



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**Dipartimento di Ingegneria Industriale DII**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Caratterizzazione di rivestimenti PEO con particelle di rame per  
applicazioni antifouling in acciaio rivestito con lega Al-Zn

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Luca Pezzato

Daniel fanchin 1175305

Anno Accademico 2020/2021



## ABSTRACT

I metalli immersi in ambiente marino subiscono fenomeni di corrosione e di biofouling. Questi due processi interagiscono tra di loro enfatizzandone e peggiorandone ulteriormente le prestazioni. Il processo PEO è un innovativo trattamento superficiale che permette un incremento della resistenza ad usura e a corrosione in maniera più significativa rispetto l'anodizzazione tradizionale. In questo lavoro di tesi, si è andato a studiare le proprietà antifouling e la resistenza a corrosione di campioni di acciaio rivestito in lega di Al-Zn trattati con PEO contenente particelle di rame. I rivestimenti PEO sono stati ottenuti ad alte densità di corrente e per periodi di trattamento brevi. Le particelle sono state incorporate nello strato PEO semplicemente inserendole nell'elettrolita. Le caratterizzazioni delle proprietà di resistenza a corrosione sono state effettuate con prove di polarizzazione anodica, spettroscopia di impedenza e immersione in soluzione aggressiva. Le proprietà antifouling sono state valutate invece tramite immersione di campioni in acqua di mare e acquisendo le immagini allo stereoscopio ad intervalli di tempo regolari.



# INDICE

<b>Capitolo 1 – PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION - PEO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Generalità.....	1
1.2 Setup Sperimentale .....	2
1.3 Meccanismo del processo PEO .....	3
1.4 Parametri di processo e proprietà del rivestimento.....	7
1.4.1 Materiale del substrato.....	7
1.4.2 Elettrolita.....	7
1.4.3 Regime elettrico.....	8
1.4.4 Temperatura .....	9
1.4.5 Resistenza a corrosione .....	9
1.4.6 Proprietà meccaniche.....	9
<b>Capitolo 2 – MATERIALI E METODI</b> .....	<b>11</b>
2.1 Materiale base.....	11
2.2 Plasma electrolytic oxidation - PEO.....	12
2.3 Potenziostato.....	13
2.4 Immersioni in acqua di mare .....	16
2.5 Diffrazione dei raggi X - XRD .....	16
2.6 Verniciatura .....	18
2.7 Microscopio elettronico a scansione - SEM .....	19
2.8 Stereomicroscopio .....	20
<b>Capitolo 3 – RISULTATI SPERIMENTALI</b> .....	<b>21</b>
3.1 Selezione preliminare parametri operativi PEO .....	21
3.2 Analisi e caratterizzazione rivestimenti PEO con e senza particelle di Cu .....	23
3.2.1 Analisi microscopica .....	24
3.2.2 Curve di polarizzazione anodica .....	29

3.2.3 <i>Spettroscopia d'impedenza - EIS</i> .....	30
3.3 <i>Analisi e caratterizzazione rivestimenti PEO con particelle di rame di diversa distribuzione dimensionale</i> .....	34
3.3.1 <i>Analisi microscopica</i> .....	35
3.3.2 <i>Comparazione micrografie campioni con particelle di diversa distribuzione dimensionale</i> .....	36
3.3.3 <i>Curve di polarizzazione anodica</i> .....	38
3.3.4 <i>Spettroscopia d'impedenza - EIS</i> .....	40
3.4 <i>Caratterizzazione proprietà antifouling dei rivestimenti</i> .....	42
3.5 <i>Prove di immersione di campioni verniciati</i> .....	48
3.5.1 <i>Analisi microscopica</i> .....	48
3.5. <i>Prove d'immersione</i> .....	51
<b>Capitolo 4 – CONCLUSIONI</b> .....	58
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	60

# CAPITOLO 1

## PLASMA ELECTROLYTIC OXYDATION - PEO

### 1.1 Generalità

Il plasma electrolytic oxydation (PEO), chiamato anche micro-arc oxidation (MAO), è un processo elettrochimico che permette la formazione di un rivestimento ossido-ceramico sulla superficie di diversi materiali metallici come Alluminio, Titanio, Magnesio e Zirconio. Lo strato superficiale convertito conferisce al substrato un miglioramento della resistenza a corrosione e delle proprietà meccaniche. A differenza dell'anodizzazione convenzionale, il PEO opera a potenziali superiori rispetto al potenziale di breakdown. Questo permette al sistema di stabilire lo stato al plasma in cui, sotto polarizzazione anodica, il metallo è localmente convertito in un film ceramico protettivo formato dal materiale stesso, ossigeno e i componenti dell'elettrolita.

Rispetto all'anodizzazione semplice e all'anodizzazione dura, il trattamento PEO porta alla formazione di strati più resistenti, compatti e spessi come evidenziato nella seguente tabella (1.1)

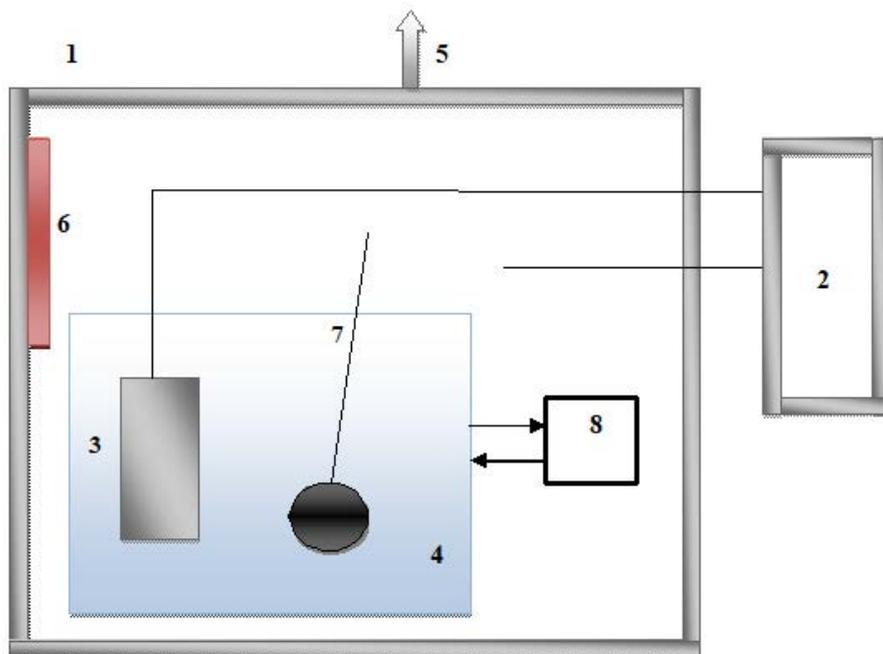
	Anodizzazione convenzionale	Anodizzazione dura	PEO
Voltaggio (V)	10-50	20-120	<b>150-800</b>
Densità corrente (A/dm <sup>2</sup> )	0.5-2.5	1.5-3.0	5-20
Pretrattamento	si	si	<b>no</b>
Temperatura di trattamento (°C)	0-30	<10	<50
Elettrolita	Acido	Acido	<b>Alcalino diluito</b>
<b>Durezza (HV)</b>	150-300	300-600	800-2000 (Al)
<b>Spessore (µm)</b>	0.1-3	40-70	fino a 200
Struttura	Amorfa	Amorfa	Amorfa+(nano)cristallina
Porosità	+++	+++	<b>+(+)</b>
<b>Calo della Resistenza a fatica</b>	+	+++ (50%)	<b>++ (25%)</b>
<b>Resistenza ad usura</b>	+	+++	<b>++++</b>
<b>Resistenza a corrosione</b>	+	++	<b>+++</b>
Capacità di Isolamento Elettrico	+	++	<b>+++</b>

Fig 1.1. Confronto tra anodizzazione convenzionale, anodizzazione dura e PEO [11]

## 1.2 Setup sperimentale

Una rappresentazione schematica dell'apparecchiatura necessaria per il processo PEO è mostrata nella figura 1.2. Il setup consiste in:

- 1) Contenitore isolato
- 2) Generatore di corrente
- 3) Campione del materiale da trattare (anodo)
- 4) Catodo in acciaio
- 5) Cappa di aspirazione fumi
- 6) Finestrella per visione
- 7) Agitatore magnetico per la soluzione
- 8) Sistema di raffreddamento della soluzione



**Fig 1.2.** *Rappresentazione schematica dell'apparecchiatura per trattamento PEO*

Prima di procedere al trattamento PEO il campione viene sgrassato tramite ultrasuoni in una soluzione contenente acetone e lasciato quindi asciugare in aria. Successivamente al trattamento il campione, prima di essere caratterizzato, deve essere pulito con acqua distillata e messo ad asciugare in aria secca per poter rimuovere le impurità dell'elettrolita rimaste sulla superficie.

### 1.3 Meccanismo del processo PEO

Il processo PEO è caratterizzato da scariche elettriche, che si sviluppano sotto un forte campo elettrico in un sistema costituito dal substrato, dallo strato di ossido, dalla presenza di gas e dall'elettrolita. Quest'ultimo determina la morfologia e la composizione dei rivestimenti prodotti. Il trattamento ha origine nell'ossidazione anodica dei metalli; quando un elettrodo metallico viene polarizzato anodicamente in un elettrolita, sono possibili reazioni diverse [1]:

- Elettrodo metallico non solubile nell'elettrolita: evoluzione dell'ossigeno tramite elettrolisi dell'acqua
- Elettrodo metallico solubile nell'elettrolita: formazione di sali costituiti dal materiale dell'elettrodo e dai componenti dell'elettrolita e conseguentemente l'elettrodo viene consumato
- Reazione tra materiale dell'anodo con l'ossigeno fornito dall'elettrolita: formazione di un sottile strato passivo che risulta non solubile o appena solubile nella soluzione. I film passivi sono generalmente composti da ossidi e idrossidi del materiale anodico, ma è possibile anche la formazione di composti più complessi di componenti del substrato e dell'elettrolita.

Per evitare che lo strato superficiale formato si distacchi, il volume delle celle unitarie dei prodotti di reazione deve essere in rapporto favorevole rispetto al volume delle celle unitarie del materiale di substrato. Nel caso degli ossidi metallici questo è identificato con il rapporto Pilling-Bedworth (PBR). Per poter formare un film passivo tecnologicamente rilevante è fondamentale che non mostri conducibilità elettronica, ma piuttosto conducibilità ionica. Questo comportamento dipende dalla combinazione di metallo dell'elettrodo e della soluzione elettrolitica. La formazione di uno strato d'ossido conduttore di ioni determina una significativa resistenza elettrica. Uno schema delle reazioni chimiche è rappresentato nella seguente tabella.

REAZIONE	DESCRIZIONE	POSIZIONE
$H_2O \Leftrightarrow 2H^+ + O^{2-}$	Dissociazione dell'acqua	-
$Me \Leftrightarrow Me^{n+} + ne^-$		
$xMe^{n+} + yO^{2-} \Leftrightarrow Me_xO_y$	Ossidazione del metallo/idratazione	anodo
$xMe^{n+} + y(OH)^- \Leftrightarrow Me_x(OH)_y$		
$nH^+ + ne^- \Leftrightarrow 0.5nH_2$	Evoluzione Idrogeno	Catodo
$xMe + yH_2O \Leftrightarrow Me_xO_y + yH_2$	Reazione generale	-

Fig 1.3. Schematizzazione reazioni chimiche durante la formazione dello strato di ossido/idrossido

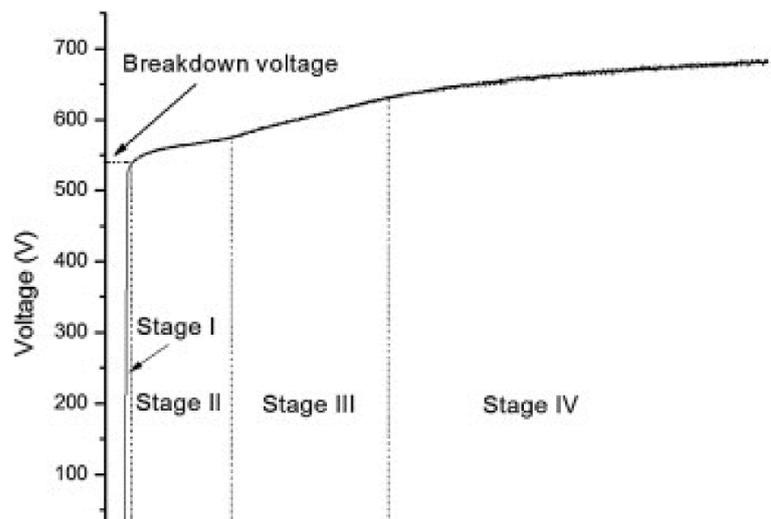
Un processo galvanostatico, controllato in corrente, è caratterizzato da un forte aumento della tensione di cella entro i primi secondi. È necessario aumentare l'intensità del campo elettrico per realizzare un ulteriore flusso di corrente e un'ulteriore crescita di ossido. L'aumento del potenziale anodico sul sistema elettrolita/ossido/elettrodo porta alla formazione parziale di un film di gas attorno all'elettrodo. Questo film è costituito da ossigeno, derivante dal processo elettrochimico, o in successivi stati di processo con elevato apporto energetico locale, decomposizione termica o vaporizzazione dell'acqua. Inoltre, il film formato aumenta ulteriormente la resistenza elettrica nel sistema elettrolita/gas/ossido/elettrodo. Pertanto, per poter promuovere ulteriormente un flusso di corrente è richiesto un aumento del potenziale fino a quando l'intensità del campo elettrico nel sistema descritto raggiunge un valore critico e si raggiunge il *breakdown*. Il *breakdown* è principalmente influenzato dal materiale del substrato e dalla composizione dell'elettrolita, mentre è indipendente dalla densità di corrente, dalla temperatura, dalla rugosità superficiale e dall'agitazione della soluzione elettrolitica.

Fornendo quindi elettroni all'interfaccia elettrolita/gas, si sviluppa un canale di scarica che penetra nello strato di ossido. All'interno del canale di scarica, gli ioni attivati termicamente provenienti dal metallo del substrato vengono espulsi e si allontanano a causa della migrazione del campo elettrico, mentre gli anioni  $O^{2-}$  si spostano verso il substrato. L'ossido si forma quindi in una reazione degli ioni del substrato e degli ioni ossigeno e si deposita nelle regioni di confine del canale. Il canale di scarica è caratterizzato da un flusso di corrente locale di un ordine di grandezza di diversi kiloampere

su centimetro quadro, che si traduce in un'elevata densità di energia. All'inizio le scariche di *breakdown* sono concentrate su quelle regioni superficiali con la più alta intensità di campo elettrico: in questa situazione sono visibili piccole microscariche sulla superficie.

Dopo il forte aumento iniziale del potenziale di cella, si osserva un aumento meno pronunciato della tensione o una leggera diminuzione.

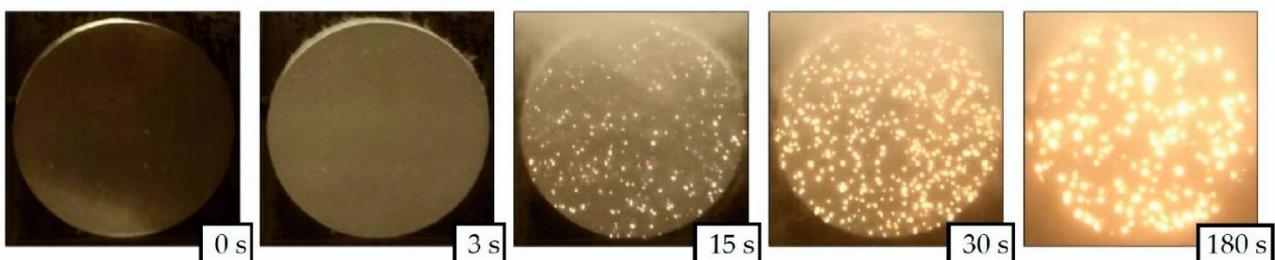
Durante il processo le scariche diventano sempre più grandi. Pertanto, l'energia all'interno delle scariche aumenta. Questo porta ad una serie di conseguenze [2]:



**Fig 1.4.** Diagramma schematico della variazione di potenziale nel tempo, durante un trattamento PEO in corrente continua (DC)

- Promozione della formazione di fasi cristalline ad alta temperatura ( $\alpha$ -allumina). Questo non implica solo la formazione diretta di questi composti, ma anche la trasformazione di fase dell'ossido già formato nelle fasi successive del processo.
- Le zone in prossimità del canale di scarica si scaldano; poiché la tensione di breakdown diminuisce all'aumentare della temperatura, viene promossa una nuova scarica in prossimità della scarica precedente. Inoltre, non si verifica nessun effetto negativo all'anodo, in quanto l'influenza termica di ciascuna scarica è limitata a piccoli volumi. Il substrato non subisce un riscaldamento significativo
- Possibile rifusione dell'ossido. Poiché la dissipazione del calore verso l'elettrolita è generalmente maggiore di quella del substrato, le regioni vicine al substrato possono presentare una morfologia diversa rispetto alle zone più esterne
- Le scariche più grandi possono distruggere il rivestimento ceramico formato. Il verificarsi di queste scariche dannose dipende dai parametri di processo. Questo generalmente avviene diversi minuti dopo l'inizio del trattamento. Generalmente la tensione della cella continua ad aumentare ad una velocità relativamente bassa, ma di solito diminuisce istantaneamente con il verificarsi di scariche estese e deterioranti. Il tempo necessario per raggiungere questa fase è dipendente dai parametri di processo. È quindi consigliato scegliere dei parametri operativi in modo da evitare questa fase critica.

Un esempio dell'evoluzione delle scariche su un campione della in un elettrolita alcalino-silicato è rappresentato in figura 1.5.



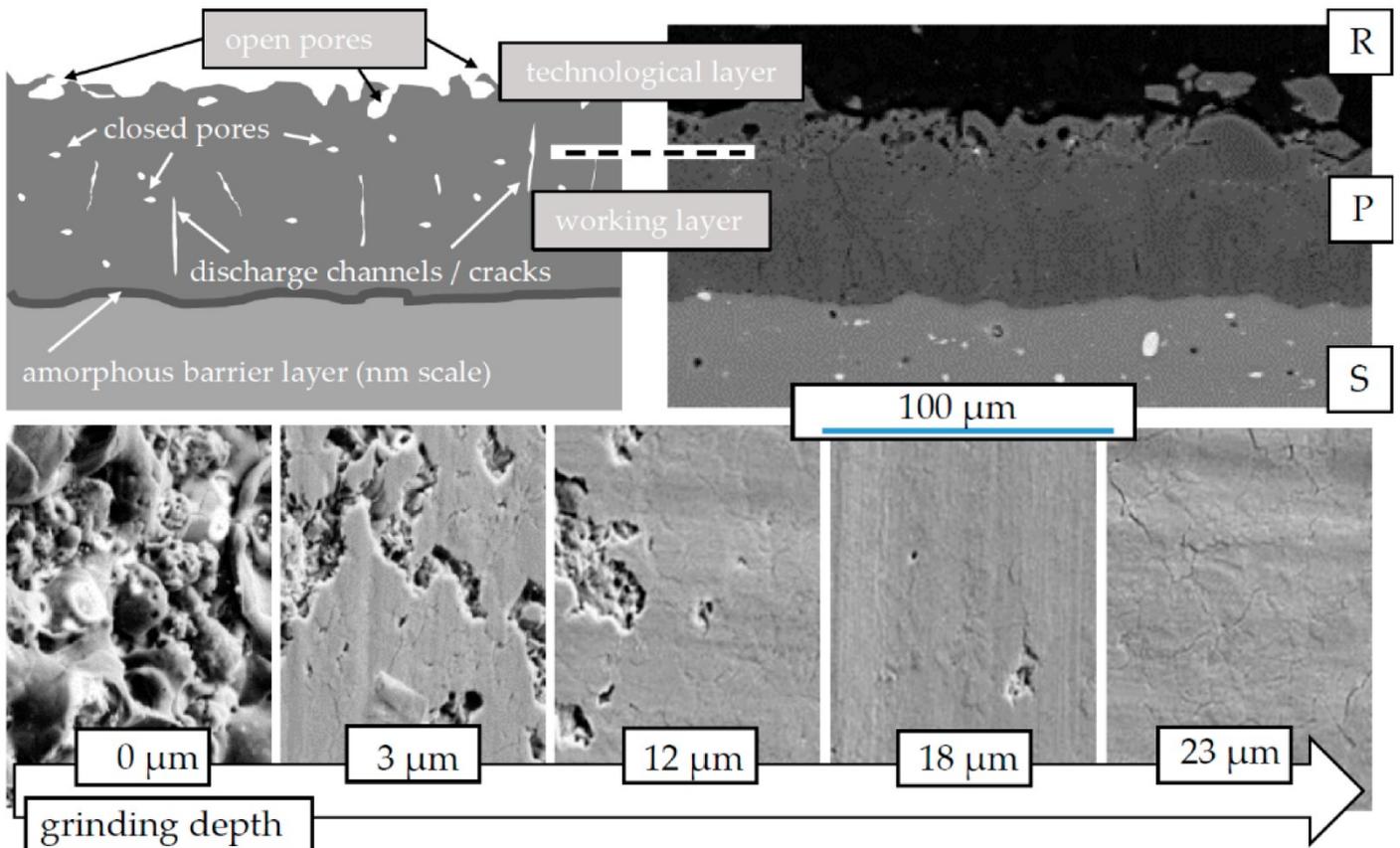
**Fig 1.5.** *Evoluzione nel tempo della distribuzione e intensità delle scariche durante il processo PEO in soluzione alcalino-silicata*

Le regioni più luminose indicano le zone in cui le scariche risultano essere più intense. Si osserva inoltre una crescita di intensità delle scariche e una diminuzione del loro numero nel tempo.

La struttura del rivestimento ottenuta dopo il trattamento PEO è formata da 3 strati diversi rappresentati nella figura 1.6. I tre strati osservati sono[1]:

- Film nanometrico amorfo, quasi privo di difetti, all'interfaccia substrato ossido.
- *Working layer* compatto posto nella zona centrale del rivestimento

- *Technological layer* poroso nella zona più esterna del rivestimento



Lo spessore del *working layer* e del *technological layer* può variare da pochi micron a diverse centinaia di micron, a seconda delle condizioni in cui viene svolto il processo PEO.

## 1.4 Parametri di processo e proprietà del rivestimento

I principali parametri che influenzano il processo PEO sono: materiale del substrato, tipologia di soluzione elettrolitica, regime elettrico, temperatura.

### 1.4.1 *Materiale del substrato*

Il processo PEO è sostanzialmente un trattamento di conversione superficiale. Conseguentemente la natura dell'ossido formato dipende fortemente dalla composizione del substrato. Gli ioni metallici che partecipano alle reazioni elettrochimiche durante il processo PEO sono determinati dal materiale trattato. Generalmente, gli ossidi del metallo del substrato sono i principali costituenti dei rivestimenti. La conversione del substrato include naturalmente elementi di lega e precipitati nel metallo nonché fasi di rinforzo nel caso di compositi a matrice metallica. Nel caso dell'alluminio[1,3,4], la presenza di elementi come zinco, rame e magnesio impedisce la transizione tra fase metastabile  $\gamma$  alla fase  $\alpha$  ad alta temperatura. Inoltre, la presenza di elementi in lega influenza significativamente la distribuzione di ossido nello strato PEO formato.

Tuttavia, la composizione e la morfologia e la composizione del rivestimento non sono influenzate solo dal materiale del substrato ma anche dall'incorporazione di costituenti della soluzione elettrolitica come descritto nel successivo paragrafo.

### 1.4.2 *Elettrolita*

Sono possibili varie classificazioni degli elettroliti utilizzati nel processo PEO. Una di queste classificazioni è basata sull'incorporazione di composti estranei nel rivestimento di ossido. Gli elettroliti sono classificati come segue [1,5]:

- elettroliti che portano alla sola incorporazione dell'ossigeno
- elettroliti che portano all'incorporazione di composti estranei da parte degli anioni
- elettroliti che portano all'incorporazione di composti estranei da parte dei cationi
- elettroliti contenenti particelle macroscopiche, che vengono incorporati nell'ossido durante i processi di scarica

Le sali più comuni utilizzati per il PEO di alluminio, titanio e le loro leghe in mezzi alcalini sono: silicati, fosfati, alluminati, fluoruri e borati. Per il PEO del magnesio e delle sue leghe, al posto di elettroliti alcalini, vengono utilizzate soluzioni elettrolitiche acide o a pH neutro, ad esempio acido fosforico e/o acido bórico in combinazione con additivi organici.

Incorporando elementi forniti dall'elettrolita, la composizione dell'ossido può essere modificata in maniera sostanziale.

Per il processo PEO dell'alluminio vengono ampiamente utilizzate soluzioni contenenti silicati. Questa tipologia di elettrolita porta all'incorporazione di grandi quantità di ossidi di silicio o fasi miste di allumina-silice (ad esempio mullite). Questi composti hanno un effetto passivante sul substrato di alluminio, pur non dissolvendo l'allumina che si è formata. Questo generalmente porta ad un aumento dello spessore ottenibile e si traduce in una morfologia compatta dei rivestimenti. Al contrario, la dissoluzione dell'allumina in soluzioni fortemente alcaline consente un aggiustamento del rivestimento attraverso l'aggiunta di idrossido dall'elettrolita

### 1.4.3 Regime elettrico

La tipologia di regime elettrico utilizzato può essere determinata dai parametri di controllo (densità di corrente o tensione di cella), dal tipo di corrente fornita (corrente continua DC, corrente alternata AC, corrente pulsata UP) e dalle caratteristiche della corrente (frequenza, interruzioni, limiti) [1,2,6].

