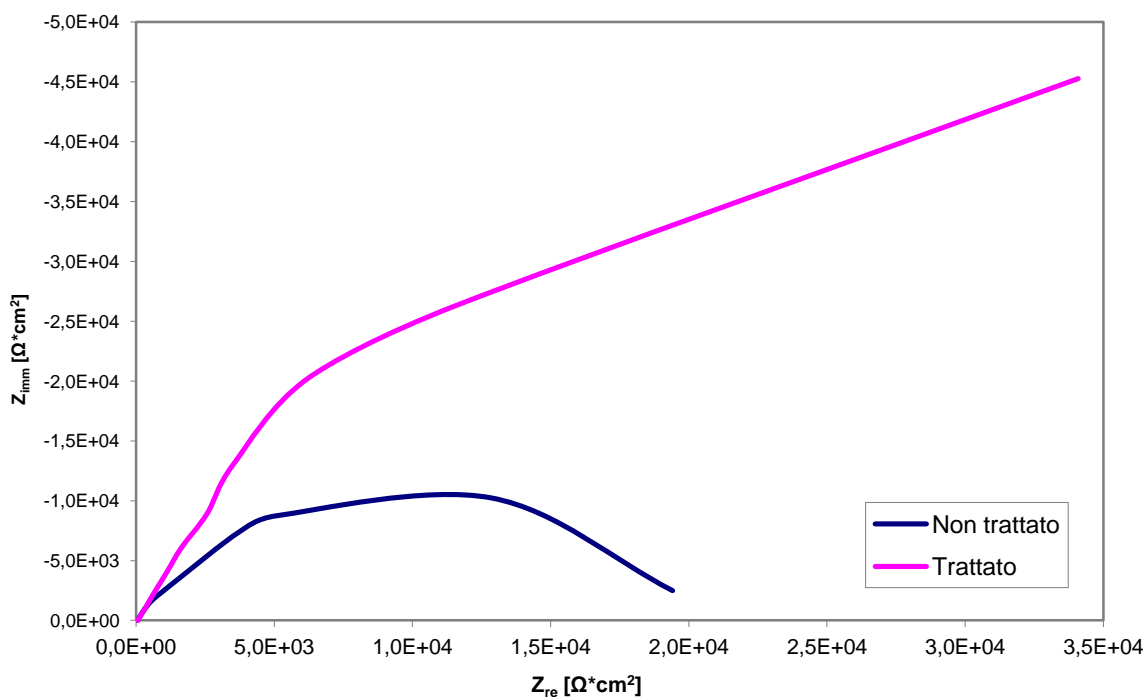


Figura 10.2 Diagramma di Nyquist dell'alluminio puro ottenuto in una soluzione 0,35% NaCl

Osserviamo come già graficamente si noti una notevole differenza tra il campione trattato e quello non trattato; l'ampiezza dell'arco di cerchio del campione trattato con plasma fermo è decisamente maggiore rispetto al campione tal quale, indice questo del fatto che il trattamento conferisce una maggiore capacità protettiva allo strato di ossido che ricopre il materiale. Queste considerazioni vengono confermate dall'analisi dei risultati del fitting riportati in tabella: la resistenza alla polarizzazione R_2 direttamente proporzionale alla resistenza a

corrosione, aumenta decisamente, di quasi un ordine di grandezza. Il valore di n è vicino ad uno e di conseguenza, come già anticipato, la Q si può considerare semplicemente come una capacità. Il valore di Q cala, anche se leggermente, passando dal campione trattato a quello non trattato e anche questo è indice dell'aumento di resistenza a corrosione: il valore di Q è infatti inversamente proporzionale allo spessore dello strato protettivo e direttamente proporzionale all'area effettiva di corrosione.

Il risultato sostanzialmente conferma quello che si era osservato già con le prove di polarizzazione, cioè che il trattamento con plasma fermo migliora la resistenza a corrosione dell'alluminio commercialmente puro, rendendo maggiormente protettivo lo strato di ossido passivante che lo ricopre.

10.2 Lega 2024 [25]

Il diagramma di Nyquist per i due campioni (trattato e non trattato) della lega 2024 (figura 10.3) e la tabella riassuntiva dei risultati del fitting sono quelli di seguito riportati.