In corrente o tensione continua, gli eventi di scarica diventano sempre più intensi man mano che il trattamento PEO prosegue. Questo può causare grandi scariche con periodi di vita più lunghi, che possono avere un effetto deteriorante sia sull'ossido formato che sul substrato e quindi portare alla formazione dei difetti nel rivestimento ottenuto. Questo comportamento deriva da un eccessivo trasferimento di energia e rilascio di calore. Pertanto, spesso vengono utilizzati regimi di corrente pulsata o alternata per limitare l'effetto delle forti scariche e per facilitare la formazione di rivestimenti di ossido spessi poche centinaia di micron. Pertanto, il processo PEO può essere prolungato, il numero di difetti diminuiti e viene impedita la formazione di uno spesso *technological layer* sopra il rivestimento [4].

Nel regime a corrente pulsata, l'interruzione del flusso di corrente da tempo alla dissoluzione chimica di avvenire e può portare ad una crescita più lenta dell'ossido di barriera. Nella maggior parte dei casi, la crescita dell'ossido barriera accelera, in quanto l'interruzione del flusso di corrente consente la compensazione di potenziali gradienti di concentrazione. Inoltre, l'aumento ripido e ripetuto del parametro di controllo determina un significativo trasferimento di massa/carica verso il substrato. Dopo la formazione dello strato di ossido, il sistema si comporta come un condensatore. Ciò include che il flusso di corrente si verifica solo sopra di una certa soglia di potenziale. Ad ogni avvio dell'impulso, è probabile che si verifichi una ionizzazione da collisione e implica che l'inizio di eventi

di scarica brevi ma intensi è favorito rispetto a quelli favoriti in un regime a corrente continua. Alla chiusura del flusso di corrente, la durata dei periodi di scarica è limitata. Utilizzando questa tecnica, il processo PEO può essere eseguito per una maggiore durata senza lo sviluppo di grandi scariche deterioranti. Anche l'utilizzo di un regime alternato limita la durata delle scariche.

In generale, le interazioni del sistema substrato/elettrolita con il regime elettrico sono complesse e ancora in fase di ricerca.

#### ***1.4.4 Temperatura***

La temperatura della soluzione elettrolitica nel processo PEO può influenzare le proprietà dei rivestimenti ottenuti. A temperature molto basse il potenziale di ossidazione del substrato non è efficace e quindi questo riduce lo spessore e la durezza del rivestimento ottenuto. A temperature elevate invece può verificarsi la dissoluzione dell'ossido, conseguentemente avviene una riduzione dello spessore e della durezza del rivestimento. Sebbene nel processo PEO l'impatto della temperatura dell'elettrolita sulle proprietà dell'elettrolita sono inferiori rispetto all'anodizzazione convenzionale, è comunque necessario che la temperatura venga controllata, utilizzando un bagno termostatico, mantenendo la temperatura nell'intervallo 20÷40 °C.

#### ***1.4.5 Resistenza a corrosione***

È stato dimostrato da studi precedenti che il rivestimento PEO migliora le caratteristiche di resistenza a corrosione del materiale base, soprattutto nel caso dell'alluminio [3]. Il meccanismo di protezione dalla corrosione dei rivestimenti può essere attribuito alla natura non conduttiva dello strato di ossido e dalla sua elevata costante dielettrica. Nella fase iniziale di immersione la penetrazione del mezzo corrosivo è ostacolata dalla presenza dello strato d'ossido. Successivamente il mezzo corrosivo penetra attraverso i pori e le cricche all'interno del rivestimento raggiungendo l'interfaccia substrato/strato d'ossido. Raggiunto questo stadio i processi corrosivi sono controllati dalla diffusione dei prodotti di corrosione. La resistenza a corrosione dei rivestimenti PEO dipende dai parametri di processo precedentemente descritti. La composizione del film, lo spessore, la porosità e la presenza dei difetti influenzano il comportamento a corrosione del rivestimento PEO

#### ***1.4.6 Proprietà meccaniche***

Il processo PEO permette di ottenere rivestimenti ceramici duri, con forte compattezza superficiale e adesione al substrato. Queste caratteristiche dipendono ampiamente dalle fasi presenti nello strato,

dalla morfologia e dalla struttura. Per esempio, alte durezze e resistenza ad usura sono raggiunti nei rivestimenti PEO con elevato contenuto di  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La durezza inoltre dipende dalla presenza di porosità e il livello di micro-cricche presenti. Sono ottenibili rivestimenti contenenti allumina con durezza compresa tra 900÷2000Hv.

L'elevata resistenza ad usura permette di sostituire componenti in acciaio o ghisa nel campo automotive o aeronautico con metalli più leggeri rivestiti con PEO come ad esempio alluminio.

# CAPITOLO 2

## MATERIALI E METODI

### 2.1 Materiale base

Il materiale utilizzato è un acciaio al carbonio con un rivestimento di zinco-alluminio ottenuto tramite immersione a caldo. La composizione chimica del rivestimento risulta essere:

- 55% Alluminio
- 43.5% Zinco
- 1.5 % Silicio

Il rivestimento ha due fasi principali. Una fase è ricca in alluminio a crescita dendritica che cresce nella fase iniziale della solidificazione. L'altra fase invece è ricca di zinco e si forma quando la concentrazione di zinco nel liquido solidificante raggiunge un livello elevato. L'origine di queste fasi è spiegata facendo riferimento al diagramma di fase dell'alluminio-zinco (fig 2.1)

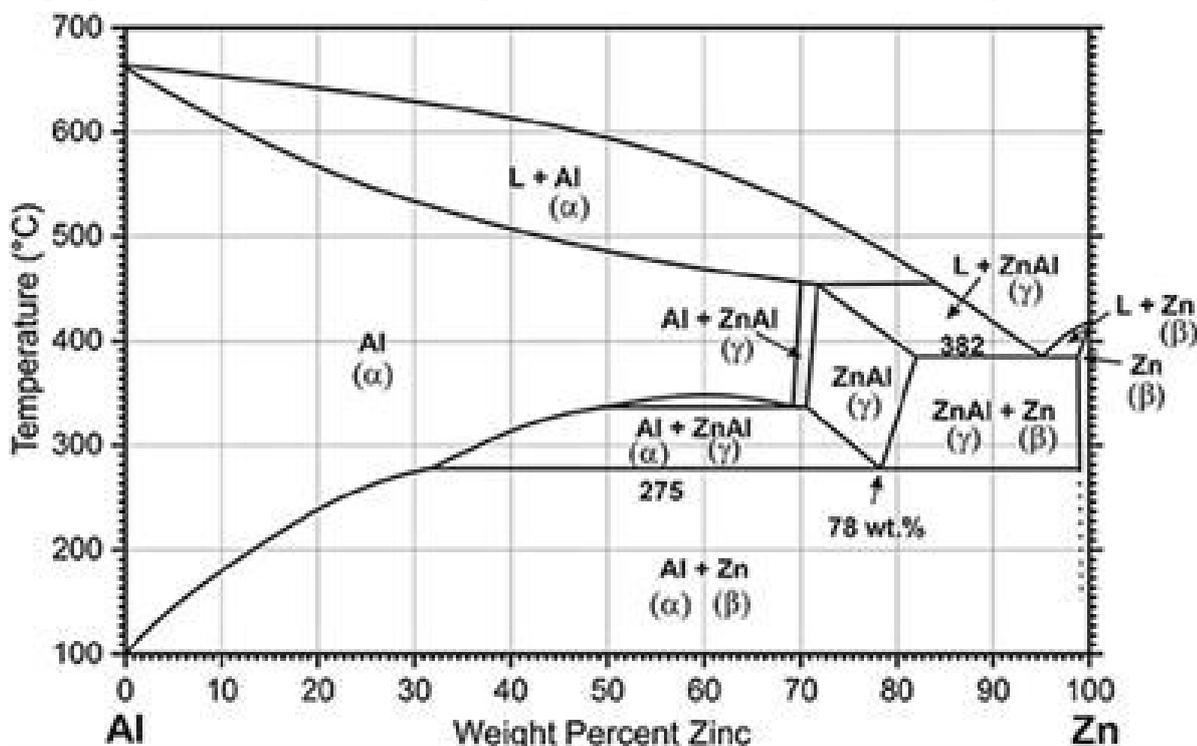


Fig 2.1. diagramma di fase alluminio/zinco

## 2.2 Plasma electrolytic oxydation - PEO

Come descritto nel capitolo precedente, l'apparecchiatura PEO consiste in una cella elettrolitica costituita dal catodo in acciaio e dall'anodo costituito dal campione da testare. I campioni da trattare vengono tagliati in piccole forme rettangolari, indicativamente di dimensioni 15mm\*25mm, i quali vengono sgrassati in acetone sotto impulsi ultrasonici. La soluzione elettrolitica a base acquosa è presentata nella seguente tabella (Tab 2.2)

COMPOSTO CHIMICO	CONCENTRAZIONE (g/L)
<i>NaOH – Idrossido di sodio</i>	2.5
<i>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – Silicato di sodio</i>	25

**Tab 2.2.** *Composizione chimica soluzione acquosa elettrolitica per trattamento PEO*

Per la preparazione dei campioni con particelle di rame, la soluzione è stata preparata aggiungendo particelle di rame in concentrazione 15g/l.

Le densità di correnti utilizzate variano in base al regime di corrente utilizzato. In particolare:

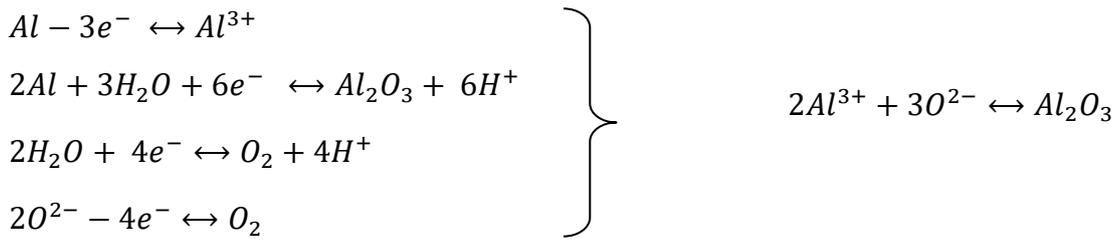
- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in regime di corrente continua (DC) con durata di trattamento di 90 secondi
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in regime di corrente pulsata (UP) con durata di trattamento di 120 secondi. La frequenza impostata è di 20 Hz con un *duty cycle* del 50%

Il potenziale è stato lasciato libero di variare. La temperatura di trattamento è stata mantenuta costante a 20°C utilizzando il bagno termostatico. L'apparecchiatura utilizzata è presentata nell'immagine seguente (fig. 2.3)

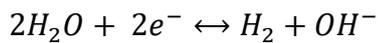


**Fig 2.3** *Setup di prova utilizzato per produrre il rivestimento PEO*

Le reazioni anodiche durante il trattamento PEO sono:



Le reazioni catodiche sono:

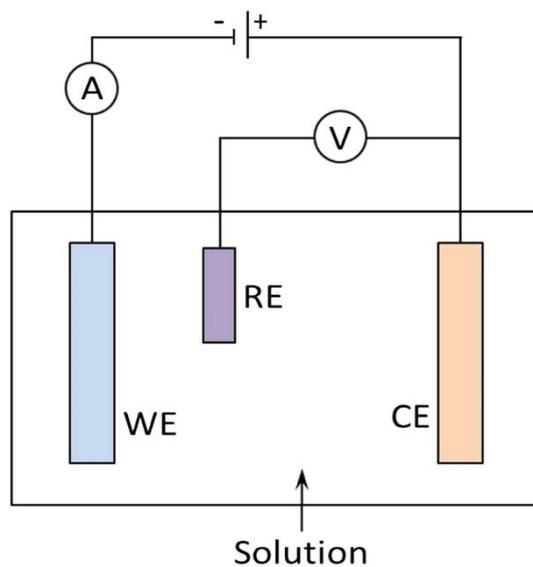


Lo zinco presente si ossida per formare composti Zn-O. Tuttavia, l'ossido formato sulla superficie non ha buone caratteristiche meccaniche e, venendo distrutto dalle scariche elettriche, passa direttamente nel bagno elettrochimico. Inoltre, a differenza dell'alluminio, lo zinco non reagisce con i silicati presenti in soluzione per formare composti che compongono lo strato PEO [3,12].

Le reazioni elettrochimiche, come descritto nel capitolo 1, non sono esaustive della totalità dei composti formati in quanto avvengono ulteriori interazioni con la soluzione elettrolitica.

## 2.3 Potenzio stato

Per caratterizzare le proprietà di resistenza a corrosione dei campioni vengono effettuate delle prove di polarizzazione anodica e prove di impedenza elettrochimica utilizzando un potenziostato a tre elettrodi così schematizzato.



**Fig 2.4.** Schematizzazione potenziostato a tre elettrodi

I tre elettrodi presenti hanno le seguenti funzioni:

- *Working electrode (WE)*: questo elettrodo è formato dal campione su cui effettuare le misure di resistenza a corrosione. Questo elettrodo viene posto in soluzione lasciando esposto solamente un'area di  $1\text{cm}^2$
- *Counter electrode (CE, contro elettrodo o elettrodo ausiliario)*: è utilizzato per chiudere il circuito nella cella elettrochimica. Solitamente è composto da un materiale inerte (in questo caso platino) e non partecipa alla reazione elettrochimica
- *Reference electrode (RE, elettrodo di riferimento)*: si usa un elettrodo al calomelano saturo (SCE). Ha la caratteristica di avere un potenziale stabile e noto ed è utilizzato come riferimento nella cella elettrolitica per il controllo e la misurazione del potenziale elettrochimico.

Gli elettrodi sono collegati al potenziostato mostrato in figura 2.5

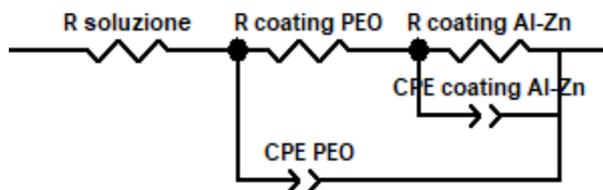


**Fig 2.5.** Potenziostato

La soluzione di test acquosa utilizzata nelle prove ha la seguente composizione:  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0.05\text{M NaCl}$ .

Il test di corrosione inizia rilevando il potenziale a cella aperta OCV, misurato ponendo il campione in soluzione per 30 minuti. Questo potenziale è il potenziale di partenza da cui inizializzare il test di polarizzazione anodica e il test di impedenza (EIS). Il potenziale durante l'esecuzione della prova di polarizzazione anodica viene fatto variare fino a raggiungere un potenziale finale pari a  $1.5\text{V}-|\text{OCV}|$  per una durata totale della prova di circa 70 minuti. La presentazione del potenziale in funzione della densità di corrente per ogni punto esaminato permette di ottenere la curva di polarizzazione. La curva di polarizzazione è utilizzata per determinare il potenziale di corrosione e la velocità di corrosione estrapolando la retta di Tafel.

Per misurare le proprietà elettriche del rivestimento ottenuto si eseguono delle prove di impedenze elettrochimica (EIS). Mentre la resistenza misura il rapporto tra potenziale e corrente in un sistema DC, l'impedenza è il rapporto tra potenziale e corrente per un sistema AC. La natura ondulatoria rende necessario definire l'impedenza con due parametri: impedenza totale ( $Z$ ) e sfasamento  $\phi$ . Se si considerano le due onde periodiche di corrente e di tensione, le onde hanno la stessa frequenza perché una provoca l'altra. Esiste quindi uno sfasamento costante tra le due onde chiamato  $\phi$ . La sua unità di misura sono i gradi ( $^\circ$ ) perché solitamente le onde sono considerate vettori in un sistema di coordinate polari. L'impedenza totale è il rapporto tra l'ampiezza del potenziale e l'ampiezza della corrente. L'impedenza risultante è un numero complesso e può essere espresso nel piano complesso in coordinate polari usando  $Z$  come lunghezza del vettore e angolo. È possibile quindi identificare una componente reale  $Z'$  dell'impedenza che è la resistenza e una parte immaginaria  $Z''$ . La rappresentazione dell'impedenza in sistemi elettrochimici avviene con il diagramma di Nyquist. Per misurare l'impedenza si applica un potenziale all'elettrodo e si registra l'onda di corrente risultante. Da queste due onde il software calcola  $Z$ ,  $\phi$ ,  $Z'$  e  $Z''$ . Lo spettro viene realizzato misurando questi parametri al variare della frequenza. Le frequenze di prova variano da  $10^5$  e  $10^{-2}$  Hz. Dai dati del diagramma di Nyquist è possibile ricavare utilizzando l'applicativo *ZView* i valori caratteristici di un circuito elettrico equivalente al sistema della cella elettrochimica. Nel caso in esame il circuito equivalente è così schematizzato



**Fig 2.6.** *Circuito elettrico equivalente*

- R soluzione: resistenza della soluzione elettrochimica
- R coating PEO: resistenza elettrica rivestimento PEO
- CPE PEO: constant phase element PEO
- R coating Al-Zn: resistenza elettrica rivestimento Al-Zn
- CPE Al-Zn: costante phase element rivestimento Al-Zn

Il CPE rappresenta il comportamento di un capacitore che lavora in condizioni non ideali [8].

## 2.4 Immersioni in acqua di mare

Per testare le proprietà *antifouling*, i campioni selezionati sono stati immersi in acqua di mare presso la stazione idrobiologica Umberto D'Ancona dell'Università di Padova a Chioggia. Sono state effettuate rilevazioni dell'attività organiche ogni 10, 20, 30 e 40 giorni, andando a verificare allo stereoscopio sia la presenza di attività organica, sia la presenza di prodotti di corrosione dovuti all'ambiente aggressivo in cui sono stati posti.



**Fig 2.7.** *Immersione dei campioni presso la stazione idrobiologica Umberto d'Ancona, Chioggia*

## 2.5 Diffrazione dei raggi X – XRD

La diffrazione dei raggi X (XRD) è una potente tecnica non distruttiva per caratterizzare i materiali cristallini. Fornisce informazioni su strutture, fasi orientamenti dei cristalli oltre ad altri parametri strutturali come granulometria media, cristallinità, deformazione e difetti del cristallo. I picchi di diffrazione dei raggi X sono prodotti dall'interferenza costruttiva di un fascio monocromatico di raggi X diffuso ad angoli specifici da ciascun insieme di piani reticolari in un campione. Le intensità di picco sono determinate dalla distribuzione degli atomi all'interno del reticolo.

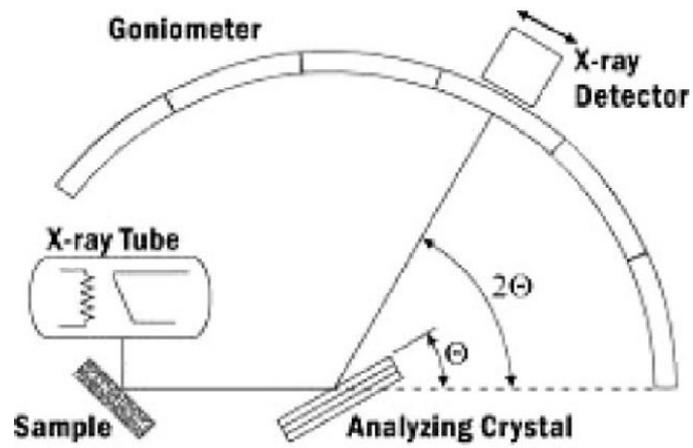
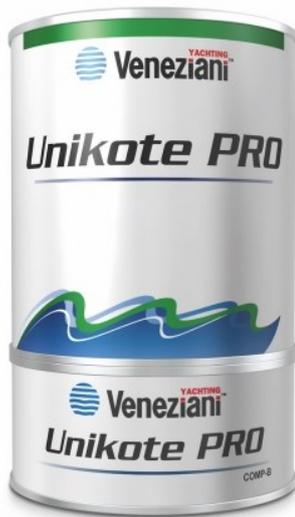


Fig 2.8. Schema di funzionamento XRD

Nei casi in esame le analisi XRD sono state utilizzate per ricavare la composizione dello strato PEO formato e verificare le differenze nel caso di introduzione di particelle di rame.

## 2.6 Verniciatura

Per la preparazione dei campioni da verniciare sono state usate vernici commerciali “Veneziani” con la funzione di migliorare le proprietà antifouling del rivestimento PEO ottenuto. Come substrato primer è stata utilizzata una vernice a resina epossidica col suo catalizzatore indurente ed in seguito coperto con una vernice bianca ad alto contenuto di rame.



### DATI TECNICI

Meccanismo Indurimento:	reticolazione chimica
Peso Specifico (20 °C):	1.43 ± 0,02 Kg/L
Solidi In Volume:	80 %
Flash Point:	+35 °C
Aspetto del Film:	semilucido
Tinta:	bianco ghiaccio, grigio mm

Essiccazione Completa (20 °C):	7 giorni
Pot Life (20 °C):	2 ore
Temp. di applicazione Min/Max:	+5/+35 °C
Induritore:	<b>6485.999</b>
Rapporto Impiego in Volume:	± 4:1 (82:18)

### DATI TECNICI

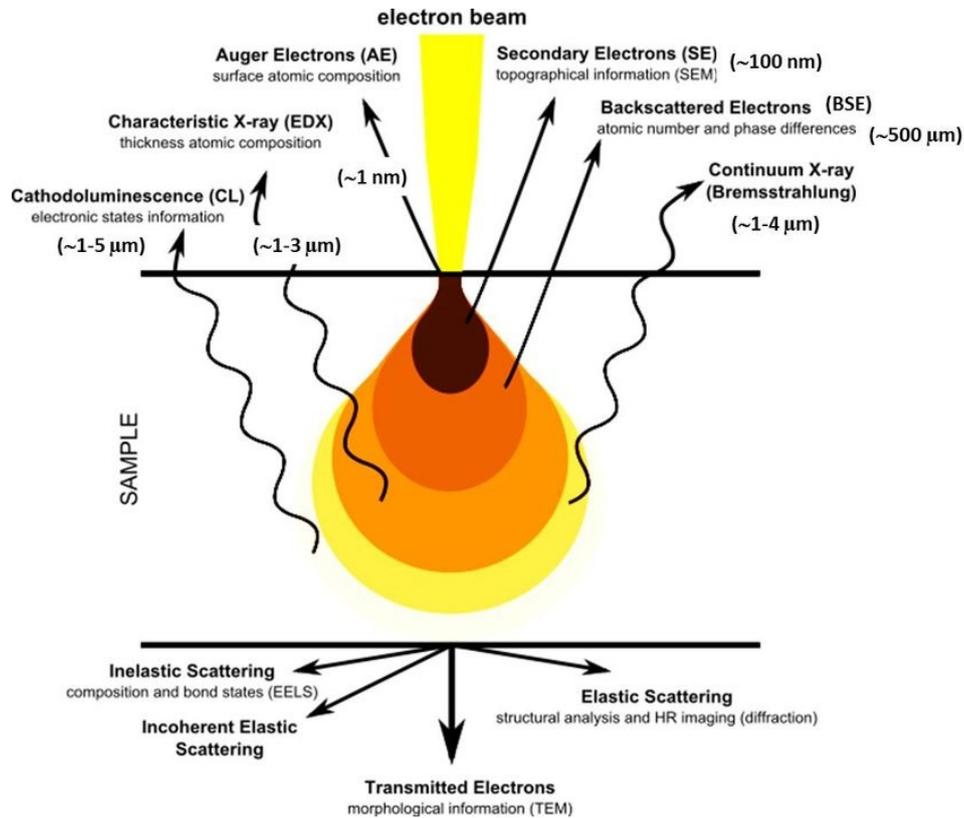
Meccanismo Indurimento:	evaporazione del solvente
Peso Specifico (20 °C):	1,72 ± 0,02 Kg/L
Solidi In Volume:	50 %
Flash Point:	36 °C
Aspetto del Film:	satinato
Tinta:	bianco, blu, nero, rosso

Essiccazione Completa (20 °C):	12 ore
Pot Life (20 °C):	/
Temp. di applicazione Min/Max:	+5/+35 °C

Fig 2.9. scheda tecnica vernici utilizzate

## 2.7 Microscopio elettronico a scansione – SEM

Il microscopio elettronico a scansione è una tipologia di microscopio che produce immagini di un campione scansionando la superficie con un fascio di elettroni localizzato. Gli elettroni interagiscono con gli atomi del campione, producendo vari segnali che contengono informazioni sulla topografia superficiale e sulla composizione del campione.



**Fig 2.10.** Schema segnali emessi nella microscopia elettronica a scansione

Le micrografie ottenute sono state ricavate analizzando il segnale emesso dagli elettroni retrodiffusi (BSE), che forniscono informazioni sulle differenti fasi presenti nel campione analizzato. Gli ingrandimenti utilizzati sono stati 100X – 200X – 500X per le superfici e le sezioni, mentre per la caratterizzazione delle particelle di rame sono stati usati ingrandimenti fino a 2000X.