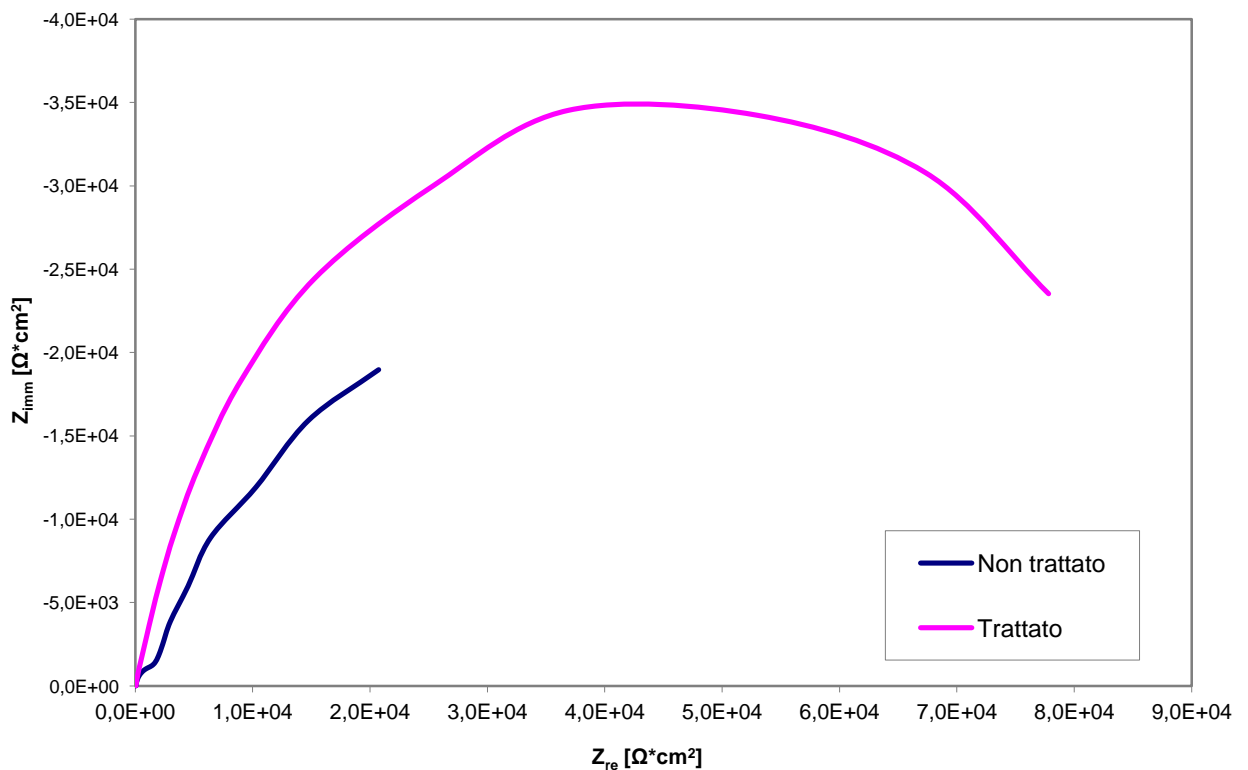


Figura 10.3 Diagramma di Nyquist per la lega 2024 ottenuto in una soluzione 0,35% NaCl

	2024 non trattato	2024 trattato con plasma fermo
$R_1 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	52	59
$Q [\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}]$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$4,231 \cdot 10^{-6}$
n	0,79885	0,85
$R_2 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	3662	91071

Si osserva già graficamente un miglioramento nella resistenza a corrosione del campione trattato con plasma fermo rispetto al tale quale in quanto l'ampiezza del semicerchio risulta essere molto maggiore nel caso della lega trattata. Questo viene confermato anche dall'analisi dei risultati ottenuti fittando i dati sperimentali. Possiamo infatti notare un buon incremento nel valore di R_2 , la resistenza a polarizzazione, ad indicare un aumento della resistenza a corrosione. Il valore di n è, anche in questo caso, vicino all'unità e questo consente di considerare il parametro Q come una semplice capacità. Il valore di Q subisce un netto decremento, pari a quasi due ordini di grandezza, nel passaggio dal campione tale quale a quello trattato. Essendo Q inversamente proporzionale alla resistenza a corrosione questa aumenta.

Anche in questo caso i risultati sono concordi rispetto a quanto ottenuto con le prove di polarizzazione: il miglioramento della resistenza a corrosione dopo il trattamento con plasma atmosferico è quindi confermato anche per la lega 2024.

10.3 Lega 7020

Il diagramma di Nyquist e la tabella con i risultati del fitting per la lega 7020 sono quelli di seguito riportati.