**Fig 2.11.** Microscopio elettronico a scansione

## 2.8 Stereomicroscopio

La stereomicroscopia, a differenza della microscopia elettronica, permette di ottenere un'immagine tridimensionale del campione a colori ma a risoluzioni più basse. Questo tipo di immagini è risultato utile per indagare la distribuzione superficiale delle particelle di rame nei campioni prodotti e l'estensione dell'attività organica dei campioni posti in acqua di mare



**Fig 2.12.** *Stereomicroscopio usato per l'analisi dei campioni*

# CAPITOLO 3

## RISULTATI SPERIMENTALI

### 3.1 Selezione preliminare parametri operativi PEO

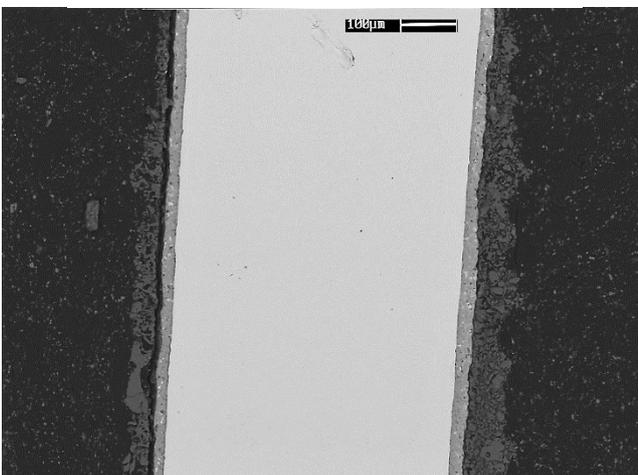
La prima parte di questo studio inizia dalla produzione di strati PEO su vari campioni a diverse condizioni operative. I campioni sono stati preparati nella seguente modalità [1,7]:

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi
- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi
- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi

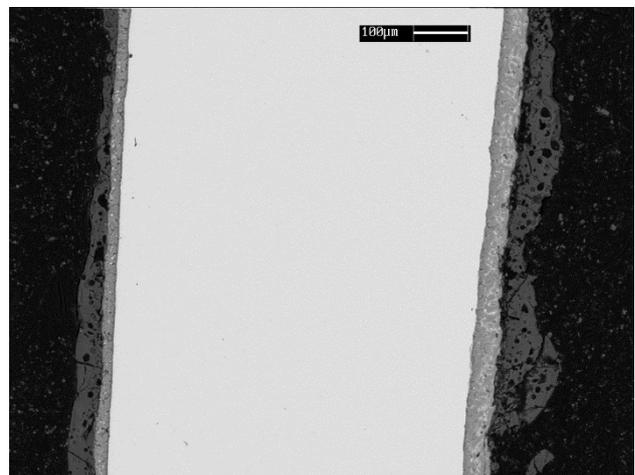
I campioni ottenuti sono stati analizzati al SEM e stereoscopio per identificare quali fossero quelli con il miglior rivestimento PEO. Una volta selezionate le migliori condizioni operative i campioni saranno preparati in soluzione contenente particelle di rame.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

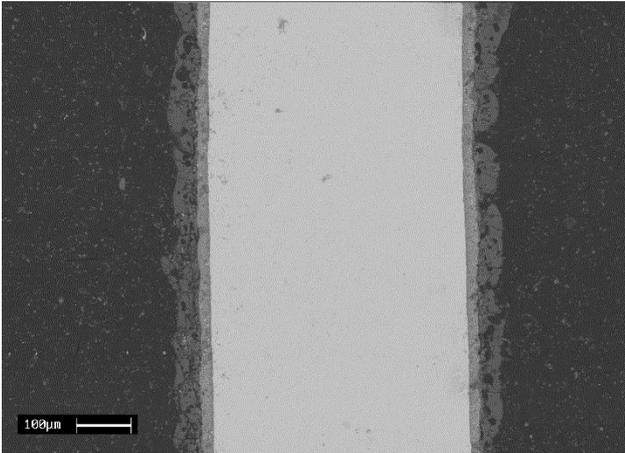
1 A DC



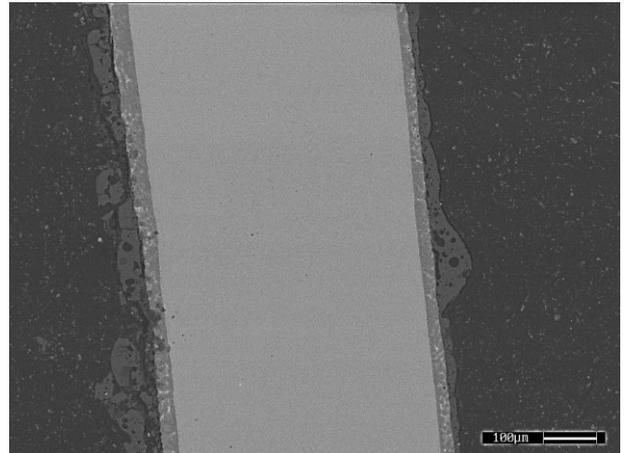
1 A UP



0.5 A DC

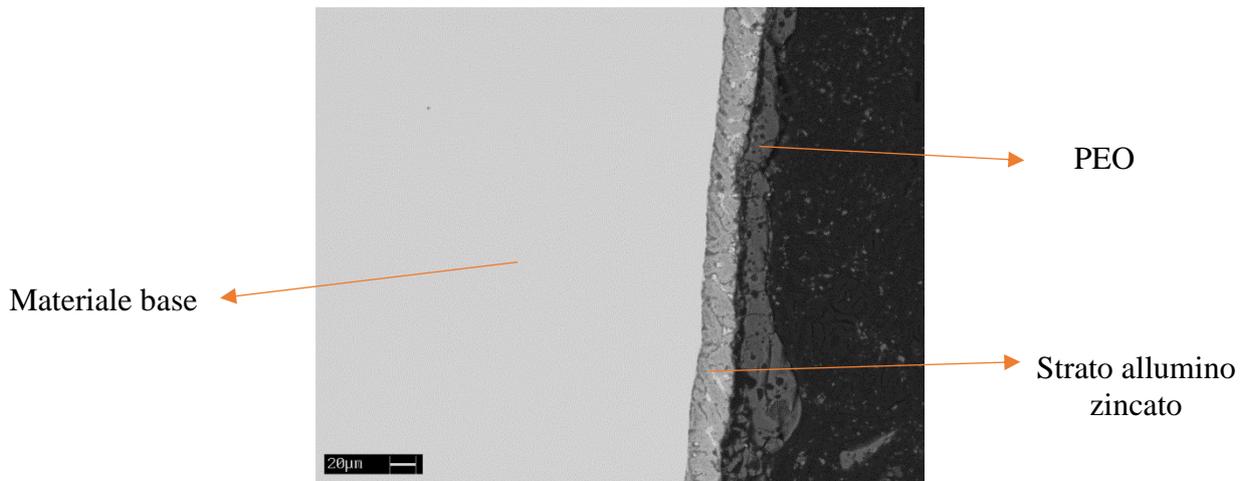


0.5 UP DC



**Fig 3.1.** *Comparazioni sezione campioni trattati con PEO*

In queste sezioni sono visibili varie fasi: una fase più esterna più o meno porosa del PEO, una fase più compatta e intermedia costituita dallo strato alluminio zincato e una fase interna costituita dal materiale base.



**Fig 3.2.** *Dettaglio sezione trattata*

Le prime considerazioni sui campioni in base alle rilevazioni ottenute sono:

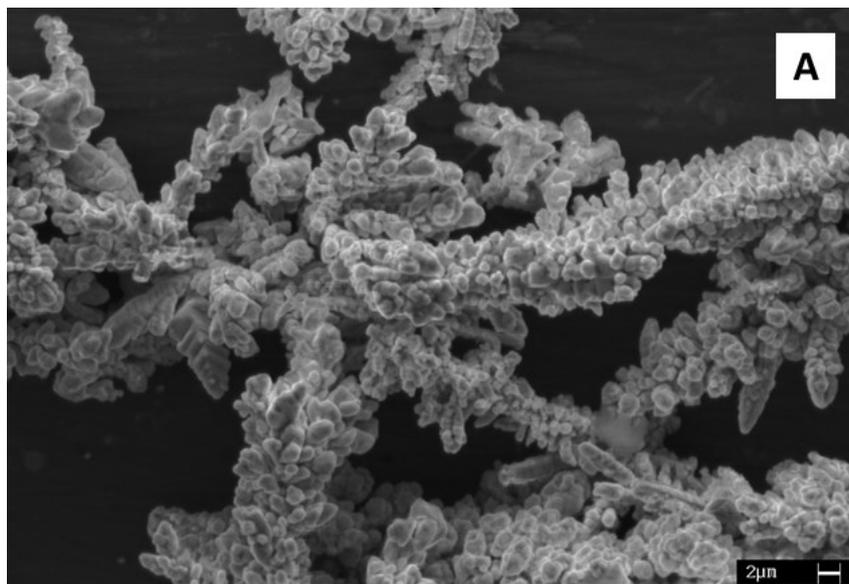
- Il rivestimento PEO del campione  $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata risulta più compatto del corrispettivo a corrente continua. Questo è dovuto al fatto che un'intensità di corrente troppo elevata in regime continuo porta a fenomeni di scarica molto energetici e conseguentemente un parziale deterioramento del rivestimento stesso [1]. Infatti, si nota nelle immagini un frastagliamento maggiore del PEO nel caso di corrente continua e un parziale distacco dello stesso dal substrato

- Il rivestimento PEO del campione  $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua risulta più compatto e uniforme del corrispettivo a corrente pulsata. Questo è dovuto al fatto che utilizzando una corrente pulsata e densità di corrente inferiori, il rivestimento al termine del trattamento non risulta essere ancora completamente formato [1]. Osservando le immagini si nota infatti una variazione di spessore maggiore nel caso di corrente pulsata rispetto al caso di corrente continua.

Si è deciso quindi per il seguito della trattazione di utilizzare le condizioni operative a  $1 \frac{A}{cm^2}$  UP e  $0.5 \frac{A}{cm^2}$  DC per la produzione di campioni rivestiti in PEO con particelle di rame

### 3.2 Analisi e caratterizzazione rivestimenti PEO con e senza particelle di Cu

In questa parte dello studio sono stati preparati campioni rivestiti con PEO inserendo particelle di rame nella soluzione di prova. Le dimensioni delle particelle di rame inserite sono comprese mediamente tra  $1\mu m$  e  $1,5\mu m$  in concentrazione pari a 15g per litro di soluzione.



**Fig 3.3.** Immagine acquisita al SEM delle particelle di rame

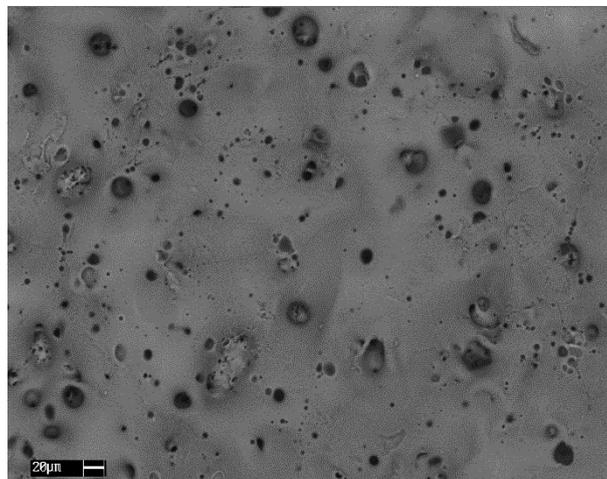
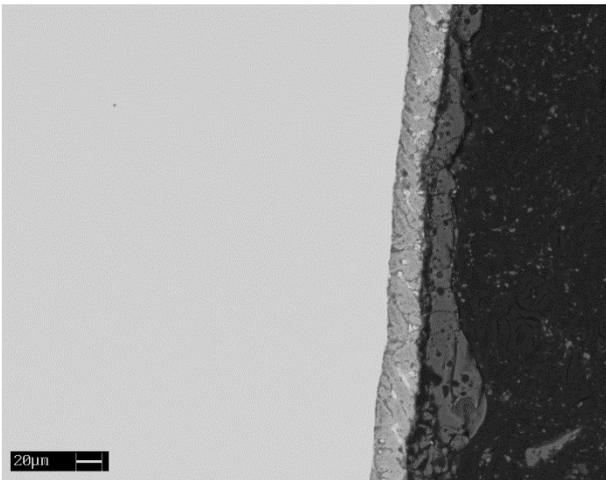
Le condizioni operative utilizzate per produrre i campioni sono:

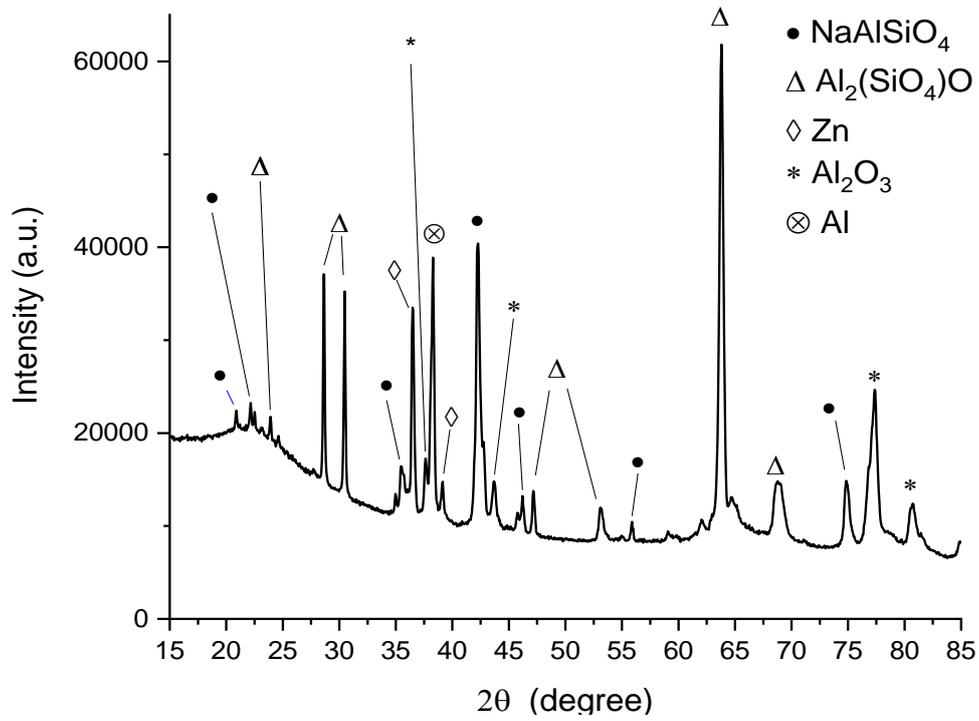
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (*UP*) per 120 secondi senza particelle di rame
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (*UP*) per 120 secondi con particelle di rame
- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (*DC*) per 90 secondi senza particelle di rame
- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (*DC*) per 90 secondi con particelle di rame

I campioni ottenuti sono stati analizzati al SEM e allo stereoscopio per verificare la distribuzione delle particelle di rame e sono stati sottoposti a test di polarizzazione anodica ed impedenza per verificare le proprietà di resistenza a corrosione. Inoltre, è stata svolta un'analisi XRD per verificare la composizione dello strato di PEO formato.

### 3.2.1 Analisi microscopica

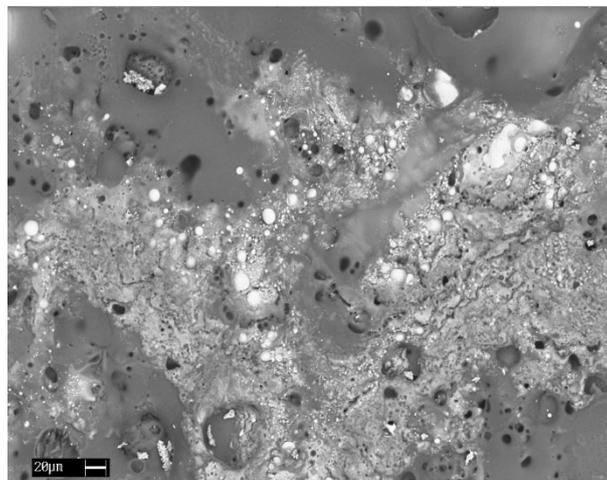
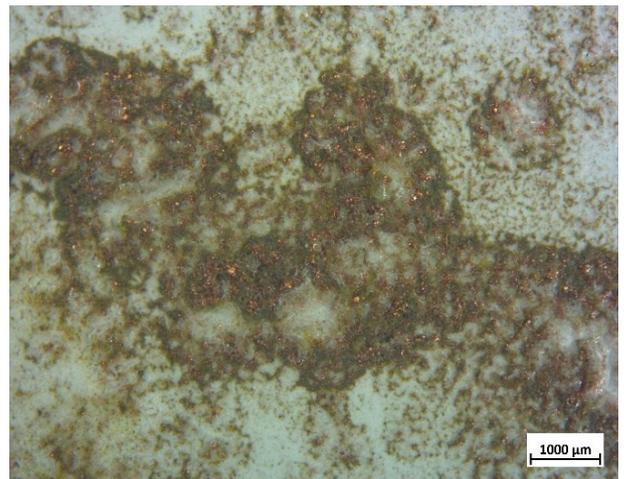
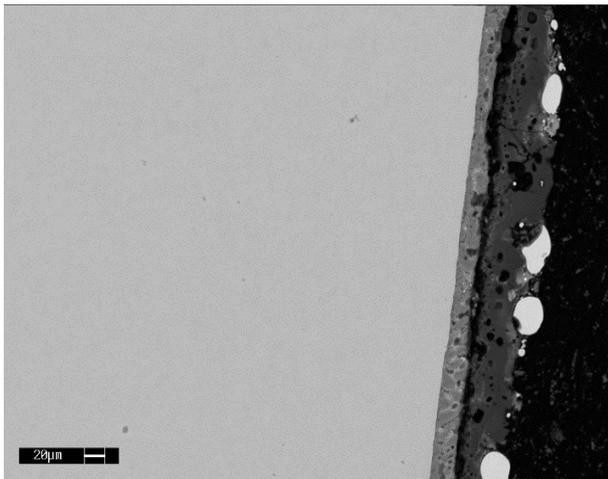
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (*UP*) per 120 secondi senza particelle di rame

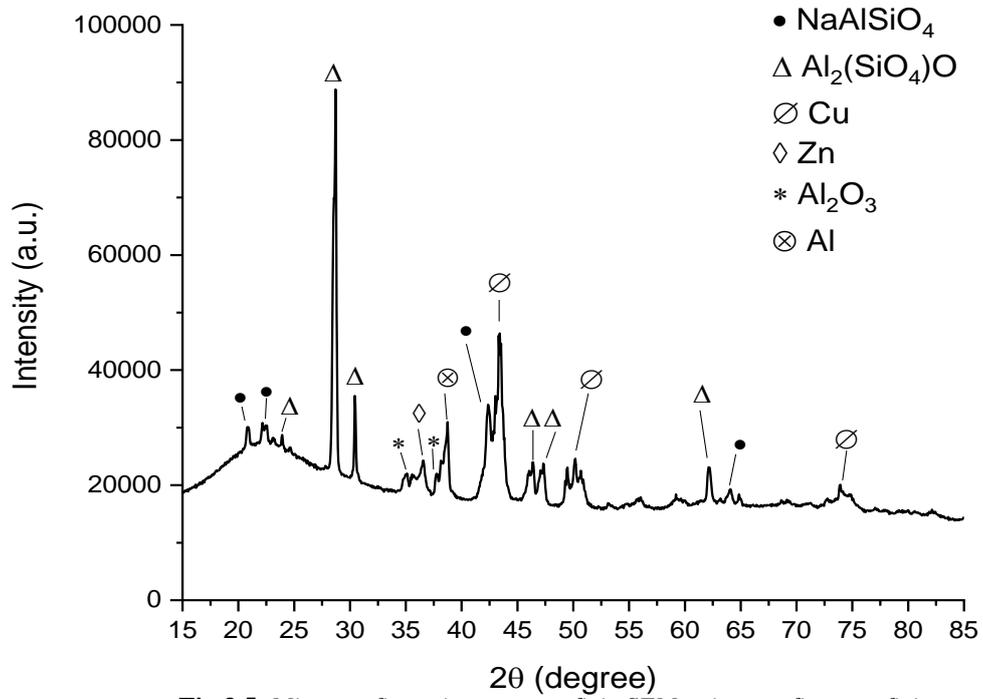




**Fig 3.4.** Micrografia sezione e superfici SEM, micrografia superficie e analisi composizionale XRD, campione 1A UP senza particelle

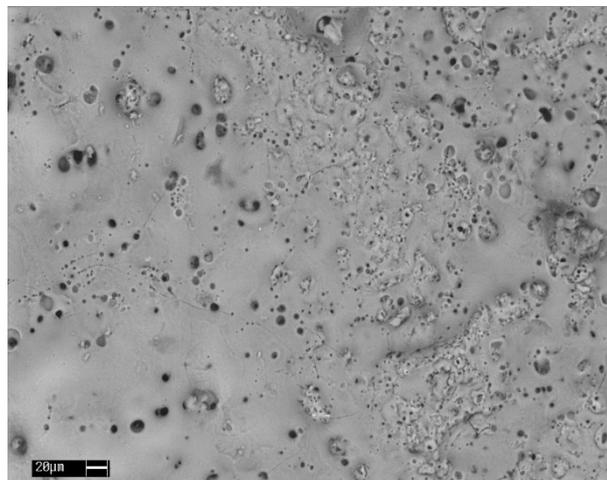
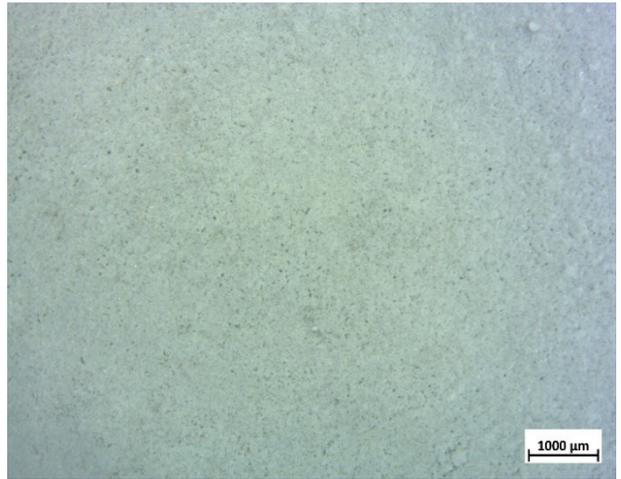
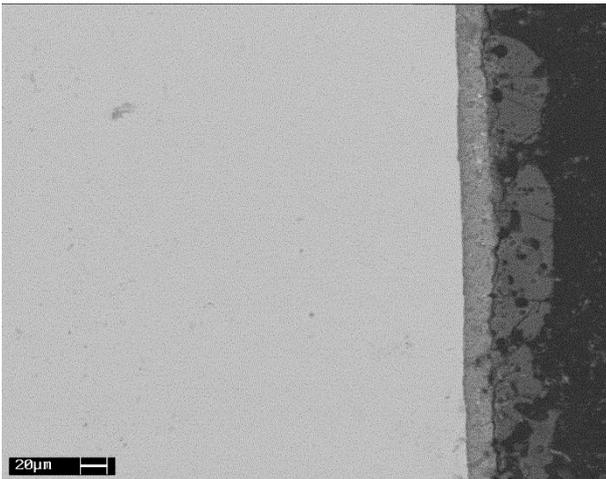
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame





**Fig 3.5.** Micrografia sezione e superficie SEM, micrografia superficie e analisi composizionale XRD, campione 1A UP con particelle di rame

- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi senza particelle di rame



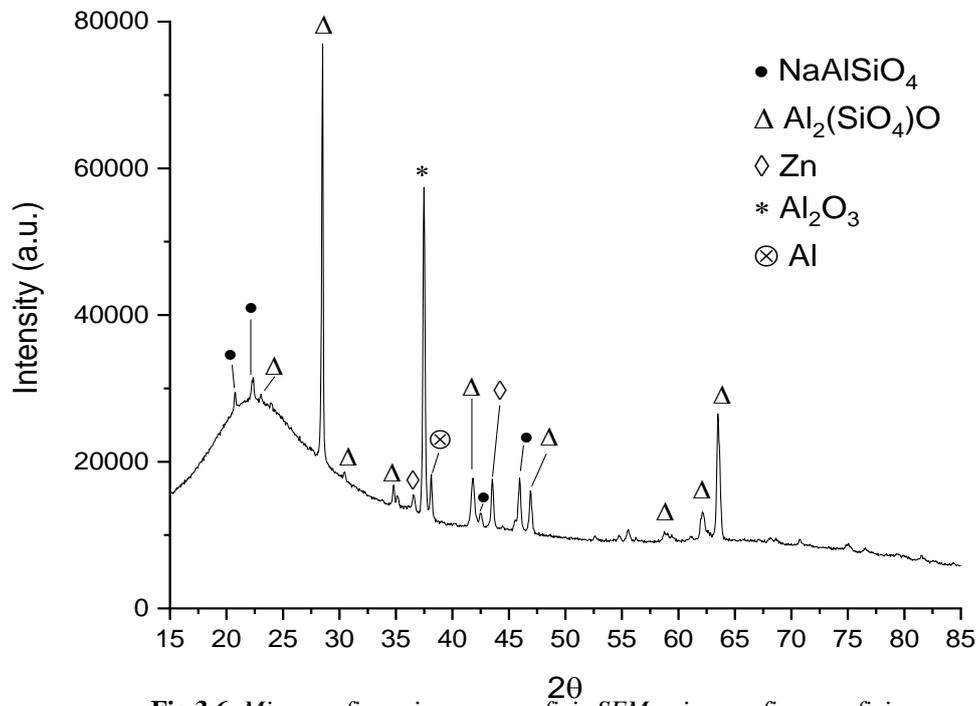
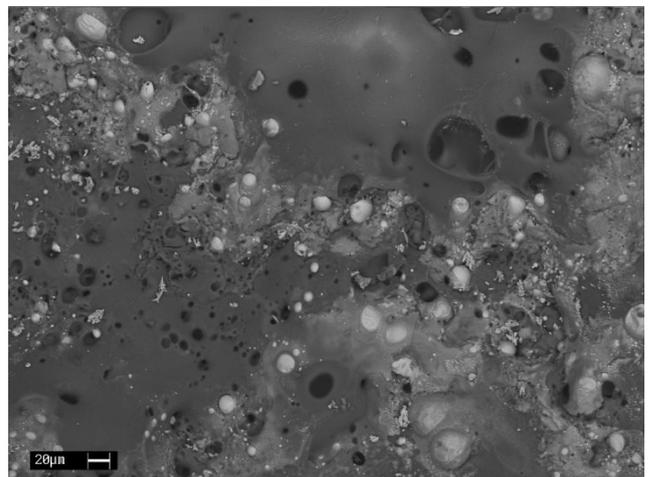
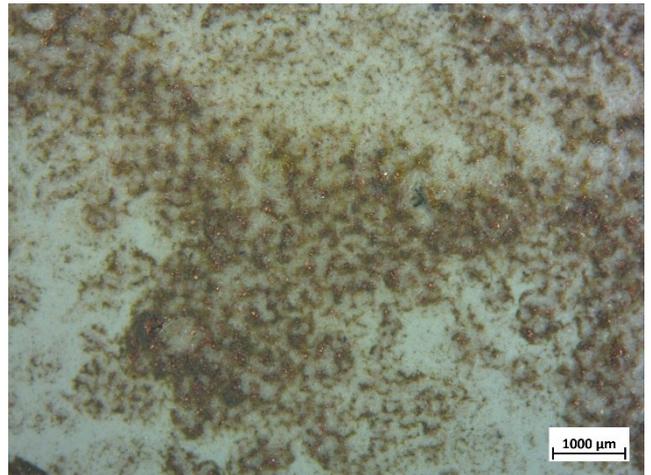
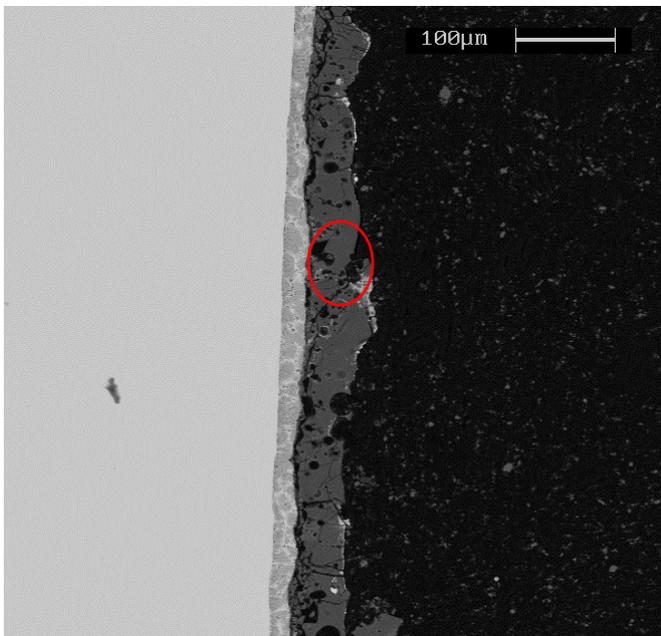
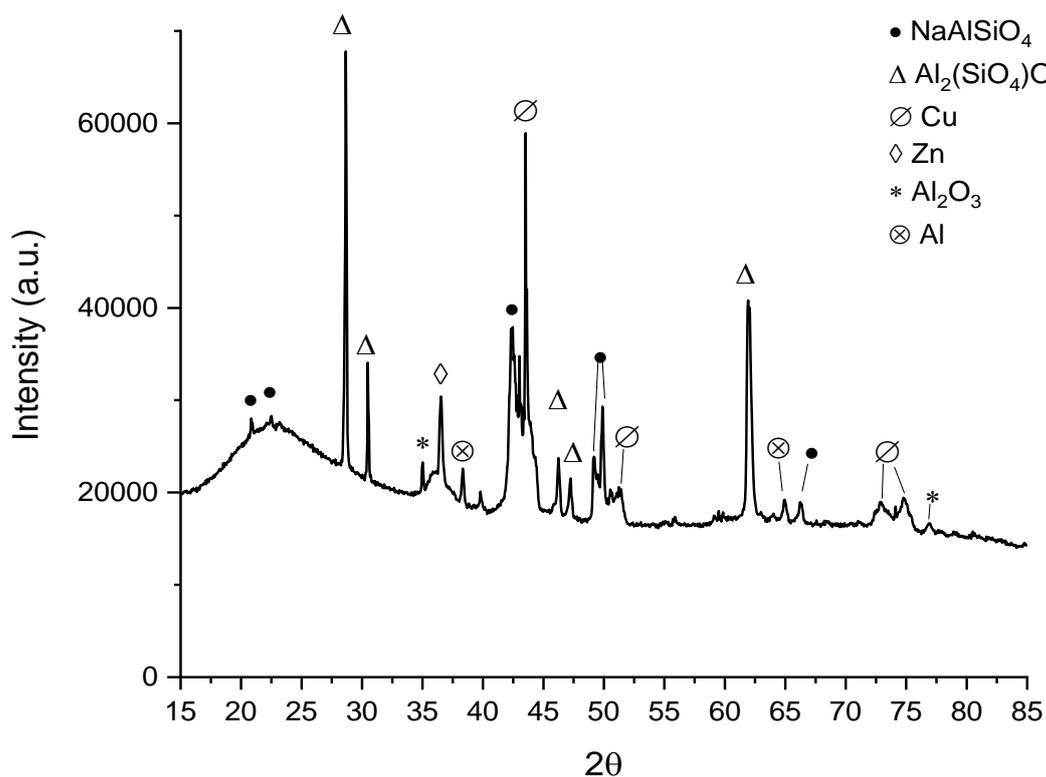


Fig 3.6. Micrografia sezione e superficie SEM, micrografia superficie e analisi composizionale XRD, campione 0.5A DC senza particelle

- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi con particelle di rame





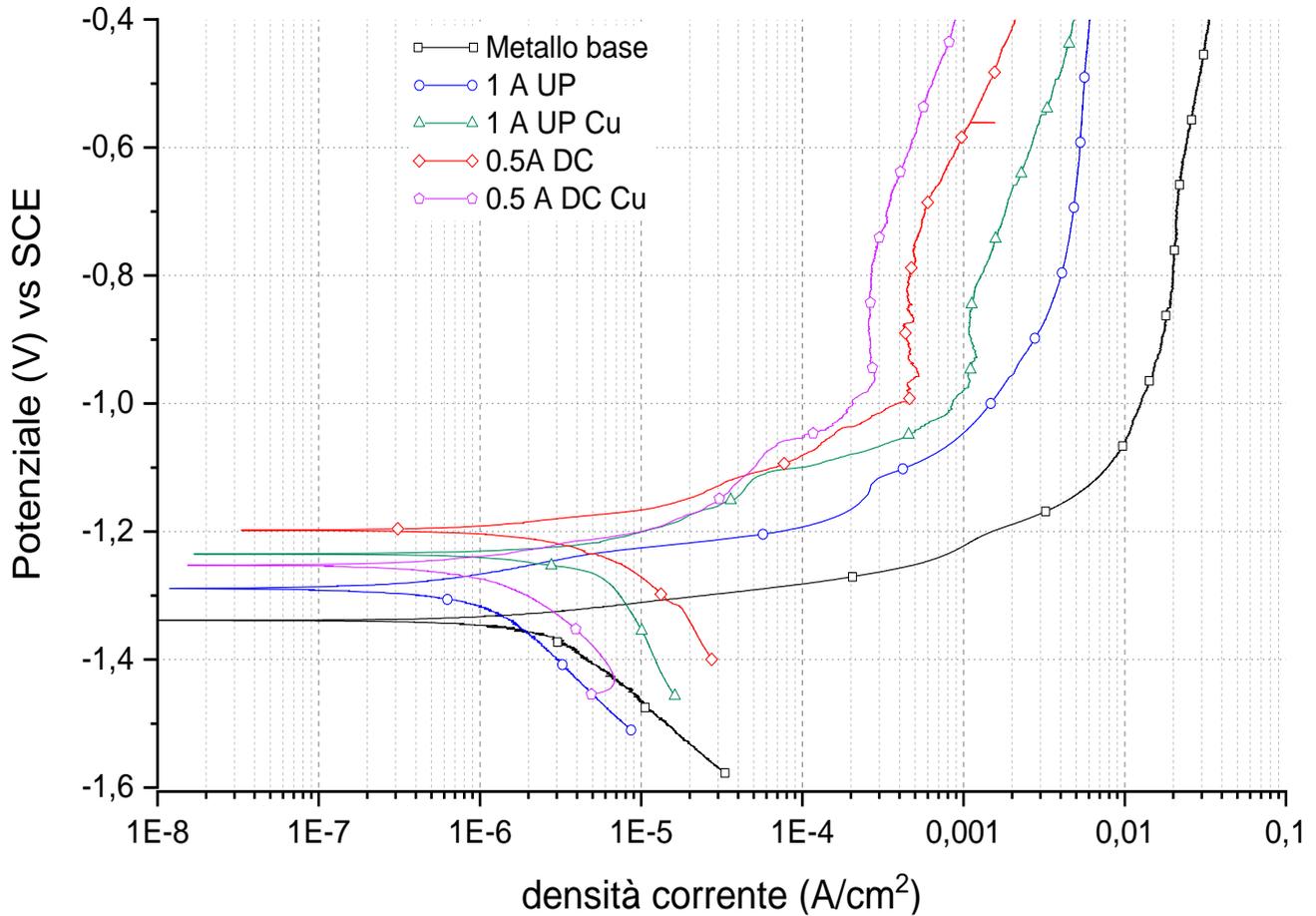
**Fig 3.7.** Micrografia sezione e superficie SEM, micrografia superficie e analisi composizionale XRD, campione 0.5A DC con particelle di rame

Dall'analisi composizionale del PEO si può dimostrare non solo la presenza dell'ossigeno e dell'alluminio per formare  $Al_2O_3$ , ma anche di composti più complessi come  $Al_2(SiO_4)O$  e  $NaAlSiO_4$  a causa dell'interazione del PEO con la soluzione [1]. Inoltre, lo zinco presente nel substrato non reagisce e rimane allo stato metallico. La presenza delle particelle di rame non altera la composizione del PEO; infatti, la rilevazione del rame tramite XRD è relegata solamente a Cu puro senza la formazione di alcun tipo di composto.

Per quanto riguarda la morfologia dello strato di PEO ottenuto possiamo osservare la distribuzione delle particelle di rame dall'analisi della sezione tramite immagine SEM. Si nota infatti che, sia in corrente continua che in corrente pulsata, le particelle di rame tendono ad essere ancorate solo alla superficie e non ad essere inglobate totalmente nel film in formazione. Conseguentemente parte delle particelle di rame sono state perse durante la preparazione dei campioni per le micrografie SEM (il segno rosso presente in figura 3.5 indica una possibile zona di ancoraggio per alcune particelle di rame). Tuttavia, è possibile apprezzare una maggiore concentrazione di particelle di rame nel caso di corrente pulsata. Relativamente alla distribuzione superficiale delle particelle di rame invece non si notano grandi differenze.

### 3.2.2 Curve di polarizzazione anodica

L'analisi delle curve di polarizzazione anodiche permette di caratterizzare il comportamento a corrosione dei campioni prodotti e di confrontarli tra di loro.



Materiali	$I_0 \left( \frac{A}{cm^2} \right)$	$E_{corr}(V)$
<b>Metallo base</b>	$2.04 \cdot 10^{-6}$	-1.34
<b>1A UP</b>	$5.17 \cdot 10^{-7}$	-1.28
<b>1A UP Cu</b>	$2.46 \cdot 10^{-6}$	-1.23
<b>0.5A DC</b>	$2.28 \cdot 10^{-6}$	-1.19
<b>0.5A DC Cu</b>	$7.83 \cdot 10^{-7}$	-1.25

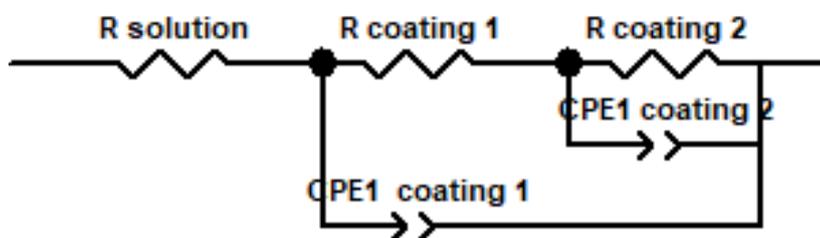
Fig 3.8. Grafico e tabella riassuntivi

Si nota come il materiale base presenti le peggiori caratteristiche di resistenza a corrosione sia in termini di potenziale di corrosione, sia in termini di densità di corrente. Per quanto riguarda le altre curve possiamo notare come l'inserimento delle particelle di rame sposti la curva di polarizzazione anodica, presentando quindi densità di corrente più basse a parità di potenziale. Tuttavia, i potenziali di corrosione presentano comportamento opposto nelle due casistiche. Nel caso di *DC* l'inserimento delle particelle di rame porta un abbassamento di  $E_{corr}$ , mentre nel caso *UP* l'inserimento delle particelle di rame porta ad uno spostamento verso potenziali più nobili  $E_{corr}$ . Questo diverso comportamento può essere dovuto a differenze morfologiche e composizionali dell'area di campione trattato. Inoltre, possono essersi instaurate coppie galvaniche tra il rame e lo zinco oppure essersi attivati fenomeni corrosivi localizzati dovuti alla presenza di cloruri nel bagno elettrochimico [3,7,9]. In ogni caso, il potenziale di corrosione varia poco tra i campioni trattati con le particelle di rame e quelli trattati senza particelle.

### 3.2.3 Spettroscopia d'impedenza - EIS

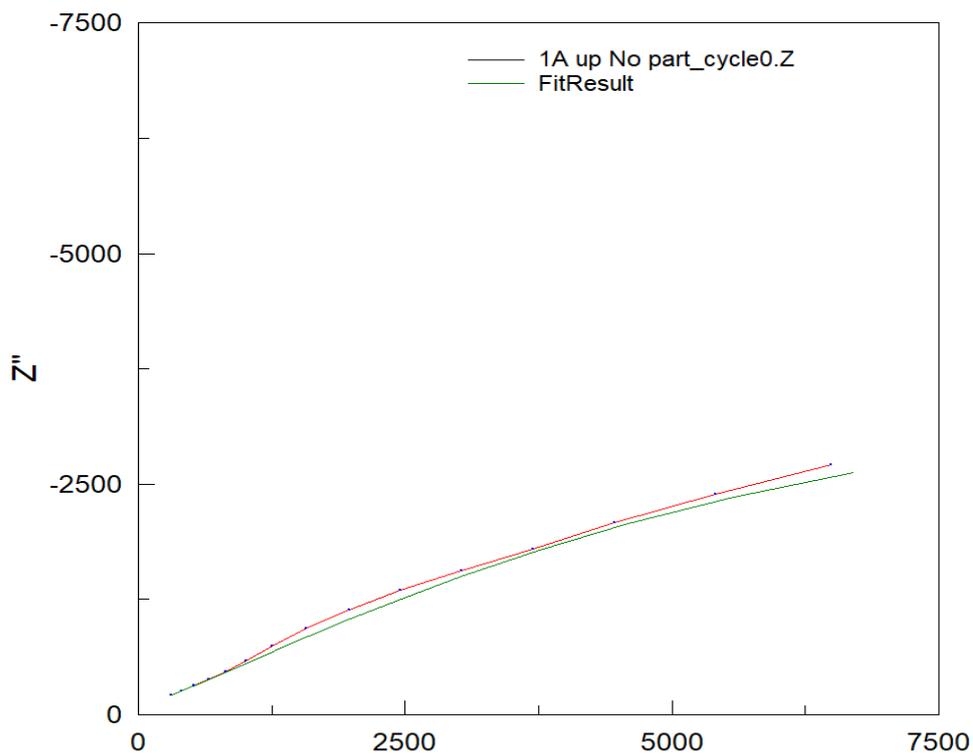
Ulteriori considerazioni riguardo alle caratteristiche di resistenza a corrosione sono state ottenute dall'analisi delle impedenze (*EIS*), ricavando i diagrammi di Nyquist dei campioni trattati. I dati rilevati sono stati interpolati via software *Zview*, attraverso la costruzione di circuiti equivalenti.

I diagrammi di Nyquist danno indicazioni sulla stabilità dei campioni in una determinata soluzione elettrolitica; più grande è la curva ottenuta, maggiore è la resistenza al trasferimento di cariche attraverso lo strato PEO. Il circuito equivalente utilizzato per il fitting dei dati è mostrato nella figura seguente (fig 3.12)



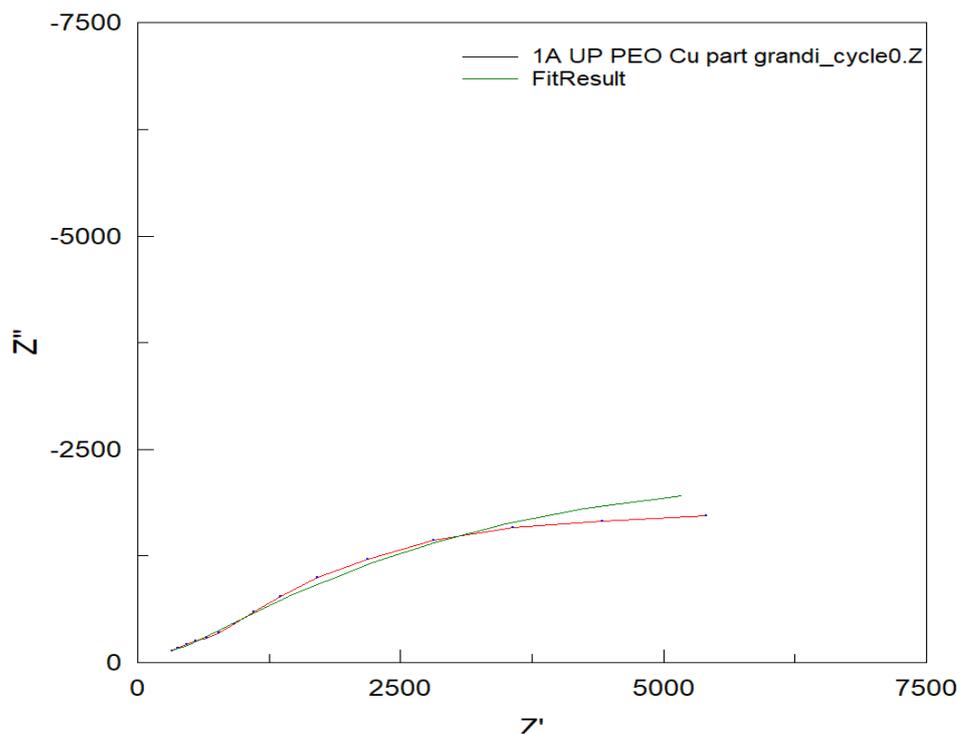
**Fig 3.9.** Circuito elettrico equivalente

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi senza particelle di rame



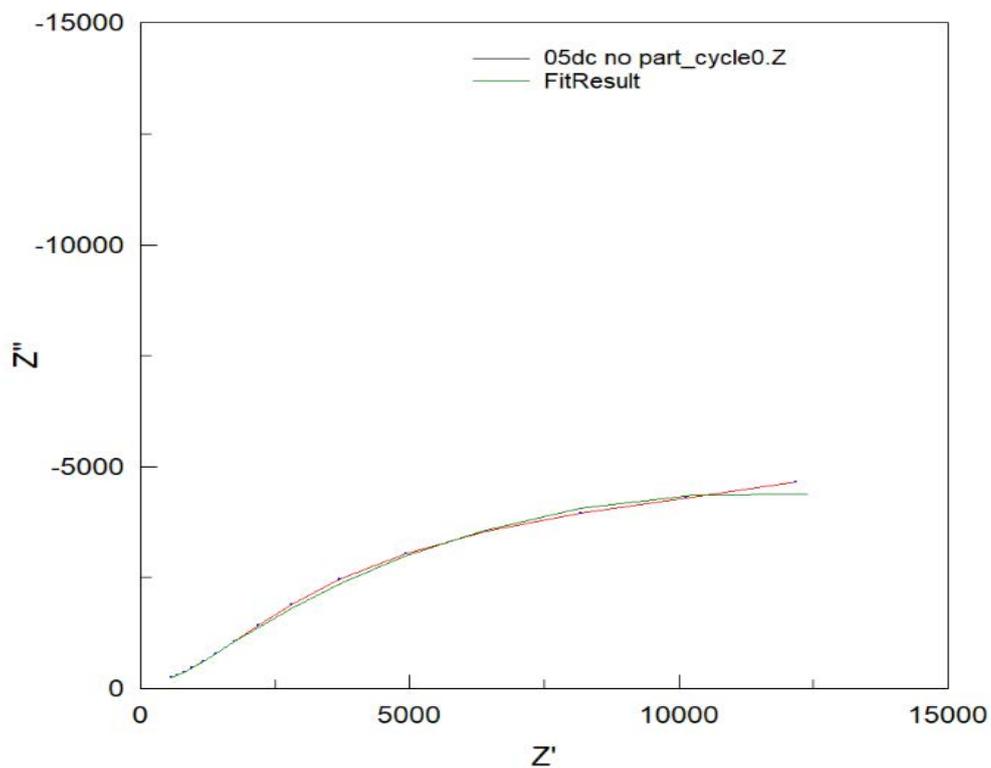
**Fig 3.10.** EIS e fitting 1A UP senza particelle di rame

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame



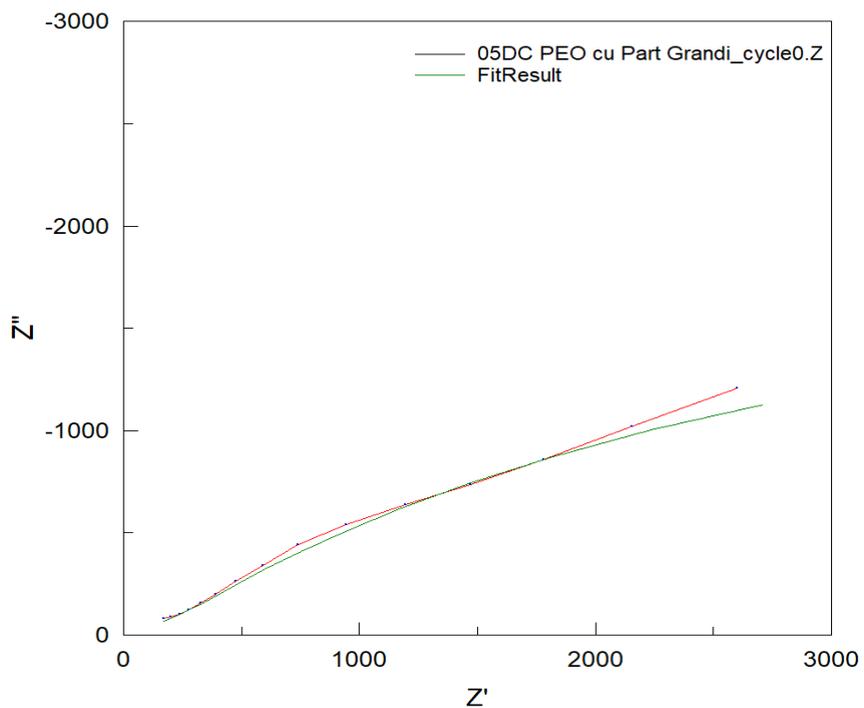
**Fig 3.11.** EIS e fitting 1A UP con particelle di rame

- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi senza particelle di rame



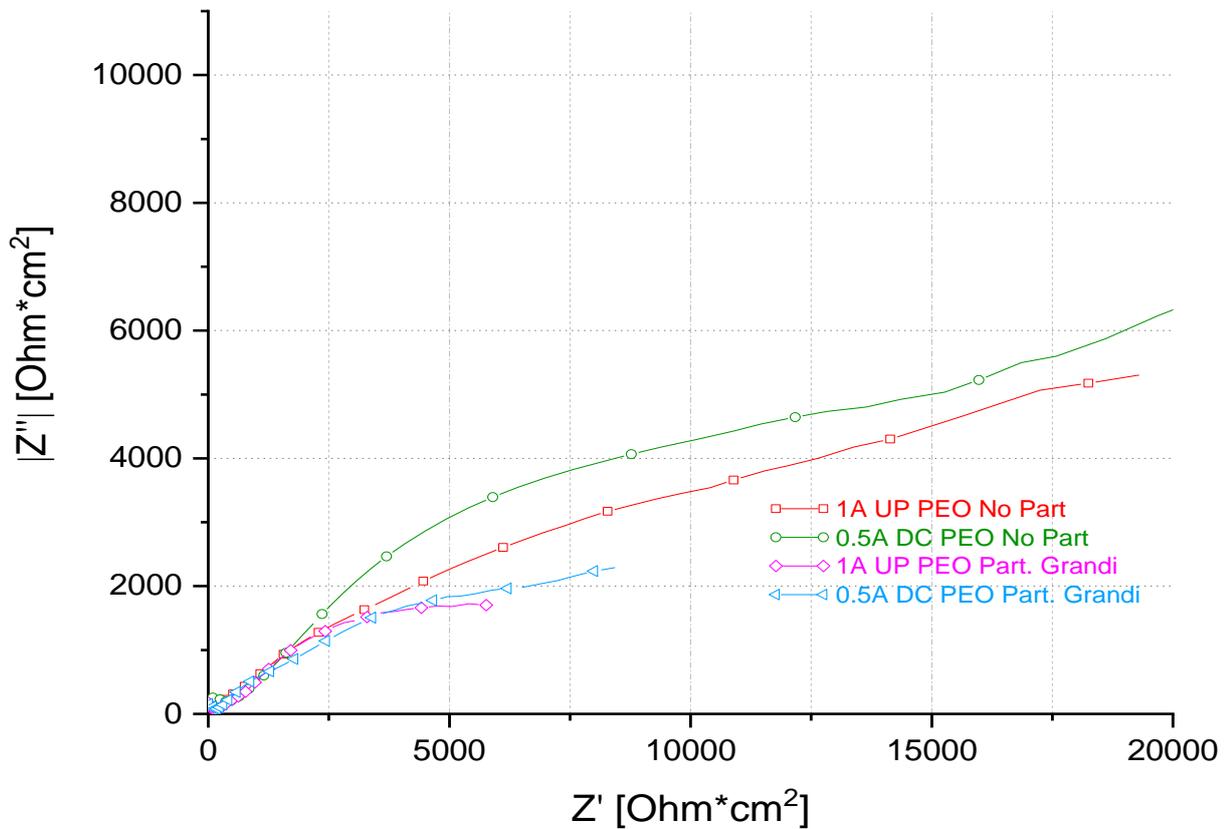
**Fig 3.12.** EIS e fitting 0.5A DC senza particelle di rame

- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi con particelle di rame



**Fig 3.13.** EIS e fitting 0.5A DC con particelle di rame

Il grafico e la tabella comparativi sono mostrati nelle figure successive



Materiale	R solution [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	R coating1 [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	R coating2 [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	CPE1 coating 1 T	CPE1 coating 1 P	CPE1 coating 2 T	CPE1 coating 2 P	X <sup>2</sup> (chi squared)
<b>1 <math>\frac{A}{\text{cm}^2}</math> UP</b>	20	200	32172	$5.51 \cdot 10^{-5}$	0.29	$5.93 \cdot 10^{-6}$	0.47	0.0003
<b>1 <math>\frac{A}{\text{cm}^2}</math> UP Cu</b>	20	250	13145	0.00031	0.404	$1.49 \cdot 10^{-6}$	0.83	0.00087
<b>0.5 <math>\frac{A}{\text{cm}^2}</math> DC</b>	20	442	32129	$2.97 \cdot 10^{-5}$	0.438	$1.22 \cdot 10^{-7}$	0.72	0.0006
<b>0.5 <math>\frac{A}{\text{cm}^2}</math> DC Cu</b>	20	432	12351	$1.57 \cdot 10^{-5}$	0.51	0.00013	0.30	0.0006

**Fig 3.14.** Grafico e tabella riassuntivi

Dal grafico e dalla tabella possiamo notare che i campioni trattati con il solo PEO hanno valori di resistenza (R) maggiori rispetto ai campioni trattati con PEO inserendo le particelle di rame. Questo è dovuto al fatto che inserendo le particelle di rame conduttrici di elettroni nel rivestimento ceramico isolante, si vanno a formare delle zone a minor resistenza elettrica [9]. Inoltre, i campioni con particelle di Cu presentano valori caratteristici simili.