	7020 non trattato	7020 trattato con plasma fermo
$R_1 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	52,53	42,07
$Q [\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}]$	$1,0348 \cdot 10^{-5}$	$7,3716 \cdot 10^{-6}$
n	0,87375	0,85471
$R_2 [\Omega \cdot \text{cm}^2]$	17611	158420

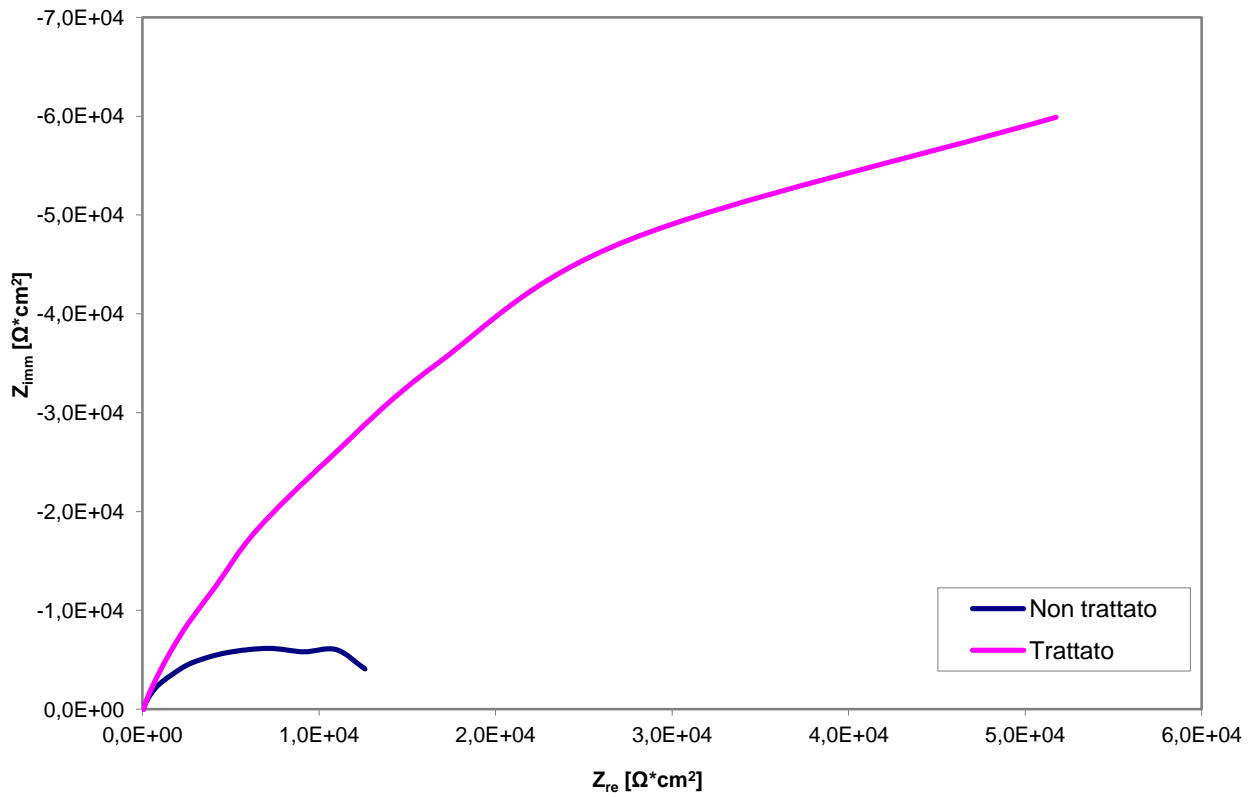


Figura 10.4 Diagramma di Nyquist per la lega 7020 ottenuto in una soluzione 0,35% NaCl

Osservando il grafico si vede come il semicerchio caratteristico del campione trattato è molto più ampio rispetto al semicerchio del campione non trattato; questo indica come lo strato di ossido conferisca una maggiore resistenza a corrosione dopo il trattamento con il plasma atmosferico. L'osservazione grafica viene confermata dai risultati del fitting riportati in tabella; notiamo a riguardo innanzi tutto l'incremento di un ordine di grandezza della resistenza a polarizzazione R_2 che indica appunto un calo nella i_{corr} e quindi un aumento della resistenza a corrosione. Inoltre il valore di Q , che visti i valori quasi unitari di n rappresenta anche in questo caso una capacità, subisce un netto calo. Anche questo, come già detto è indice di un aumento della resistenza a corrosione. Possiamo quindi affermare che questi risultati confermano quelli ottenuti in precedenza e cioè che il trattamento con plasma atmosferico migliora la resistenza a corrosione del materiale.

10.4 Lega 6061

Il diagramma di Nyquist e la tabella con i risultati del fitting per la lega 6061 sono quelli di seguito riportati.