### 3.3 Analisi e caratterizzazione rivestimenti PEO con particelle di rame di diversa distribuzione dimensionale

In questa parte di studio si è analizzato come varia il rivestimento PEO utilizzando particelle di rame con diversa distribuzione dimensionale. In particolare, sono state utilizzate particelle di Cu di grandezza media di  $0.5\mu\text{m}$  in concentrazione 15g per litro di soluzione. Queste particelle di dimensioni inferiori dovrebbero inserirsi nei percorsi di scarica del plasma e quindi risultare più inglobate rispetto a quelle di dimensioni maggiori.

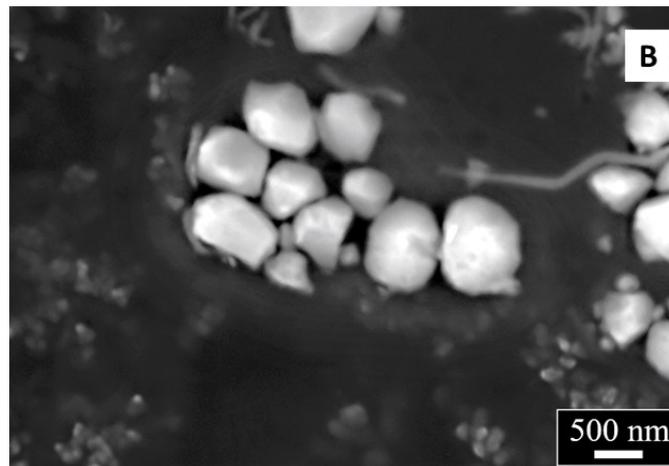


Fig 3.15. Immagine SEM particelle piccole di rame

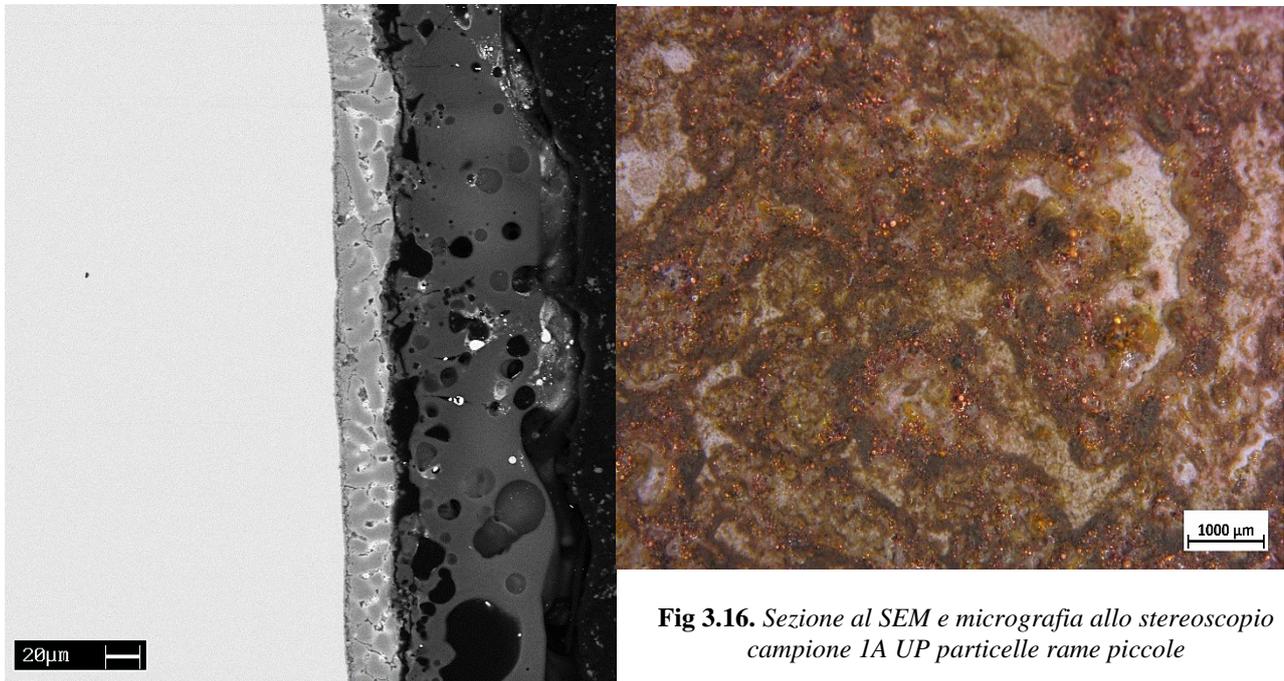
Le condizioni operative utilizzate per produrre i campioni sono:

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame
- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi con particelle di rame

I campioni ottenuti sono stati analizzati al SEM e allo stereoscopio per verificare la distribuzione delle particelle di rame e sono stati sottoposti a test di polarizzazione anodica ed impedenza per verificare le proprietà di resistenza a corrosione.

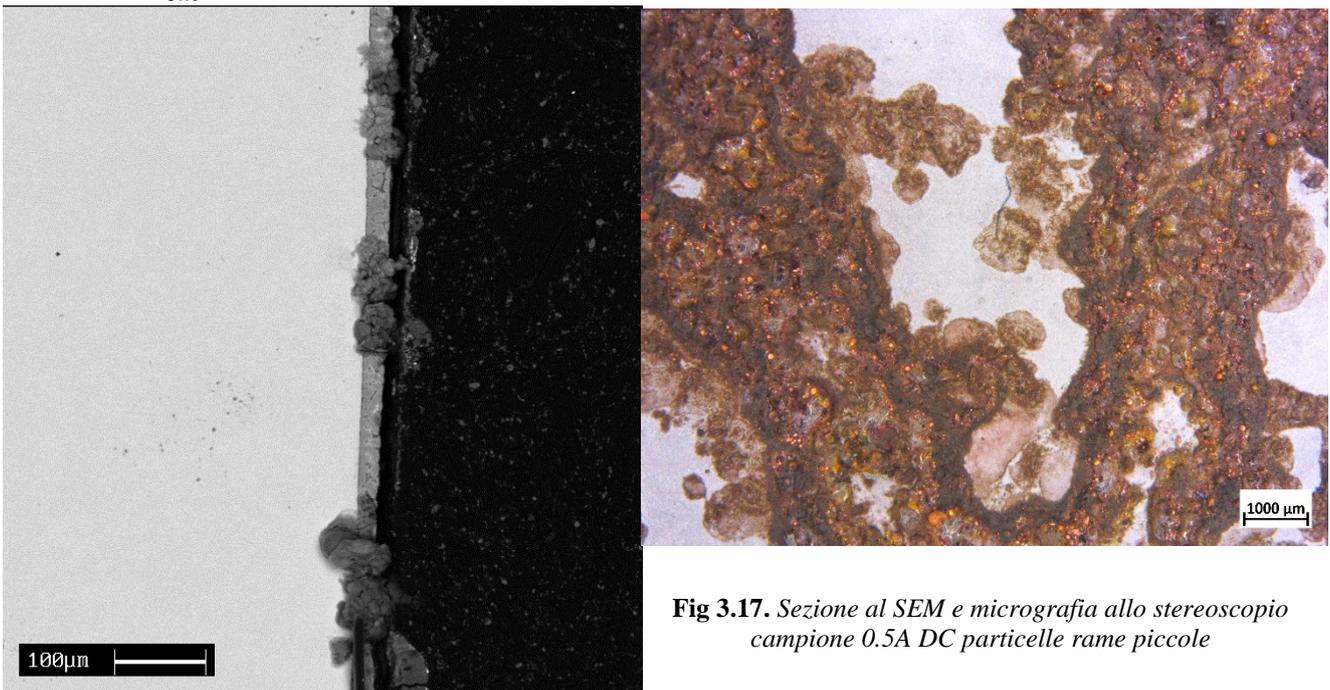
### 3.3.1 Analisi microscopica

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame piccole



**Fig 3.16.** Sezione al SEM e micrografia allo stereoscopio campione 1A UP particelle rame piccole

- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi con particelle di rame piccole



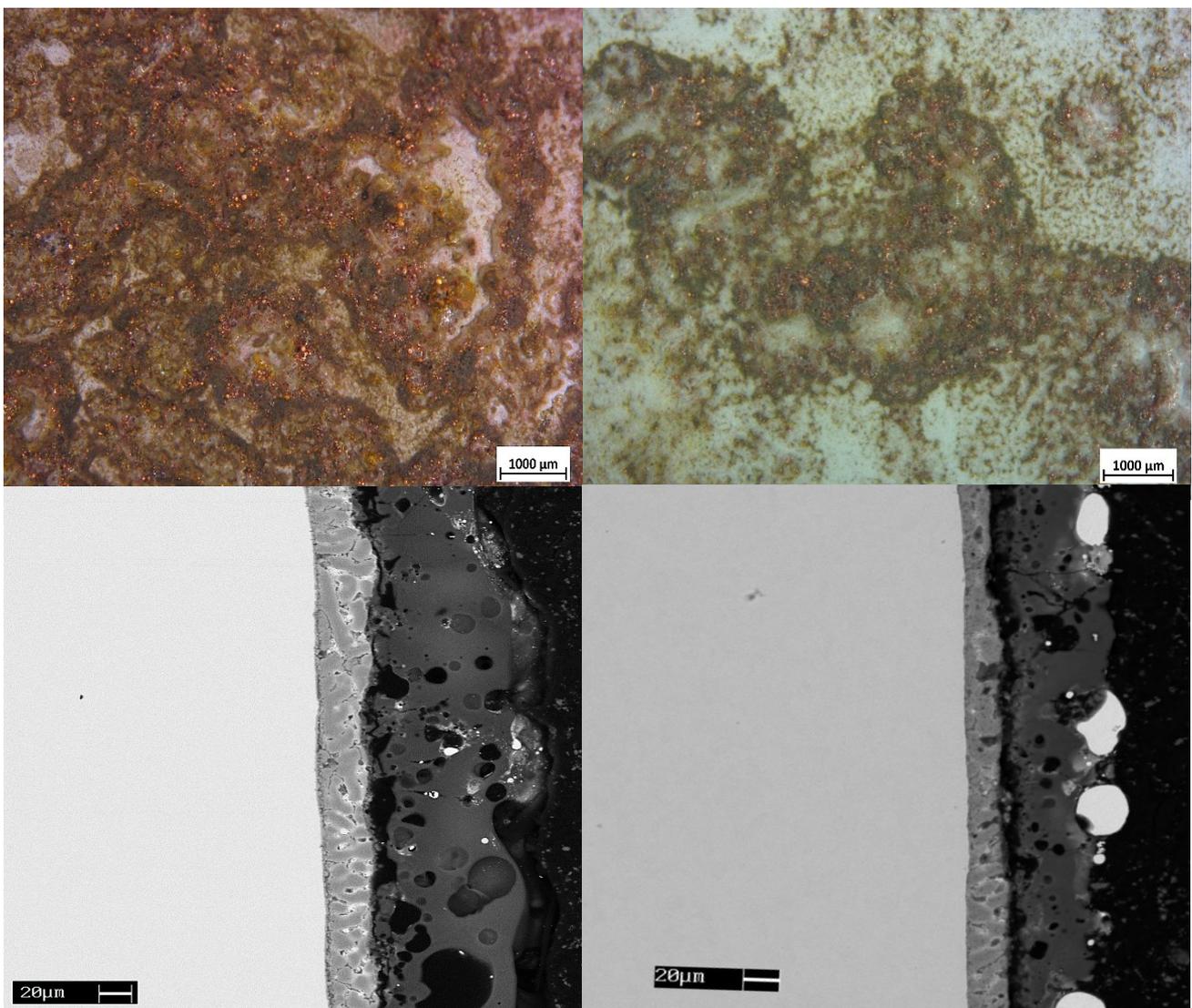
**Fig 3.17.** Sezione al SEM e micrografia allo stereoscopio campione 0.5A DC particelle rame piccole

Osservando le immagini si nota la differenza tra i due tipi di rivestimenti ottenuti. Nel caso di 1A UP si nota un rivestimento ben formato e con una distribuzione superficiale uniforme delle particelle di rame. Nel caso di 0.5A DC il rivestimento PEO non risulta completamente formato lasciando delle zone di materiale base scoperte. Questa disomogeneità si nota anche nella sezione catturata al SEM. Analizzando invece la sezione SEM del primo campione, le particelle di rame risultano ben inglobate e distribuite lungo tutto lo spessore del PEO formato. Le particelle di rame rimangono quindi più facilmente ancorate meccanicamente allo strato ceramico in caso di scalfitture superficiali.

### 3.3.2 Comparazione micrografie campioni con particelle di diversa distribuzione dimensionale

1 A UP Particelle piccole Cu

1 A UP Particelle grandi Cu

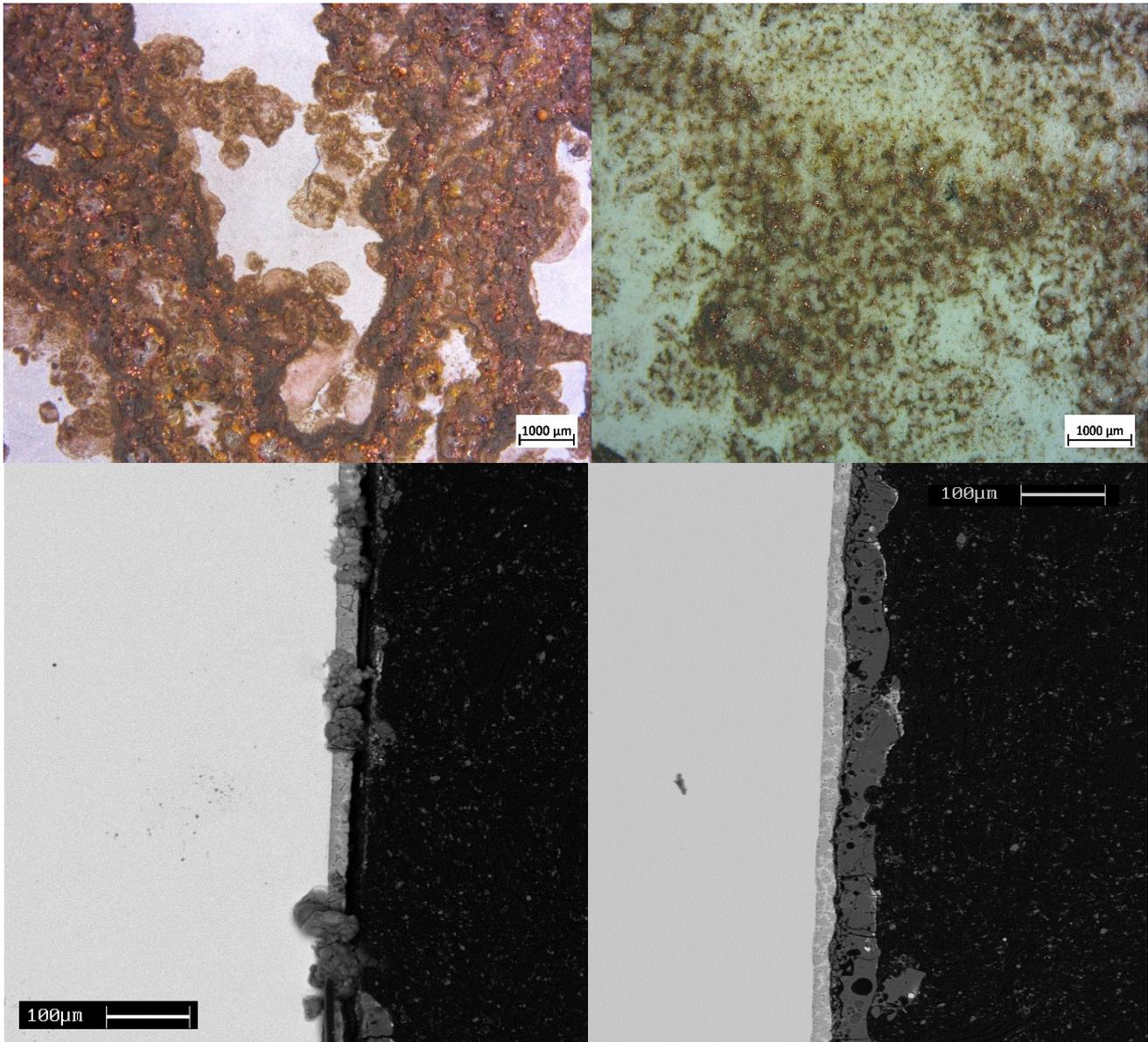


**Fig 3.18.** Sezione al SEM e micrografia allo stereoscopio di campioni 1A UP con diverse distribuzioni dimensionali di particelle di Cu

I campioni trattati con particelle di rame più piccole risultano migliori dei corrispettivi trattati con particelle più grandi. Si osserva infatti una miglior distribuzione delle particelle sia a livello superficiale sia a livello sezionale. Questo fattore dovrebbe incrementare le proprietà *antifouling* dello strato PEO formato [9]. (*le proprietà antifouling saranno trattate nei successivi paragrafi*)

0.5A DC particelle piccole Cu

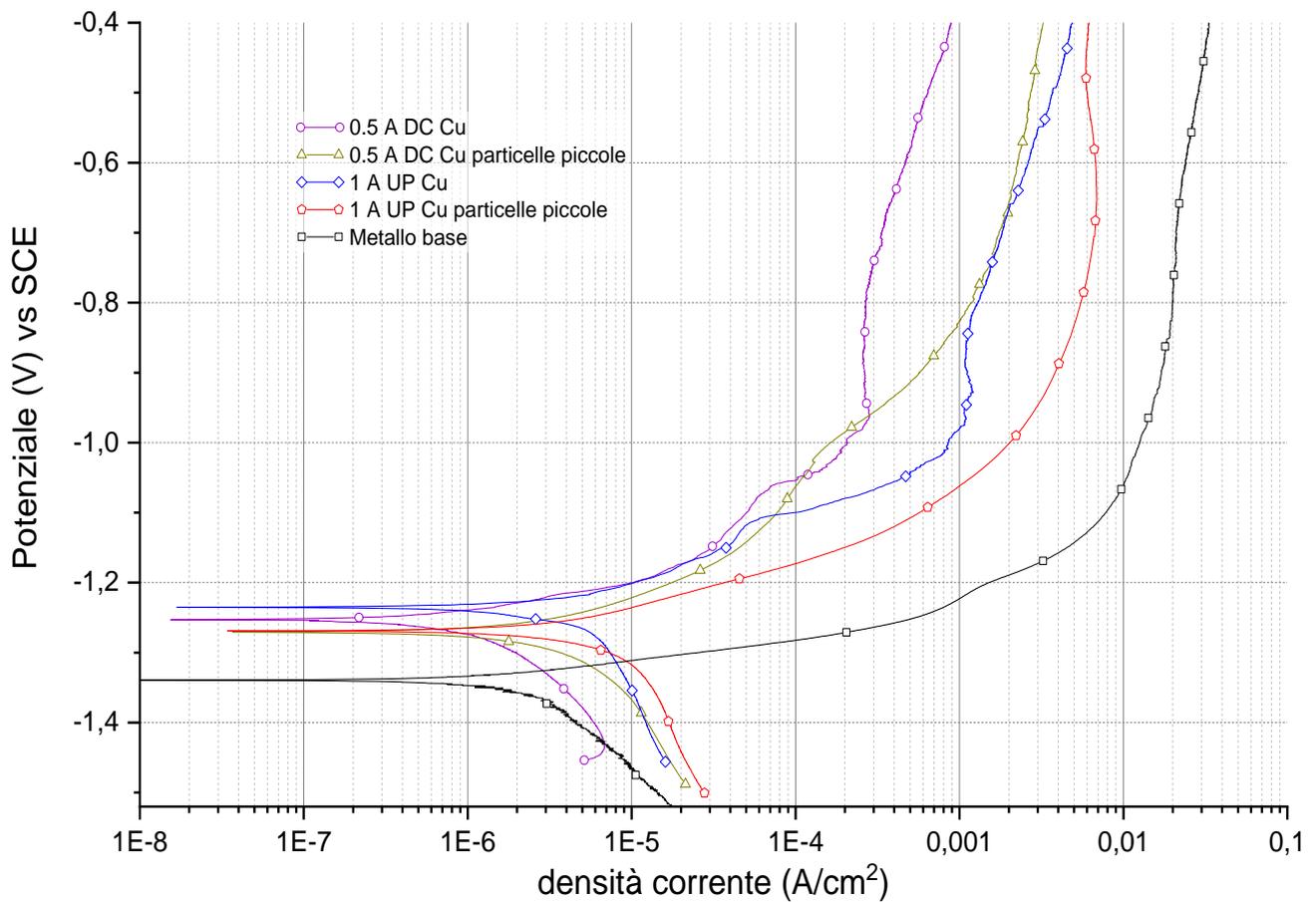
0.5A DC Particelle grandi Cu



**Fig 3.19.** Sezione al SEM e micrografia allo stereoscopio di campioni 0.5A DC con diverse distribuzioni dimensionali di particelle di Cu

I campioni trattati in corrente continua non formano uno strato di PEO con particelle di rame della stessa qualità rispetto a quelli a corrente pulsata [1,2]. Emergono infatti sia problemi relativi all'omogeneità dello strato in formazione sia sulla distribuzione superficiale e sezionale delle particelle

### 3.3.3 Curve di polarizzazione anodica



Material	$I_0 \left( \frac{A}{cm^2} \right)$	$E_{corr} (V)$
<b>Metallo base</b>	$2.04 \cdot 10^{-6}$	-1.34
<b>1A UP Cu - piccole</b>	$3.22 \cdot 10^{-6}$	-1.26
<b>1A UP Cu</b>	$2.46 \cdot 10^{-6}$	-1.23
<b>0.5A DC Cu - piccole</b>	$2.07 \cdot 10^{-6}$	-1.27
<b>0.5A DC Cu</b>	$7.83 \cdot 10^{-7}$	-1.25

Fig 3.20. Grafico e tabella riassuntivi

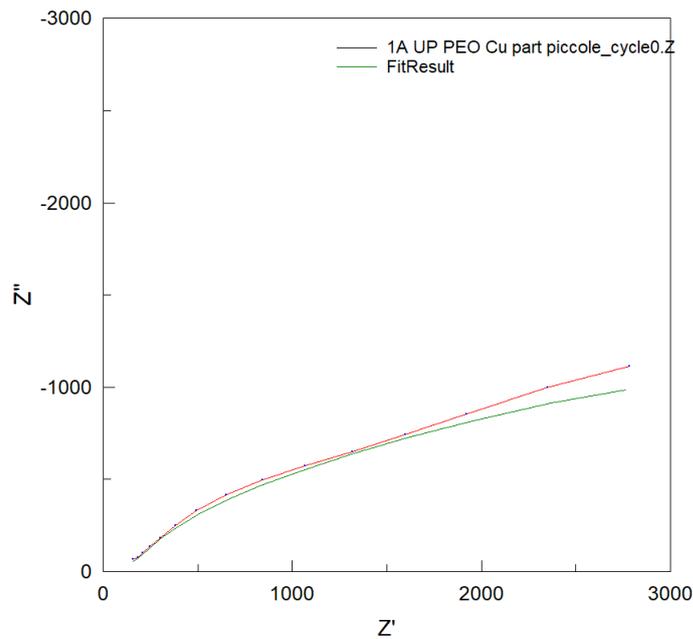
Il metallo base risulta essere ancora il peggiore sia per densità di corrente di corrosione sia come potenziale di corrosione. L'inserimento delle particelle più piccole di rame porta ad un abbassamento dei potenziali di corrosione e uno spostamento verso destra della componente anodica della curva rispetto ai campioni trattati con particelle più grandi. Questo peggioramento può essere collegato a due distinti fattori:

- Nel caso di corrente continua il campione, non essendo rivestito omogeneamente dal rivestimento PEO, rimane con aree di metallo base esposto. Conseguentemente i valori caratteristici risentono di queste zone non rivestite
- Nel caso di corrente pulsata, il rivestimento è molto ricco di particelle di rame. Conseguentemente si possono creare coppie galvaniche tra le particelle di rame e lo zinco del substrato.