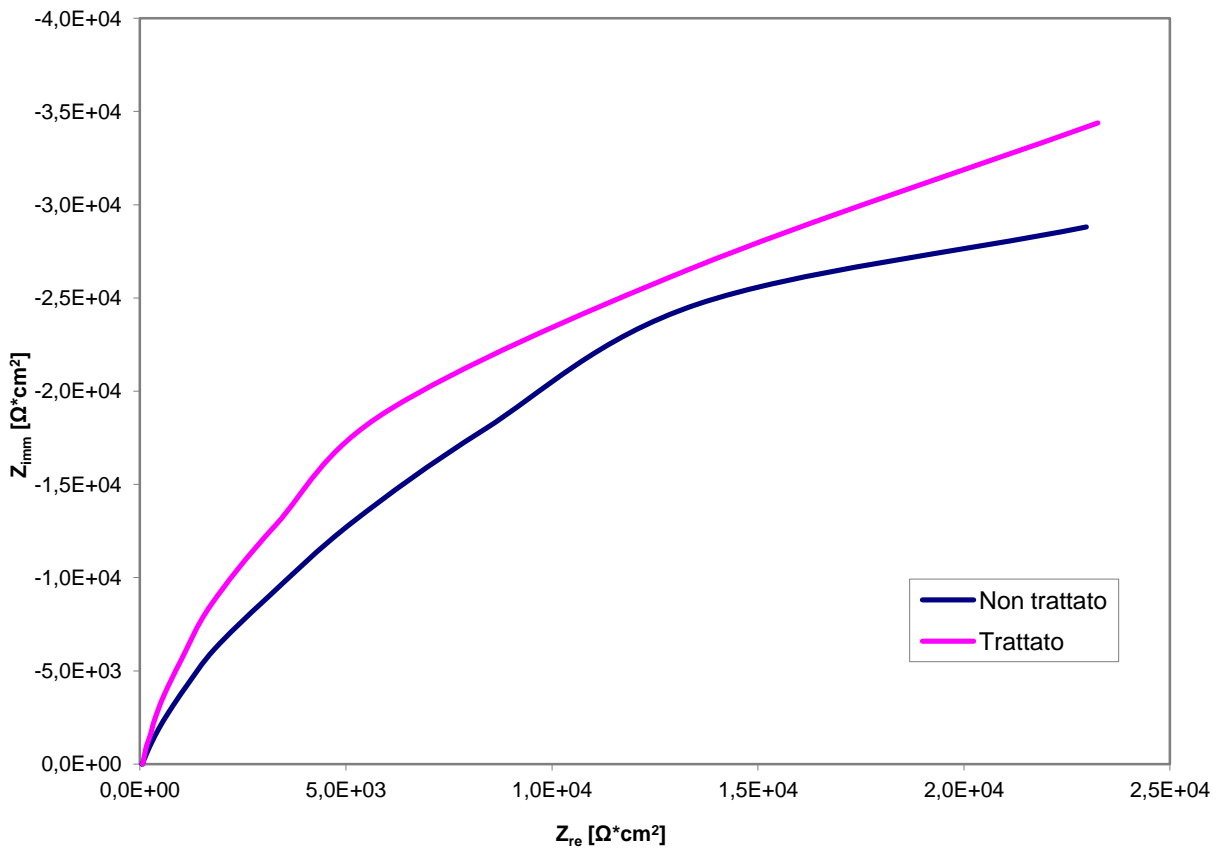


Figura 10.5 Diagramma di Nyquist per la lega 6061 ottenuto in una soluzione 0,35% NaCl

	6061 non trattato	6061 trattato con plasma fermo
R_1 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	53,77	64,9
Q [$\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}$]	$6,29 \cdot 10^{-6}$	$1,415 \cdot 10^{-6}$
n	0,87225	0,94818
R_2 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	109640	69430

In questo caso l'andamento del diagramma di Nyquist risulta essere diverso rispetto alle leghe precedentemente considerate, in quanto l'ampiezza dei semicerchi relativi al campione trattato e non trattato sono più o meno uguali. Anche i risultati del fitting portano a conclusioni diverse: se è vero infatti che si ha anche in questo caso una leggera diminuzione della Q (interpretabile sempre come una capacità visti gli n quasi unitari) si ha però anche una diminuzione della resistenza alla polarizzazione R_2 , con conseguente diminuzione della resistenza a corrosione.

Le prove di impedenza in questo caso confermano come siano presenti delle anomalie nel comportamento della lega 6061 rispetto a quello delle altre leghe di alluminio, cosa che già si

era notata con le prove di polarizzazione. Le ragioni di questo comportamento anomalo sono probabilmente da ricercarsi nella microstruttura della lega e in particolare in una cattiva distribuzione degli intermetallici. La lega risulta essere infatti segregata. Questo non fa altro che amplificare una delle principali problematiche del plasma cioè la disuniformità del trattamento. Se a questo aggiungiamo un metallo già di per sé segregato ecco che l'effetto del trattamento può non essere lo stesso che si ottiene per le altre leghe.

Riassumendo quelli che sono i risultati ottenuti con le prove di impedenza sulle leghe di alluminio, possiamo dire che tali prove confermano tutti i risultati già visti con le prove di polarizzazione anodica. In particolare possiamo confermare che il trattamento al plasma atmosferico ed in particolare quello con plasma fermo consente di migliorare la resistenza a corrosione andando a migliorare l'effetto protettivo dello strato di ossido passivante. Questo avviene per tutti i campioni trattati, tranne che per quelli della lega 6061 che conferma il comportamento anomalo che già aveva evidenziato nelle prove precedenti.