### 3.3.4 Spettroscopia di impedenza - EIS

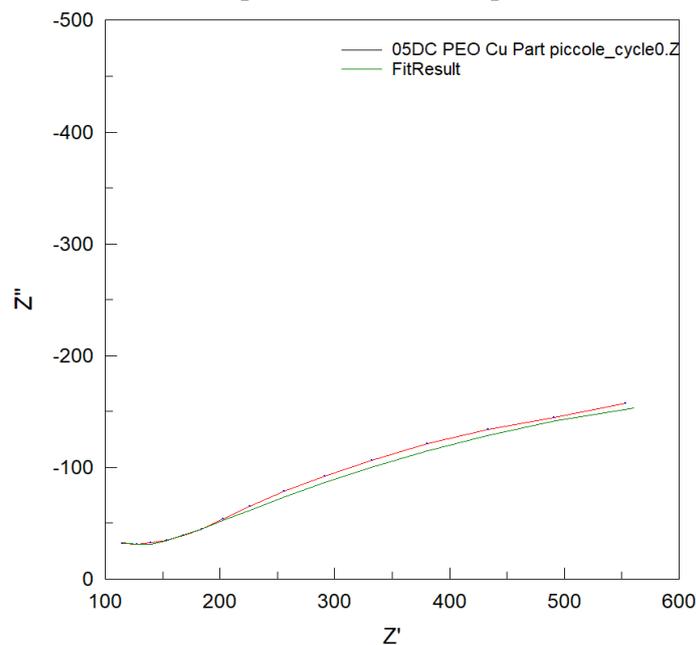
Come in precedenza, per valutare la resistenza a corrosione sono state eseguite le prove di spettroscopia d'impedenza elettrochimica. Le impostazioni e la soluzione utilizzate sono le medesime di quelle descritte al paragrafo 3.2.3.

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame piccole



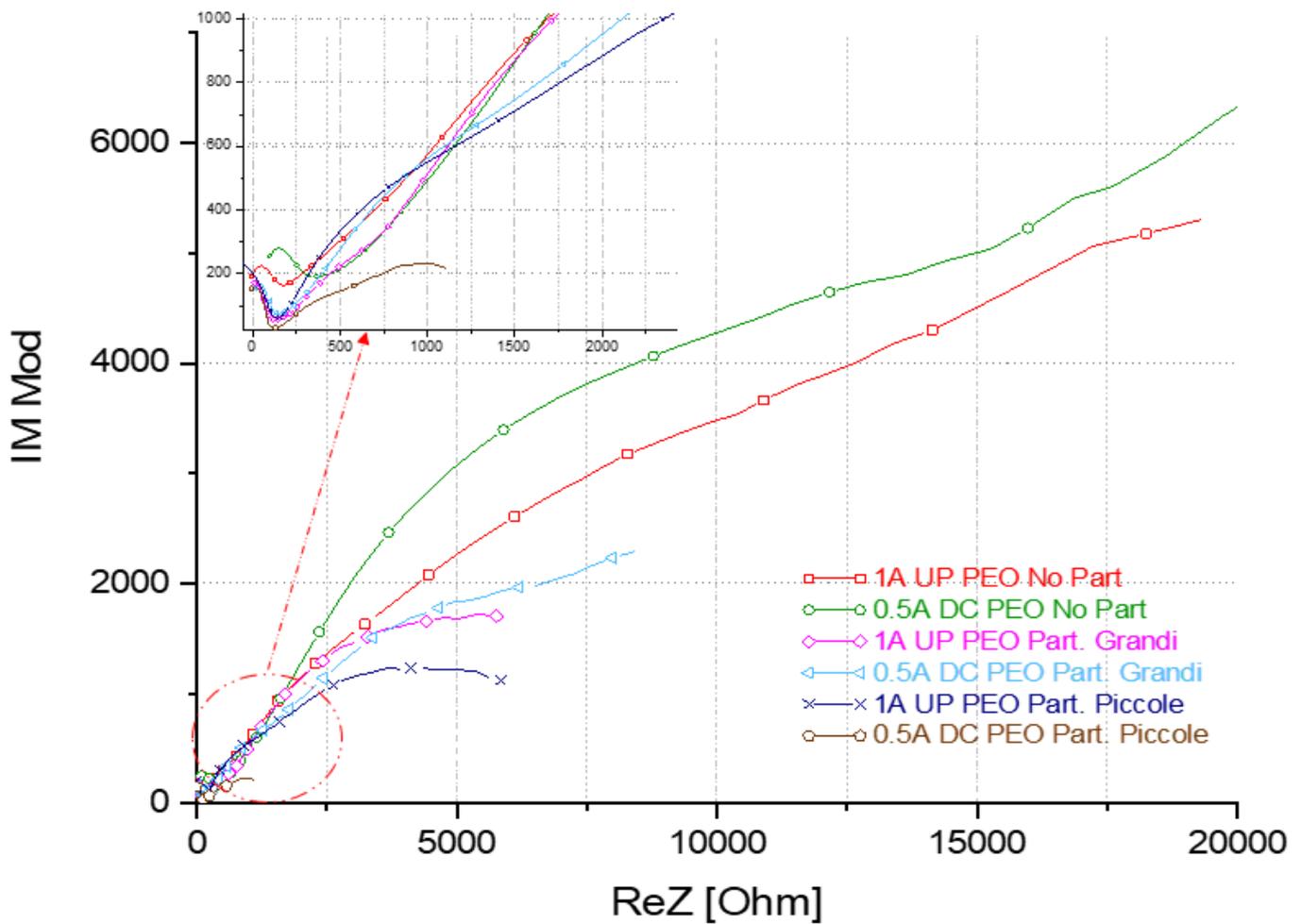
**Fig 3.21.** EIS e fitting 1A UP con particelle di rame piccole

- $0.5 \frac{A}{cm^2}$  in corrente continua (DC) per 90 secondi con particelle di rame piccole



**Fig 3.22.** EIS e fitting 0.5A DC con particelle di rame piccole

Il grafico e la tabella comparativi sono mostrati nelle figure successive



Material	R solution [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	R coating1 [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	R coating2 [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	CPE1 coating 1 T	CPE1 coating1 P	CPE1 coating 2 T	CPE1 coating 2 P	X <sup>2</sup> (chi squared)
$1 \frac{A}{\text{cm}^2}$ UP	20	200	32172	$5.51 \cdot 10^{-5}$	0.29	$5.93 \cdot 10^{-6}$	0.47	0.0003
$1 \frac{A}{\text{cm}^2}$ UP Cu	20	250	13145	0.00031	0.404	$1.49 \cdot 10^{-6}$	0.83	0.00087
$0.5 \frac{A}{\text{cm}^2}$ DC	20	442	32129	$2.97 \cdot 10^{-5}$	0.438	$1.22 \cdot 10^{-7}$	0.72	0.0006
$0.5 \frac{A}{\text{cm}^2}$ DC Cu	20	432	12351	$1.57 \cdot 10^{-5}$	0.51	0.00013	0.30	0.0006
$1 \frac{A}{\text{cm}^2}$ UP Cu - piccole	20	448	9126	$3.06 \cdot 10^{-6}$	0.778	0.00018	0.307	0.00043
$0.5 \frac{A}{\text{cm}^2}$ DC Cu - piccole	20	83	1148	0.00082	0.327	$1.76 \cdot 10^{-7}$	0.85	$9.50 \cdot 10^{-5}$

Fig 3.23. Grafico complessivo impedenze con relativa tabella dei valori numerici

I rivestimenti con la maggior resistenza sono quelli con il PEO senza particelle, seguiti dai campioni trattati con particelle grandi ed infine quelli con particelle piccole. Questo peggioramento è dovuto ad un aumento di particelle di rame nello strato ceramico isolante formato, creando quindi percorsi preferenziali per il flusso di elettroni. La bassa resistenza del campione  $0.5 \frac{A}{cm^2}$  DC con particelle piccole è causata dalla non omogeneità del film e quindi dalla presenza di zone non isolate elettricamente.

### 3.4 Caratterizzazione proprietà *antifouling* dei rivestimenti

Per la caratterizzazione delle proprietà *antifouling* sono stati selezionati i seguenti campioni:

- Materiale base, per avere un raffronto col campione non trattato
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (*UP*) per 120 secondi senza particelle di rame, per le ottime caratteristiche di resistenza elettrica
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (*UP*) per 120 secondi con particelle di rame piccole, per l'elevata presenza di particelle di rame che hanno proprietà antivegetative sul rivestimento formato

I campioni sono stati forati nella parte superficiale, si è fatto passare un filo e sono stati agganciati meccanicamente ad un telaio (fig. 2.5). Il telaio è stato poi immerso e i campioni posti quindi alla stessa profondità; in questo modo si sono garantite le medesime condizioni ambientali per tutti i campioni.

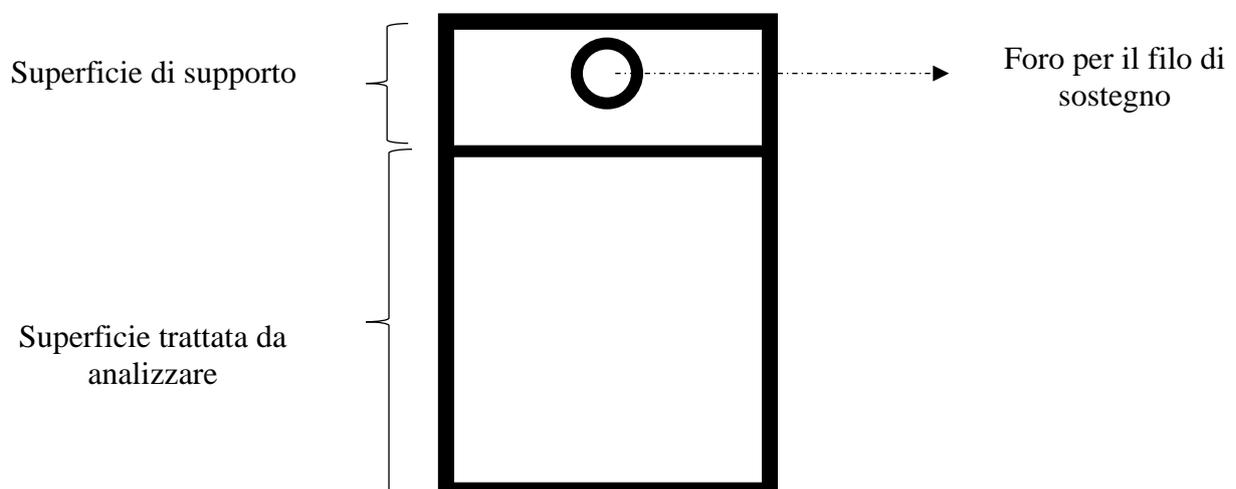
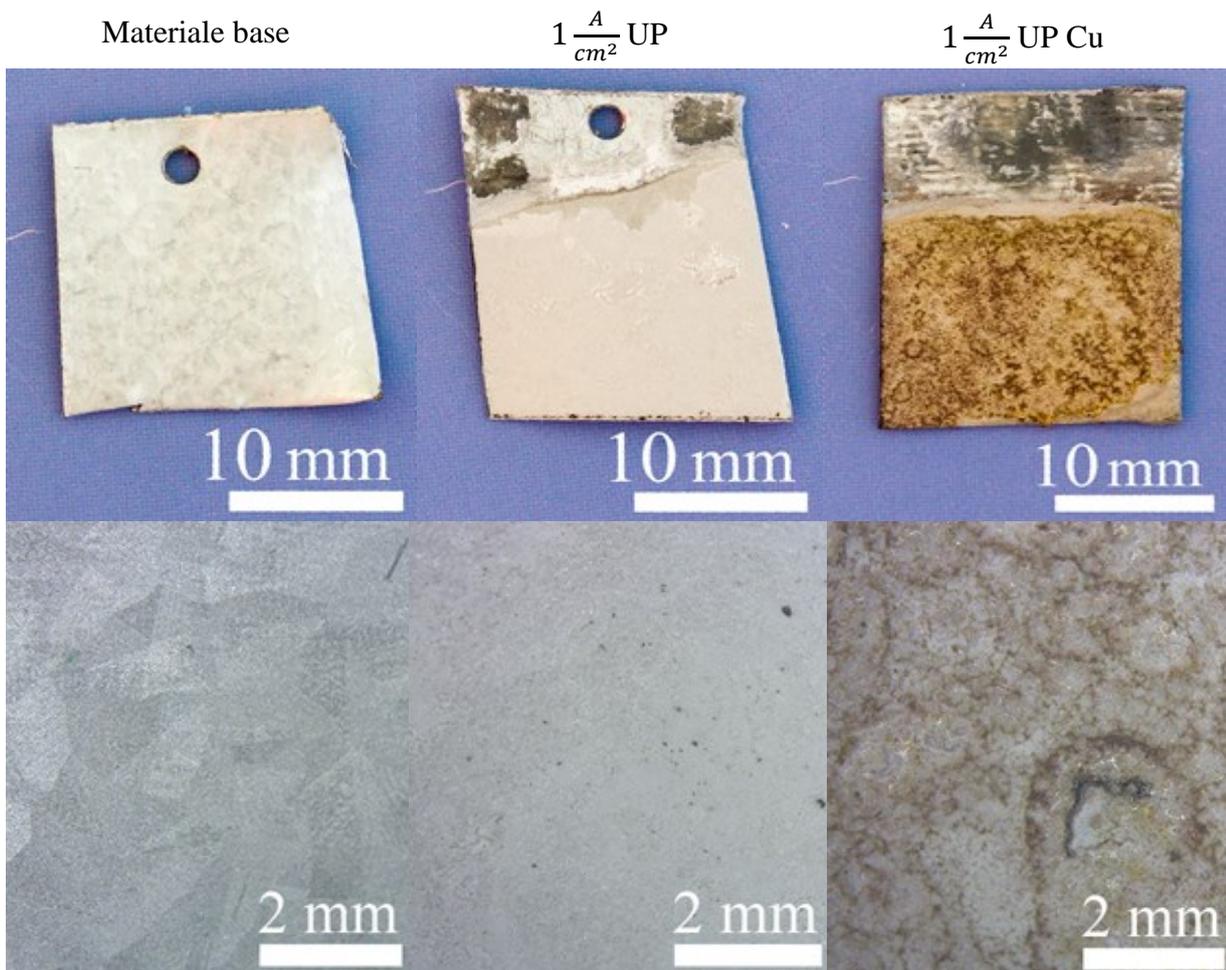


Fig 3.24. schematizzazione provino immerso in acqua di mare



**Fig 3.25.** Telaio utilizzato per l'immersione in acqua di mare dei campioni

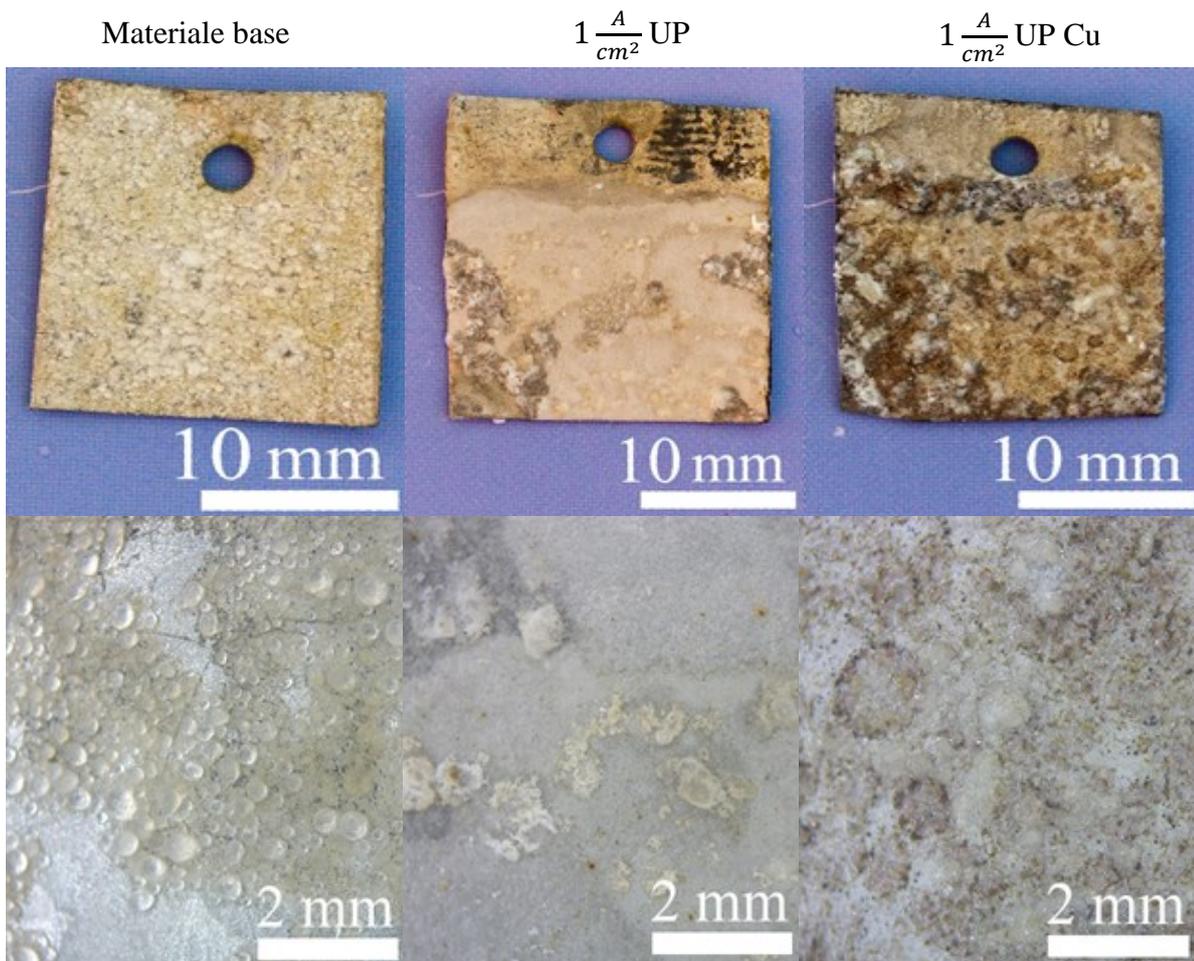
- Tempo 0, prima dell'immersione in mare



**Fig 3.26.** Condizione campioni prima dell'immersione in mare

- Tempo 10 giorni

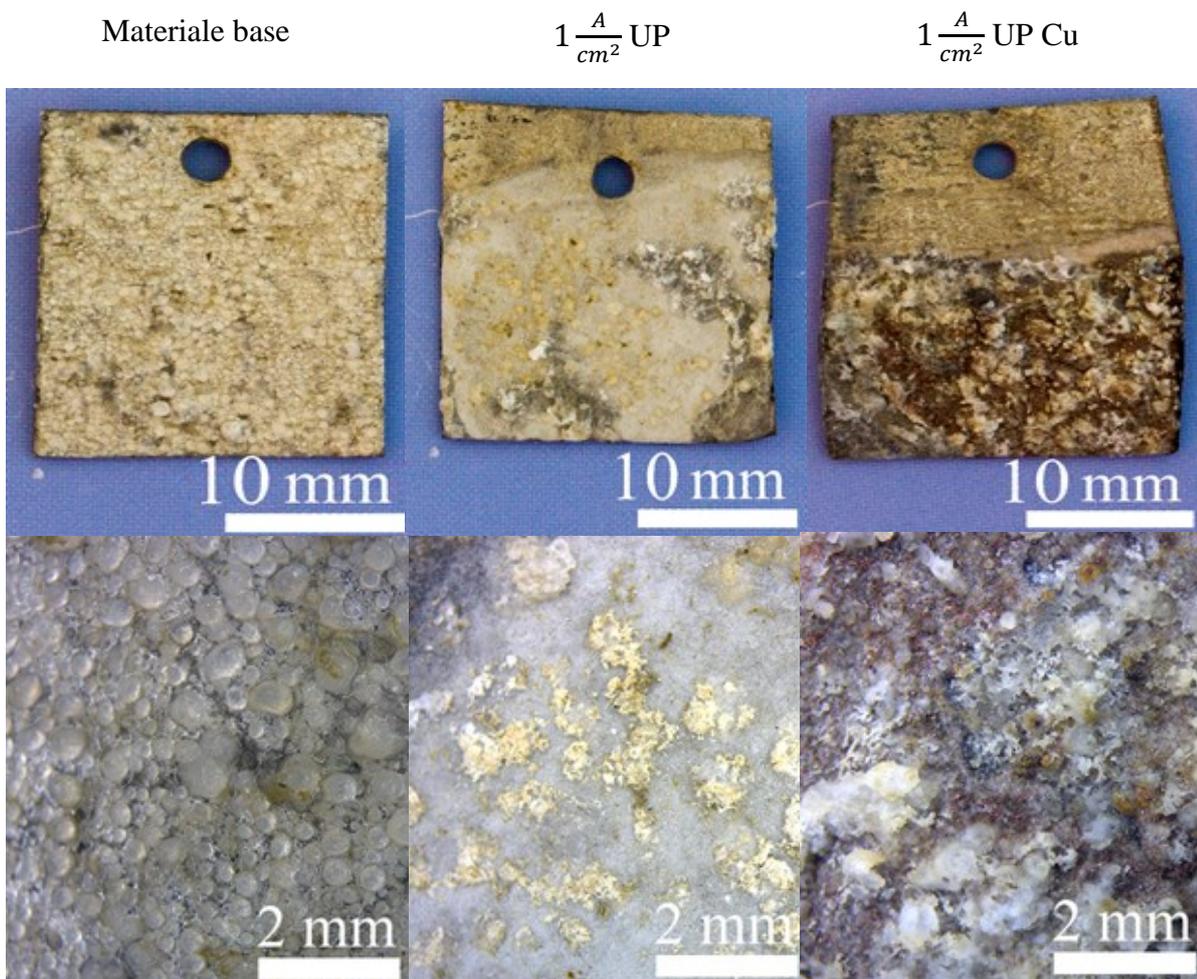
Dopo 10 giorni nel materiale base risulta esserci già una corrosione piuttosto evidente con alcune tracce (di colore verde) relative a possibili attività biologiche. Nel campione trattato con PEO la corrosione risulta meno estesa mentre è comunque presente una leggerissima attività organica. Il campione trattato con particelle di rame risulta esente da attività biologica ma risultano comunque osservabili zone più chiare che rappresentano i cristalli prodotti di corrosione.