10.5 Acciaio SAF2507

Tra le varie soluzioni in cui erano state fatte le prove di polarizzazione per questo acciaio sono state effettuate le prove di impedenza solo nelle due più aggressive: 1,75% NaCl e 0,5M H₂SO₄.

10.5.1 Soluzione 1,75% NaCl

La tabella riassuntiva con i risultati del fitting è quella di seguito riportata:

	SAF2507 non trattato	SAF2507 trattato con plasma a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)
R ₁ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	15	13
Q [$\text{F} \cdot \text{Hz}^{1-n}$]	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
n	0,79	0,825
R ₂ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	1395	6500

Il diagramma di Nyquist ottenuto per il campione tale quale e per quello trattato con plasma a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s) operando in questa soluzione è invece quello qui riportato:

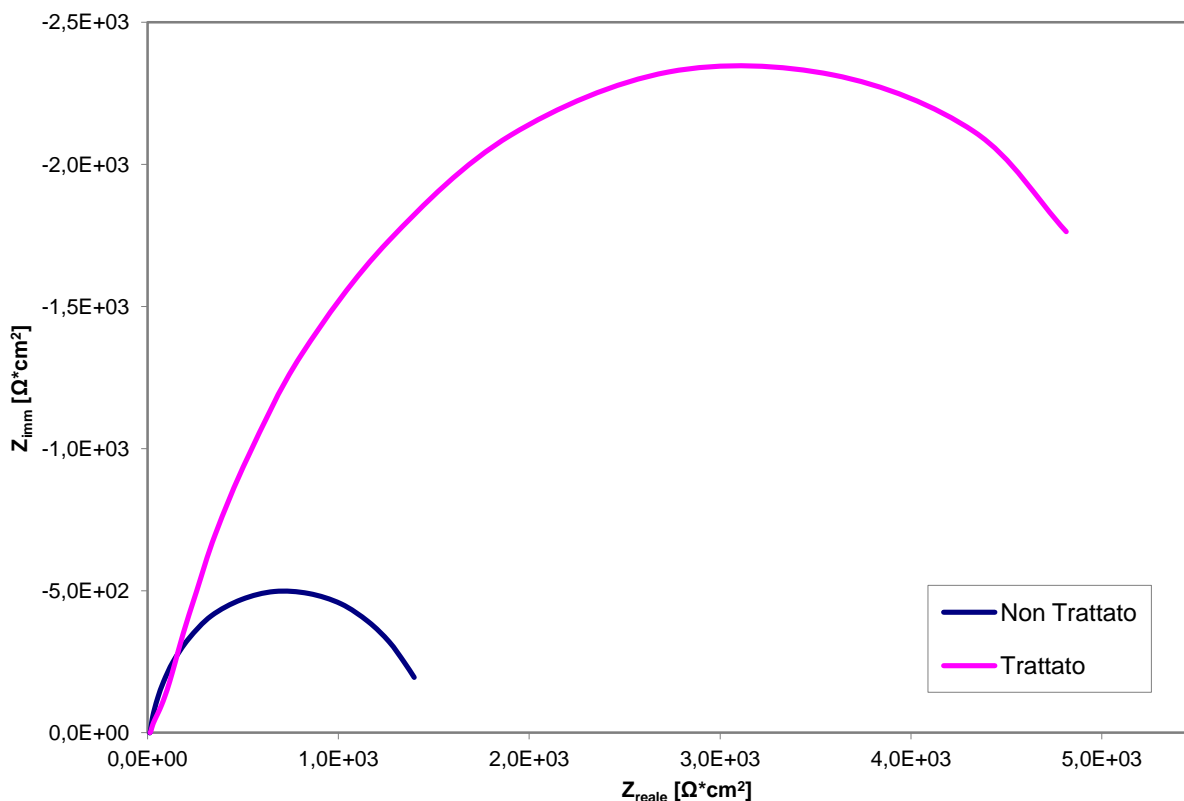


Figura 10.6 Diagramma di Nyquist per l'acciaio SAF2507 ottenuto operando con una soluzione 1,75%NaCl

Già dall'osservazione del diagramma di Nyquist si evidenzia un miglioramento nel comportamento a corrosione a seguito del trattamento con plasma atmosferico: l'arco di cerchio relativo al campione trattato è infatti decisamente più ampio rispetto al campione tale quale. L'analisi grafica viene confermata dai risultati del fitting in cui il valore di R_2 , che rappresenta la resistenza a polarizzazione e che è direttamente proporzionale alla resistenza a corrosione, aumenta considerevolmente. I valori di n vicini all'unità consentono di interpretare il parametro Q semplicemente come una capacità C e il fatto che il valore di tale parametro diminuisca di circa un ordine di grandezza, passando dal campione non trattato a quello trattato, è indicativo di un miglioramento della resistenza a corrosione poiché, come già detto, Q è direttamente proporzionale all'area effettiva di corrosione e inversamente proporzionale allo spessore dello strato protettivo.