**Fig 3.27.** *Condizione campioni dopo dieci giorni di immersione*

- Tempo 20 giorni

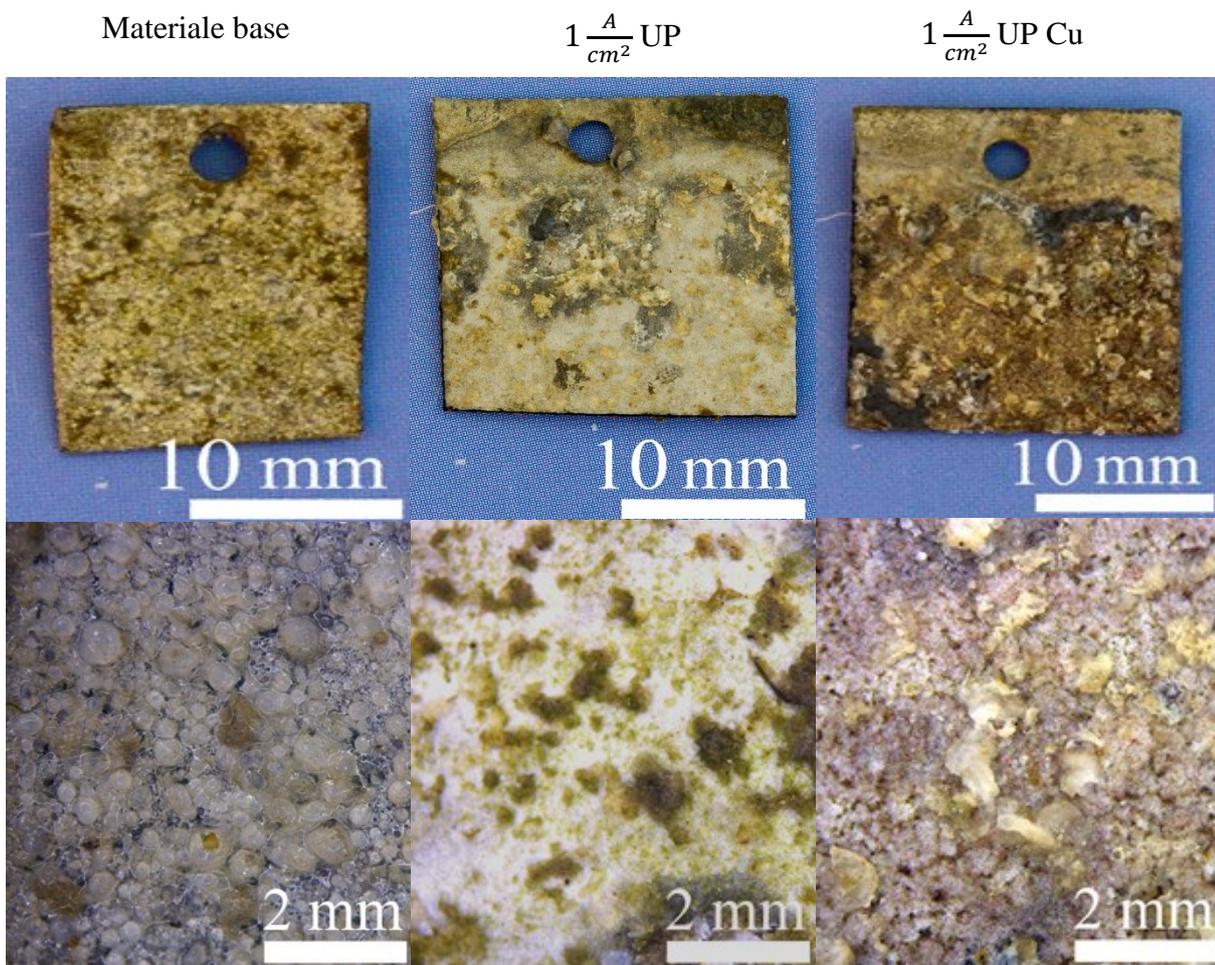
Dopo 20 giorni, si osserva un avanzamento della corrosione su tutti in campioni. La superficie del campione non trattato risulta completamente ricoperta da prodotti di corrosione e l'attività biologica è più avanzata rispetto al rilevamento precedente. Nel campione trattato con solo PEO i prodotti di corrosione coprono una superficie maggiore ma non tutta l'area ne risulta coperta; l'attività biologica è aumentata. Nel campione trattato con particelle di rame, oltre ad un avanzamento della corrosione, si osservano delle piccolissime zone in cui è presente attività biologica



**Fig 3.28.** *Condizione campioni dopo venti giorni di immersione*

- Tempo 30 giorni

A 30 giorni il materiale base peggiora ulteriormente e le zone in cui sono presenti microorganismi si fanno più estese. La corrosione nel campione trattato col solo PEO non è peggiorata troppo e comunque non è estesa a tutta la superficie. Tuttavia, l'attività biologica ha subito un'evidente accelerazione; le zone verdi nel rivestimento risultano più estese e, confrontandole col materiale base, più sviluppate. Infine, il campione trattato con le particelle di rame non mostra evidenti peggioramenti rispetto alla rilevazione precedente.



**Fig 3.29.** *Condizione campioni dopo trenta giorni di immersione*

- Tempo 40 giorni

A 40 giorni l'attività biologica risulta ben evidente e sviluppata nel materiale base e nel campione trattato col solo PEO, con un'evidente progressione rispetto alla rilevazione precedente. Nel campione trattato con le particelle di rame la corrosione è leggermente avanzata e le zone in cui sono presenti microorganismi sono leggermente più visibili.

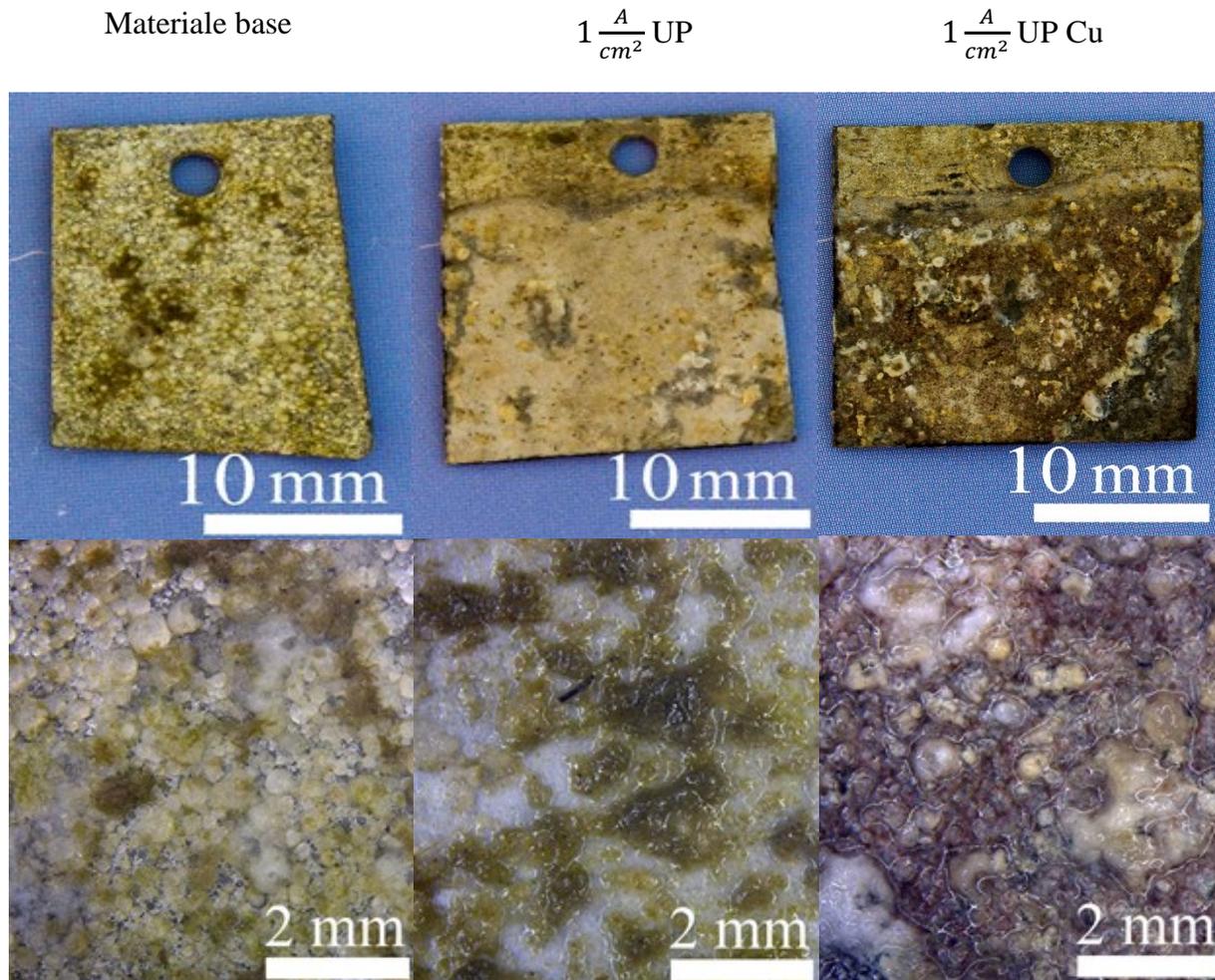


Fig 3.30. Condizione campioni dopo quaranta giorni di immersione

Si può concludere che il campione con le migliori caratteristiche *antifouling* sia quello trattato con le particelle di rame. La leggera presenza di attività biologica in questo campione può essere attribuita alla corrosione del campione. Il deterioramento dello strato PEO ricco di rame può creare delle piccole zone in cui sussistono condizioni favorevoli allo sviluppo di microorganismi.

Il campione trattato col solo PEO risulta quello con le peggiori proprietà *antifouling*. La rugosità superficiale dello strato PEO può rendere più facile l'aggancio meccanico dei microorganismi al campione [7]. Tuttavia, il campione con solo PEO presenta caratteristiche di resistenza a corrosione,

dopo immersione, maggiori rispetto a quello trattato con le particelle. Comunque, il campione trattato con le particelle di rame si comporta in maniera decisamente migliore rispetto al materiale base. Infatti, il materiale base, come già osservato nei paragrafi precedenti, ha la resistenza a corrosione peggiore. Dopo soli dieci giorni di immersione la corrosione era già molto evidente ed estesa a tutta la superficie.

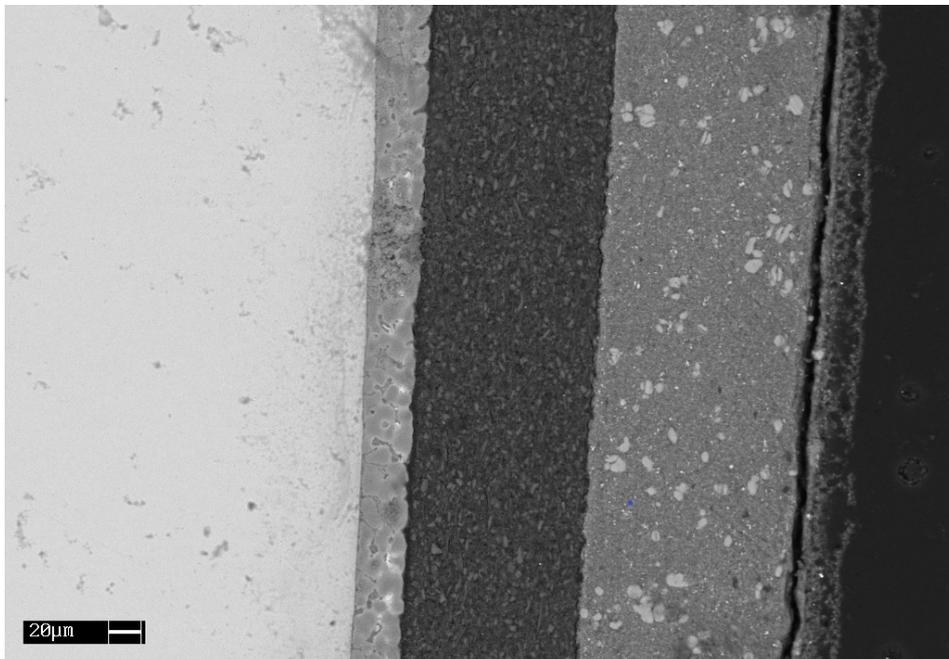
### 3.5 Prove di immersione di campioni verniciati

Nella prosecuzione dello studio, i campioni preparati sono stati verniciati in modo tale da studiarne il loro comportamento a corrosione e verificarne un eventuale miglioramento rispetto ai campioni non verniciati.

#### 3.5.1 *Analisi microscopica*

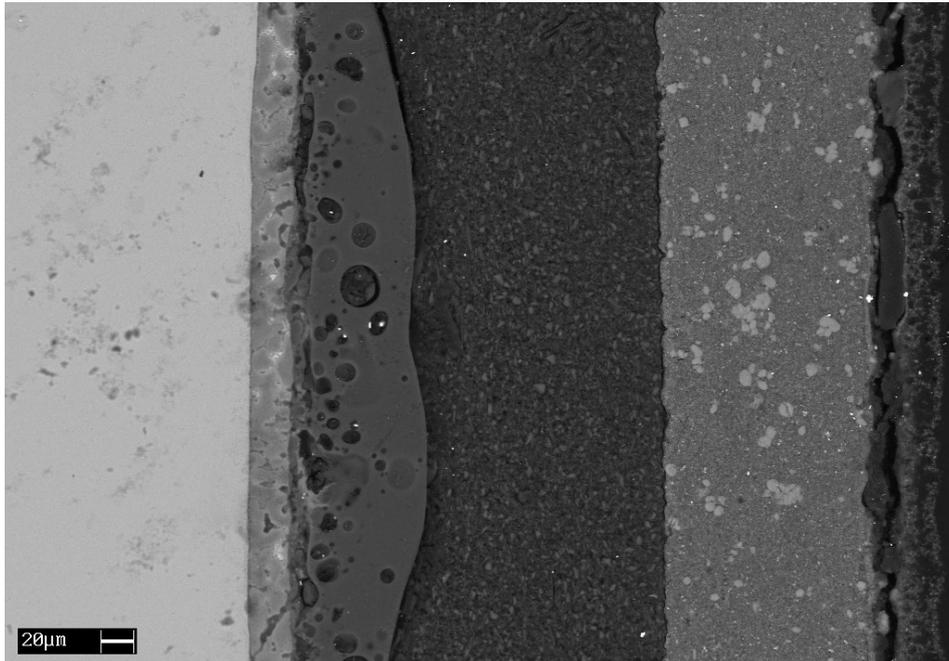
I campioni, prima di essere sottoposti a prova di immersione, sono stati analizzati al SEM per individuare le varie fasi presenti

- Materiale Base



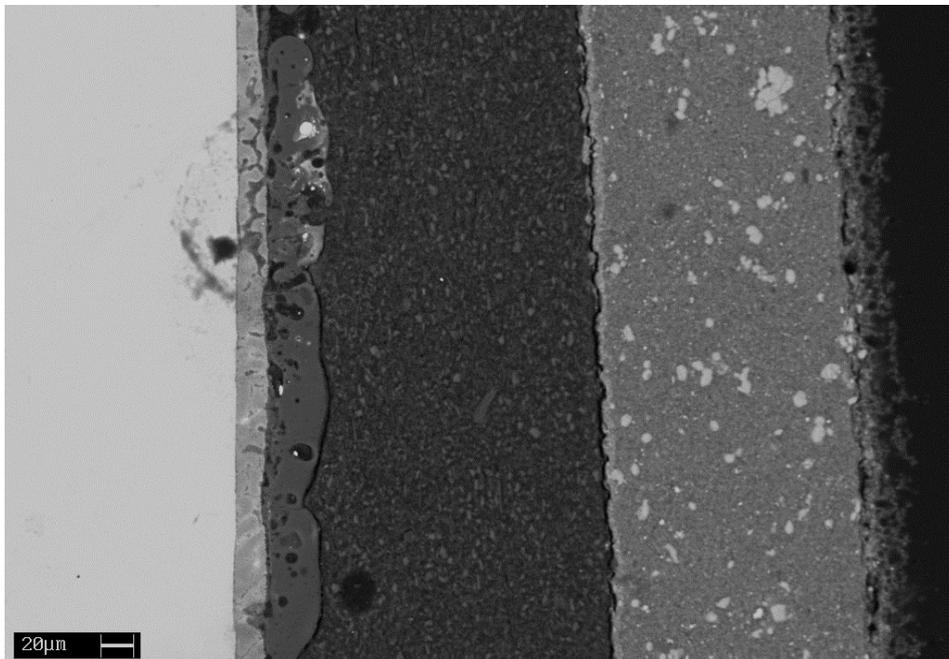
**Fig 3.31.** Sezione SEM del materiale base

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi senza particelle di rame



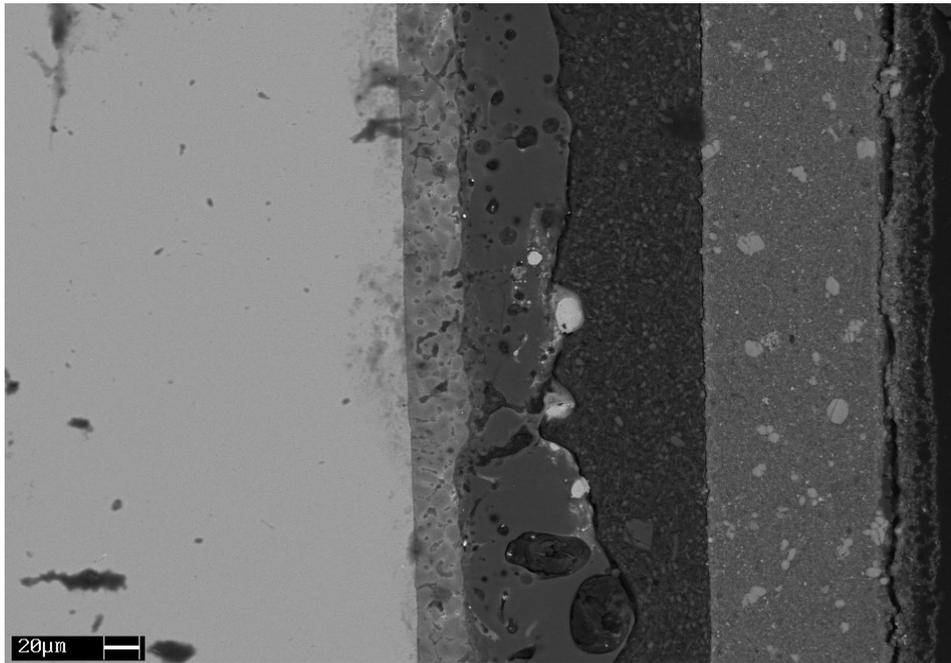
**Fig 3.32.** Sezione SEM del campione 1A UP senza particelle

- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame grandi



**Fig 3.33.** Sezione SEM del campione 1A UP con particelle di rame grandi

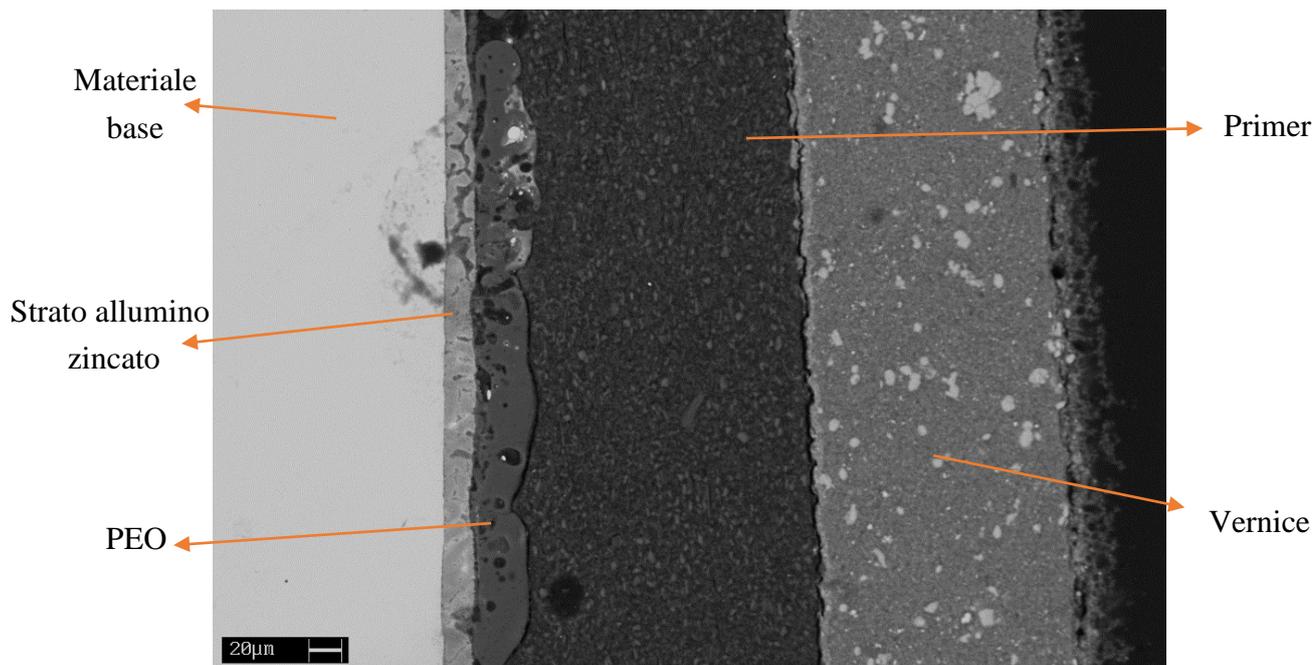
- $1 \frac{A}{cm^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame piccole



**Fig 3.34.** Sezione SEM del campione 1A UP con particelle di rame piccole

Osservando le immagini ottenute al SEM possiamo notare le differenti fasi presenti nella sezione analizzata. Partendo dalla sinistra dell'immagine sotto riportata (fig.3.35) sono presenti:

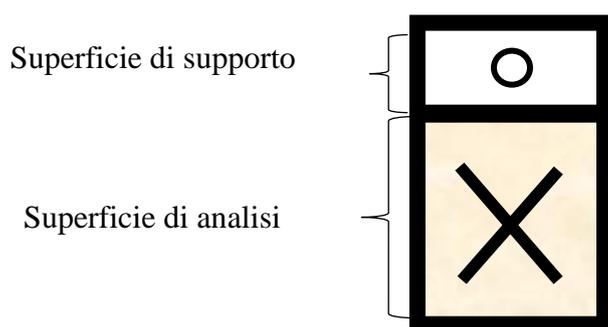
- lo strato alluminio zincato
- lo strato PEO, con le diverse caratteristiche descritte nei paragrafi precedenti in base alle condizioni operative applicate
- il primer di resina epossidica, con la funzione di substrato per la verniciatura.
- La vernice, in cui si possono notare delle zone più chiare dovute alla presenza di particelle di rame. La presenza di queste particelle serve ad aumentare le proprietà *antifouling* del campione trattato



**Fig 3.35.** Dettaglio fasi presenti nei campioni verniciati

### 3.5.2 Prove d'immersione

I campioni sono stati incisi, come mostrato in maniera schematica in figura 3.36, e appesi ad un supporto. In seguito, sono stati immersi in un becher e il tutto posto sotto la cappa d'aspirazione.



**Fig 3.36.** Schema provino utilizzato per le prove di immersione

Per la prova è stata utilizzata una soluzione acquosa composta da  $\text{FeCl}_3$  in concentrazione del 6% in peso, in modo tale da velocizzare i tempi. I cationi ferrici in soluzione tendono a idrolizzarsi per

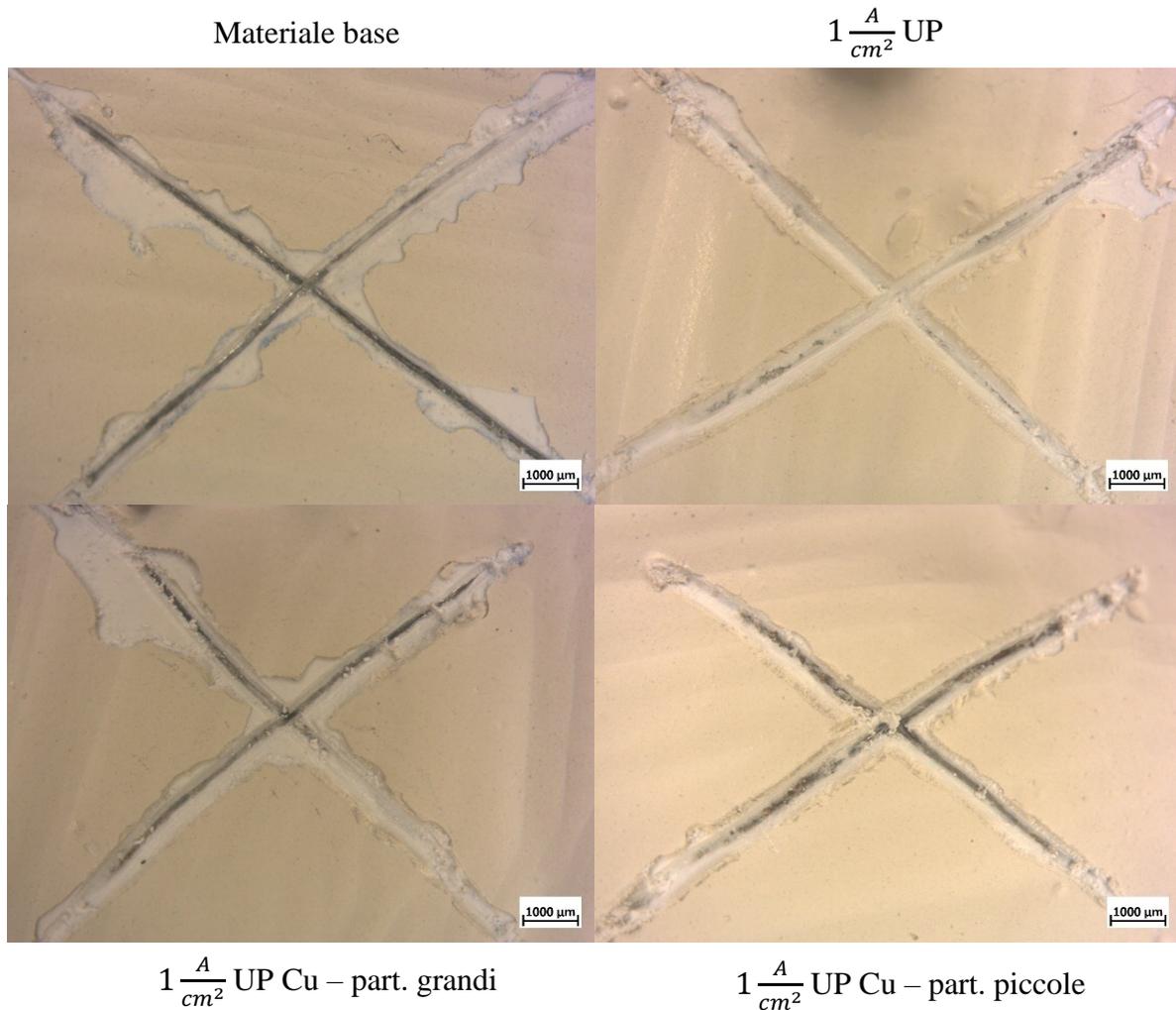
formare idrossido ferrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , causando un abbassamento repentino del pH della soluzione e instaurando quindi un ambiente molto aggressivo per i campioni immersi [10].