Le prove EIS per questo acciaio in soluzione 1,75% NaCl permettono quindi di verificare un miglioramento della resistenza a corrosione a seguito del trattamento con plasma atmosferico confermando quindi i risultati ottenuti con le prove di polarizzazione anodica.

10.5.2 Soluzione 0,5M H₂SO₄

Il diagramma di Nyquist ottenuto per il campione tale quale e quello trattato con plasma a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s) operando in questa soluzione è quello qui riportato:

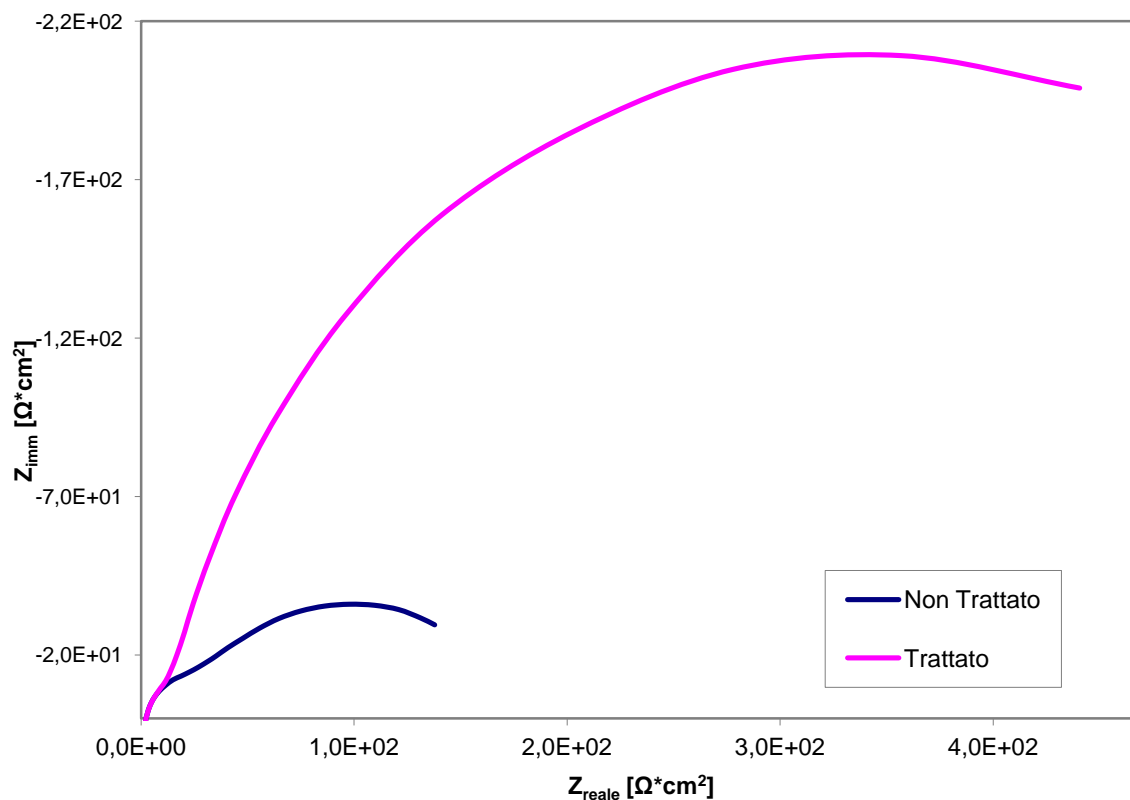


Figura 10.7 Diagramma di Nyquist per l'acciaio SAF2507 ottenuto operando con una soluzione 0,5M H₂SO₄

La tabella riassuntiva con i risultati del fitting è invece quella di seguito riportata:

	SAF2507 non trattato	SAF2507 trattato con plasma a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s)
R ₁ [Ω*cm ²]	11	15
Q [F*Hz ¹⁻ⁿ]	$1,591 \cdot 10^{-3}$	$9,06 \cdot 10^{-4}$
n	0,81	0,78
R ₂ [Ω*cm ²]	120,3	783,2

Anche in questo caso già la semplice osservazione del diagramma di Nyquist consente di capire come il trattamento con plasma atmosferico porti a migliorare la resistenza a

corrosione: il campione trattato è descritto infatti da un arco di cerchio decisamente più ampio rispetto al tale quale.

Il miglioramento viene confermato anche dai risultati del fitting in cui possiamo osservare un netto incremento nella R_2 (interpretabile come resistenza alla polarizzazione) e un calo di circa un ordine di grandezza nella Q (interpretabile come una capacità C visti i valori quasi unitari di n).

Le prove EIS confermano quindi, anche in questa soluzione, i risultati delle prove di polarizzazione anodica evidenziando un miglioramento della resistenza a corrosione dovuto al trattamento con plasma atmosferico.

In conclusione le prove di spettroscopia di impedenza effettuate sull'acciaio SAF2507 hanno verificato come il trattamento con plasma atmosferico realizzato con APPJ a velocità due ($2 \cdot 10^{-3}$ m/s) porti a migliorare la resistenza a corrosione dovuta allo strato di ossido superficiale. Le prove EIS confermano quindi in tutti i casi i risultati delle prove di polarizzazione anodica.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi si è valutato l'effetto del trattamento con plasma atmosferico sulla superficie delle leghe di alluminio e degli acciai inox. Pur essendo infatti il trattamento con plasma oramai piuttosto diffuso, non si trovano in letteratura studi approfonditi sul reale effetto che questo provoca sullo strato di ossido superficiale che ricopre questi materiali.

Si è studiato in particolare l'effetto del trattamento con plasma sullo spessore e la composizione dell'ossido attraverso delle analisi al SIMS, mentre l'effetto sulla resistenza a corrosione è stato valutato tramite prove elettrochimiche, in particolare prove di polarizzazione anodica e di spettroscopia di impedenza (EIS).

L'analisi al SIMS evidenzia come il trattamento con plasma atmosferico, generato a partire da aria compressa con APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet), induca un incremento di spessore dello strato di ossido superficiale. Questo infatti passa per l'alluminio e le sue leghe da 6-8 nm a 15-16 nm mentre per l'acciaio passa da 1,5 a 4 nm.

Le analisi al SIMS hanno anche evidenziato che lo strato di ossido superficiale nell'acciaio SAF2507 è composto da Fe, Cr, Mo e Ni. Si osserva come la parte più esterna sia ricca in ferro mentre il nichel si concentra all'interfaccia metallo-ossido. La zona intermedia risulta invece essere ricca in cromo e molibdeno. Questo risultato è in accordo con quanto si trova in letteratura per strati ossidati, ottenuti in ambienti ossidanti o con apposite soluzioni, sugli acciai inossidabili.

Per la lega 2024 l'analisi ha evidenziato che lo strato di ossido nativo è composto da alluminio e rame. Dopo il trattamento lo strato superficiale risulta essere costituito principalmente da alluminio.

Il resto del lavoro è stato, come detto, dedicato all'analisi dell'influenza del trattamento con plasma sulla resistenza a corrosione. I risultati, sia per quello che riguarda le leghe di alluminio che per acciai inossidabili, hanno evidenziato come la resistenza a corrosione aumenti a seguito del trattamento con plasma atmosferico. L'effetto del trattamento risulta essere più o meno evidente a seconda della particolare tipologia di materiale e della soluzione aggressiva utilizzata.

Il miglioramento del comportamento a corrosione è certamente correlabile con l'incremento di spessore dello strato di ossido che è stato riscontrato attraverso le analisi al SIMS; infatti

un ossido più spesso, se mantiene compattezza paragonabile a quello dello strato nativo, offre sicuramente una maggiore protezione rispetto ad uno più sottile. Sarebbero comunque necessarie a riguardo delle analisi XPS per verificare lo stato di ossidazione degli elementi nello strato di passivazione.

L'aumento della resistenza a corrosione dovuto al trattamento con plasma atmosferico è collegabile con le seguenti evidenze elettrochimiche ottenute per i campioni trattati rispetto a quelli non trattati:

- Una diminuzione della corrente di corrosione i_{corr} (evidente soprattutto per le leghe di alluminio)
- Una nobilitazione in termini di potenziale E_{corr} (evidente soprattutto per gli acciai inox)
- Una riduzione nella corrente anodica (soprattutto per gli acciai inox)
- Un aumento della resistenza alla polarizzazione (determinato con le prove di impedenza)

Uniche anomalie rispetto a questi risultati sono il comportamento della lega 6061 e dell'acciaio AISI420 nei quali il miglioramento della resistenza a corrosione non si evidenzia, presumibilmente per ragioni microstrutturali.

In questo lavoro sono stati confrontati gli effetti, in termini di variazione della resistenza a corrosione, di trattamenti con plasma diversi. Si è verificato come per l'alluminio e le sue leghe il trattamento che porta a migliorare maggiormente il comportamento a corrosione sia il trattamento con plasma mantenuto fermo un minuto in vari punti del campione (se lo confrontiamo con i trattamenti con plasma in movimento). Per queste leghe quindi un maggiore tempo di permanenza del plasma sulla superficie ha portato ad effetti benefici. Inoltre è stato verificato come i miglioramenti ottenuti attraverso il trattamento non vengano persi nel corso del tempo: i campioni lasciati all'aria una settimana dopo il trattamento presentano infatti resistenza a corrosione uguale se non migliore rispetto a quelli testati subito dopo l'uso del plasma. Comportamento diverso presenta invece l'acciaio inox, in cui il trattamento con plasma mantenuto fermo sulla superficie risulta essere peggiore rispetto a quello con plasma in movimento. Questo è presumibilmente dovuto al fatto che l'azione prolungata del plasma rompe lo strato di ossido che già si è formato, esponendo così parzialmente il materiale all'ambiente esterno.