I campioni sono stati estratti ad intervalli regolari dalla soluzione ed analizzati allo stereoscopio per verificare l'entità della corrosione.

I campioni selezionati per le immersioni sono stati:

- Materiale base
- $1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi senza particelle di rame
- $1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame grandi
- $1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$  in corrente pulsata (UP) per 120 secondi con particelle di rame piccole

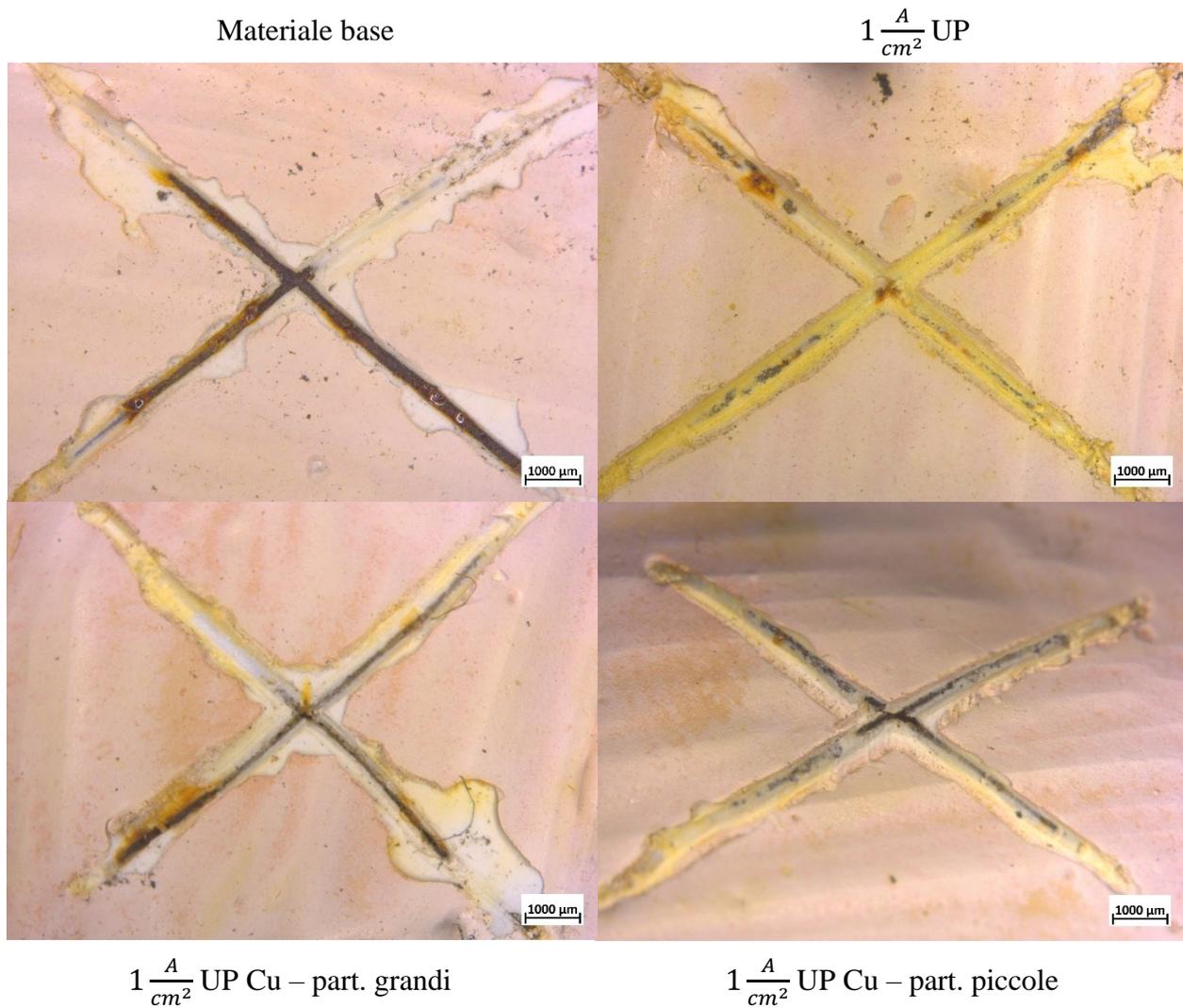
**Tempo 0** – campioni prima dell'immersione



**Fig 3.37.** Condizione iniziale campioni sottoposti ad immersione in cloruro ferrico

**Tempo 20 ore**

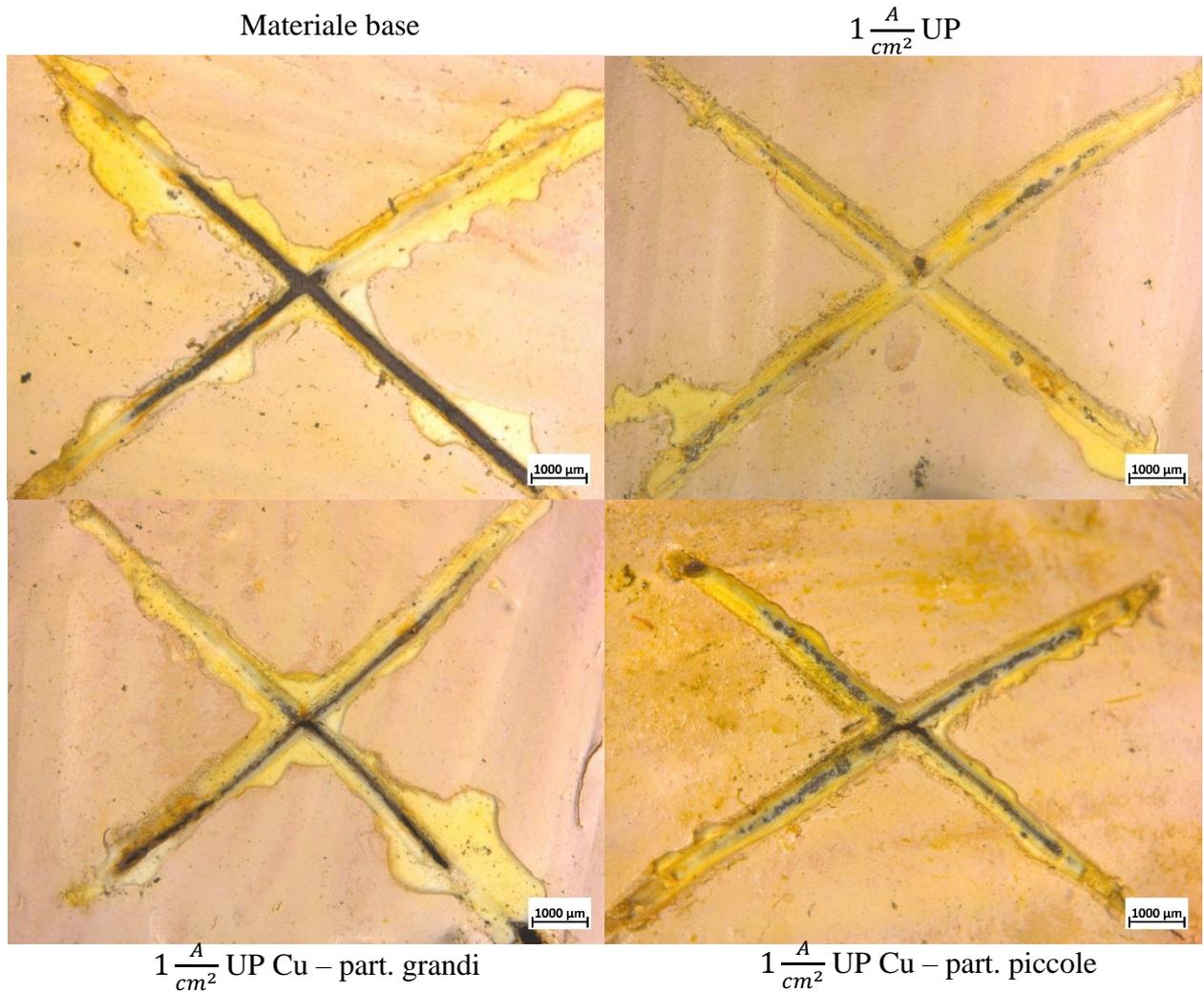
Dopo 20 ore, il campione non rivestito in PEO risulta già totalmente corrosivo. Negli altri tre campioni invece la corrosione è limitata a piccole zone dell'intaglio. La vernice risulta ancora ben aderente in tutti e quattro i campioni



**Fig 3.38.** Condizione campioni dopo 20 ore di immersione

### Tempo 4 giorni

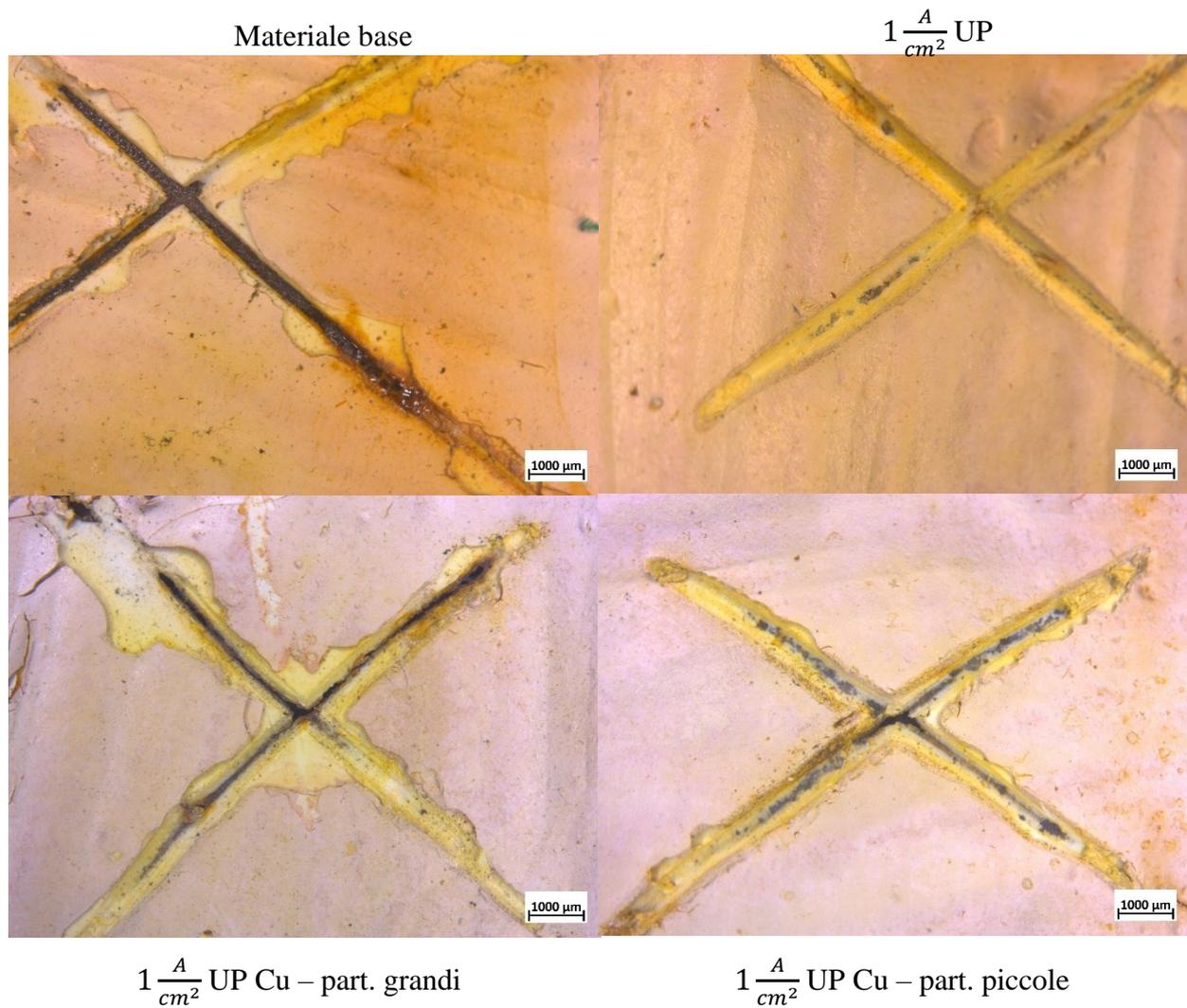
Dopo quattro giorni, la corrosione è proseguita su tutti i campioni. Nel campione non trattato si cominciano ad osservare i primi segni di delaminazione di vernice intorno all'intaglio. La corrosione è leggermente più avanzata nei campioni trattati con particelle di rame rispetto al campione con solo PEO, dove la corrosione è poco accentuata.



**Fig 3.39.** Condizione campioni dopo 4 giorni di immersione

### Tempo 7 giorni

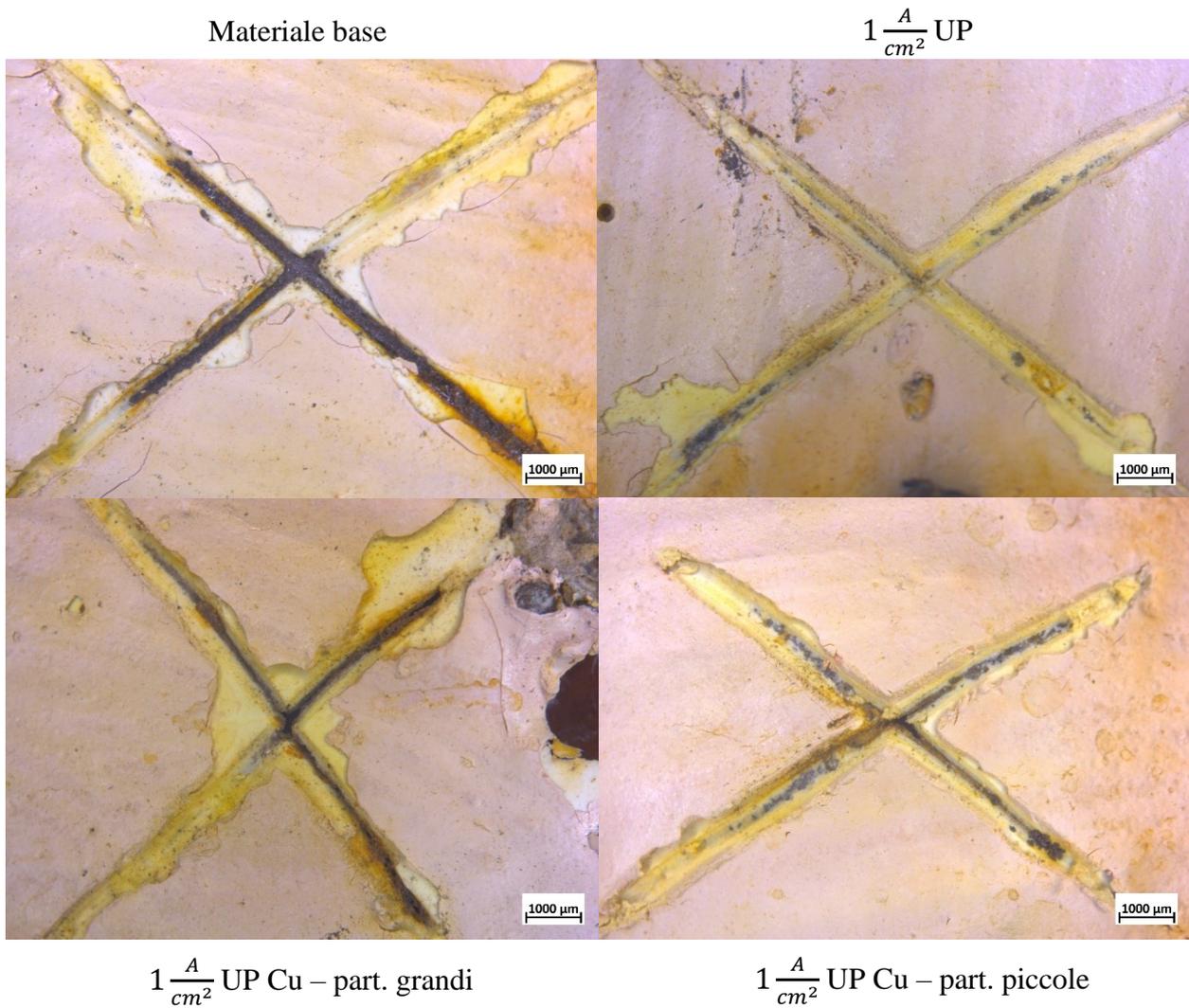
Dopo sette giorni la corrosione peggiora nel campione non trattato con una evidente zona di delaminazione della vernice nella zona in basso a destra. Nel campione trattato con PEO la corrosione è molto più lenta e l'integrità della vernice è ancora assicurata. I campioni trattati con particelle di rame continuano ad avere comportamenti analoghi con la formazione di piccole zone in cui la corrosione è più accentuata.



**Fig 3.40.** *Condizione campioni dopo 7 giorni di immersione*

- Tempo 11 giorni

La situazione peggiora ulteriormente nel campione non trattato dopo undici giorni con segni di delaminazione della vernice sempre più evidenti. Anche nei campioni trattati con particelle di rame si cominciano ad osservare delle zone di vernice che si stanno distaccando dal substrato. Il campione trattato con solo PEO è ancora caratterizzato da una lenta progressione dei fenomeni corrosivi e in cui la vernice risulta ancora ben ancorata allo strato sottostante



**Fig 3.41.** *Condizione campioni dopo 11 giorni di immersione*

Si può concludere quindi che il campione trattato con il solo PEO risulta il migliore dal punto di vista delle proprietà a corrosione. Questo risultato conferma quanto già evidenziato dalle prove di polarizzazione anodica e di impedenza. Tuttavia, anche i campioni trattati con particelle di rame hanno dati ottimi riscontri; infatti, nonostante la presenza di accoppiamenti galvanici dovuti dalla presenza dello zinco, la corrosione è proseguita in modo lento per tutta la durata della prova.

In generale, il PEO garantisce un ottimo aggancio meccanico per la stesura di vernice. Il campione non trattato si è dimostrato difatti il peggiore non solo dal punto di vista della resistenza a corrosione ma anche il più suscettibile a fenomeni di delaminazione della vernice.

I risultati ottenuti da queste prove di corrosione sono preliminari per future prove di immersione in mare. L'effetto combinato dell'utilizzo di vernice antivegetativa su uno strato PEO ricco di particelle di rame dovrebbe migliorare ulteriormente le caratteristiche *antifouling* dei campioni trattati.

# CAPITOLO 4

## CONCLUSIONI

Il seguente studio ha dimostrato come l'inserimento delle particelle di rame nella soluzione di preparazione del PEO permetta di ottenere un rivestimento ceramico con ottime proprietà *antifouling*.

I campioni trattati con solo PEO si sono dimostrati i migliori dal punto di vista delle proprietà di corrosione. Le prove di corrosione hanno evidenziato infatti correnti di corrosione di almeno un ordine di grandezza minori rispetto a tutti gli altri campioni testati. I risultati migliori, inoltre, si sono ottenuti per i campioni trattati in regime di corrente pulsata. Tuttavia, la porosità e la rugosità di questo rivestimento ha incentivato l'attività biologica durante le immersioni in acqua di mare.

L'utilizzo di particelle di rame con diversa distribuzione superficiale ha permesso un'analisi approfondita sulla morfologia e sulla qualità dei rivestimenti ottenuti. Le particelle più piccole si sono dimostrate quelle più ottimali per ottenere le migliori proprietà *antifouling*. Tuttavia, l'utilizzo delle particelle di rame ha portato ad un leggero peggioramento della resistenza a corrosione dei campioni, ottenendo comunque risultati migliori rispetto al materiale base.

La porosità e la rugosità del PEO ben si adattano alla stesura di vernici sulle superfici trattate. L'effetto sinergico dell'utilizzo di vernice su uno strato PEO ricco di particelle di rame dovrebbe permettere di ottenere delle ottime proprietà *antifouling*. La sola vernice, infatti, è facilmente scalfibile in seguito ad urti del componente trattato con l'ambiente circostante; il danneggiamento meccanico della vernice lascerà libera della superficie e si creeranno delle zone favorevoli per la crescita di microrganismi. L'inserimento delle particelle di rame ritarderebbe in maniera considerevole lo sviluppo di questo processo. Futuri studi saranno quindi incentrati su prove di immersione in mare di campioni preparati in diverse condizioni e poi verniciati, studiandone le proprietà *antifouling* e la resistenza a corrosione.

Ulteriori lavori potranno essere effettuati sulle proprietà delle particelle di rame. Sarà interessante studiare la corrosione localizzata dovuta alla presenza di particelle di rame e trovare una soluzione commerciale per produrre delle particelle di rame con distribuzione dimensionale nell'ordine di

0.5 $\mu\text{m}$ . Anche l'utilizzo di nanoparticelle nel bagno elettrochimico può essere un altro campo di studio per il futuro.

# BIBLIOGRAFIA

[1] Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. Frank Simchen, Maximilian Sieber, Alexander Kopp and Thomas Lampke, 2020

[2] A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. Trevor William Clyne and Samuel Christopher Troughton, 2018

[3] Microstructural and Corrosion Properties of PEO Coated Zinc-Aluminized (ZA) Steel. Luca Pezzato, Alessio Giorgio Settimi, Pietrogiovanni Cerchier, Claudio Gennari, Manuele Dabalà and Katya Brunelli, 2020

[4] Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications. Lord Famiyeh and Xiaohu Huang, 2019

[5] Role of particle type and concentration on characteristics of PEO coatings on AM50 magnesium alloy. M. Mohedano, R. Arrabal, B. Mingo, A. Pardo, E. Matykina, 2017

[6] Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. J.Martin, A.Melhem, I.Shchedrina, T.Duchanoy, A.Nominé, G.Henrion, T.Czerwiec, T.Belmonte<sup>a</sup>

[7] Antifouling properties of different Plasma Electrolytic Oxidation coatings on 7075 aluminium alloy. Pietrogiovanni Cerchier, Luca Pezzato, Emanuela Moschin, Leonardo Bertolucci Coelho, Marie Georges Marjorie Olivier, Isabella Moro, Maurizio Magrini

[8] Effect of process parameters of plasma electrolytic oxidation on microstructure and corrosion properties of magnesium alloys. L. Pezzato, K. Brunelli, S. Gross, M. Magrini, M. Dabala, 2014

[9] PEO coating containing copper: A promising anticorrosive and antifouling coating for seawater application of AA 7075. P. Cerchier, L. Pezzato, C. Gennari, E. Moschin, I. Moro, M. Dabalà

[10] Corrosion behavior of pure aluminum in FeCl<sub>3</sub> solution. QU Jun-e, GUO Xing-peng, WANG Hai-ren, HUANG Jin-yi China 2006

[11] Trattamenti di conversioni PEO Martini

[12] Effects of electrolytes on the growth behavior, microstructure and tribological properties of plasma electrolytic oxidation coatings on ZA27 alloy,. Bian, G., Wang, L., Wu, J., Zheng, J., Sun, H., DaCosta, H, 2015

## **Materiale e siti web consultati**

<https://www.galvinfo.com/>

[https://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_EC08.pdf](https://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EC08.pdf)

<https://www.palmsens.com/electrochemical-impedance-spectroscopy-eis/>

Prof. Manuele Dabalà, slides relative al corso di Tecnologia dei materiali metallici, Università degli studi di Padova.

Prof. Manuele Dabalà, slides relative al corso di Corrosione e protezione dei materiali metallici, Università degli studi di Padova.

Prof. Irene Calliari, slides relative al corso di Caratterizzazione dei materiali, Università degli studi di Padova.

# RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il prof. Manuele Dabalà per la disponibilità e per avermi dato la possibilità di svolgere l'attività di tirocinio presso il dipartimento di ingegneria industriale dell'Università di Padova in un momento globale non semplice.

Ringrazio l'Ing. Luca Pezzato che, con competenza, professionalità e pazienza, mi ha seguito in tutto il mio percorso di tesi.

Ringrazio l'Ing. Alessio Settimi e l'Ing. Mattia Franceschi per il supporto tecnico e informatico, aiutandomi nell'utilizzo della strumentazione presente in laboratorio.

Ringrazio l'Ing. Claudio Gennari per l'aiuto offerto con gli apparati di acquisizione immagini e si ringrazia tutto il personale del laboratorio per l'aiuto generale.

Ringrazio la mia famiglia per tutto il sostegno offerto in questi miei anni di studio e che mi hanno permesso di raggiungere questo traguardo importante.

Grazie ai miei amici più stretti che durante i periodi più intensi di studio mi hanno supportato e mi hanno aiutato a superare i momenti più difficili

Daniel Fanchin