In conclusione quindi possiamo affermare che l'utilizzo del trattamento con plasma atmosferico induce un miglioramento della resistenza a corrosione nelle leghe di alluminio e

negli acciai inox. Tale miglioramento si può ritenere collegato con l'aumento di spessore dell'ossido che il trattamento con plasma provoca; infatti a parità di compattezza uno strato passivante più spesso assicura maggiore protezione anche se a riguardo sono necessarie ulteriori analisi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Cristian Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier, 2004
- [2] Edward Ghali, *Corrosion resistance of aluminium and magnesium alloys, understandings, performance, testing*, Wiley, 2010
- [3] V.S. Sastri, Edward Ghali, Mimoun Elboujdaini, *Corrosion prevention and protection, practical solutions*, Wiley, 2007
- [4] G.Bianchi, F.Mazza, *Corrosione e protezione dei metalli*, AIM, 2005
- [5] D.A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, Maxwell Mcmillan int., 1992
- [6] C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*, 1992
- [7] I.J. Palmear, *Light alloys, metallurgy of the light metals*, Arnold, 1995
- [8] Pietro Pedeferrri, *Corrosione e protezione dei materiali*, dispense per il corso di corrosione e protezione dei materiali, 2005
- [9] Metal Handbook, Vol.9 *Metallography and microstructures*, American society of metals, 1985
- [10] Giuseppe Palombarini, *Dispense del corso di Metallurgia*
- [11] D.S. McPhail, *Applications of secondary ion mass spectrometry (SIMS) in materials science*, j.mater.sci. 41 (2006) 873-903
- [12] Giovanni Principi, *Dispense del corso di caratterizzazione dei materiali*
- [13] G.S. Selwyn, H.W. Hermann, J. Park, I Henins, *Materials processing using atmospheric pressure plasma jet*, Physics division progress report 1999-2000
- [14] Andreas Schütze, James Y. Jeong, Steven E. Babayan, Jaeyoung Park, Gary S. Selwyn, Robert F. Hicks, *The atmospheric pressure plasma jet : a review and comparison to other plasma sources*, IEE transactions on plasma science, vol.26, no.6, December 1998
- [15] Claire Tendero, Cristelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison, Philippe Leprince, *Atmospheric pressure plasmas: A review*, Spectrochimica Acta, Part B 61 (2006) 2-30

[16] M.C. Kim, S.H. Yang, J.-H. Boo, J.G. Han, *Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics*, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 839-844

[17] Shen Tang, Oh-June Kwon, Na Lu, Ho-Suk Choi, *Surface characteristic of AISI 304L stainless steel after an atmospheric pressure plasma treatment*, Surface and Coatings Technology 195 (2005) 298-306

[18] Dong.H. Shin, Chan U. Bang, Jong H. Kim, Yong C. Hong, Han S. Uhm, Dae K. Park, Ki H. Kim, *Treatment of metal surface by atmospheric microwave plasma jet*, IEE transactions on plasma science, vol.34, No.4, August 2006

[19] Hans W. Herrmann, Gary S. Selwin, Jaeyoung Park, Ivars Henins, Louis Rosocha, *Atmospheric pressure plasma jet*, Los Alamos national laboratory, P-24 Plasma Physics, M/S E526, Los Alamos, NM87544, USA

[20] F. Mansfeld, Y. Wang, *Development of "stainless" aluminium alloys by surface modifications*, Materials science and engineering A198 (1995) 51-61

[21] J. O'M. Bockris, Lj. V. Minevski, *On the mechanism of passivity of aluminium and aluminium alloys*, J. Electroanal. Chem., 349(1993) 375-414

[22] M.Textor, M. Amstutz, *Surface analysis of thin films and interfaces in commercial aluminium products*, Analytica chimica acta 297 (1994) 15-26

[23] D. Mandrino, Č. Donik, M. Jenko, *AES of thin oxide layers on a duplex stainless steel surface*, Surface and interface analysis 42 (2010), 762-765

[24] H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao, X.G. Li, *Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution*, Applied surface science 258 (2011) 631-639

[25] V. Moutarlier, M.P. Gingandet, B. Normand, J. Pagetti, *EIS characterization of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species*, Corrosion Science 47 (2005) 937-951

SITI INTERNET

[26] www.plasmatreat.it

