

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria chimica e dei materiali

Relazione per la prova finale
**«Produzione e caratterizzazione di
anodizzazioni di colore nero su leghe
di titanio»**

Tutor universitario: Prof. Luca Pezzato

Laureanda: *Cecilia Franco 1196216*

Padova, 09/11/2022

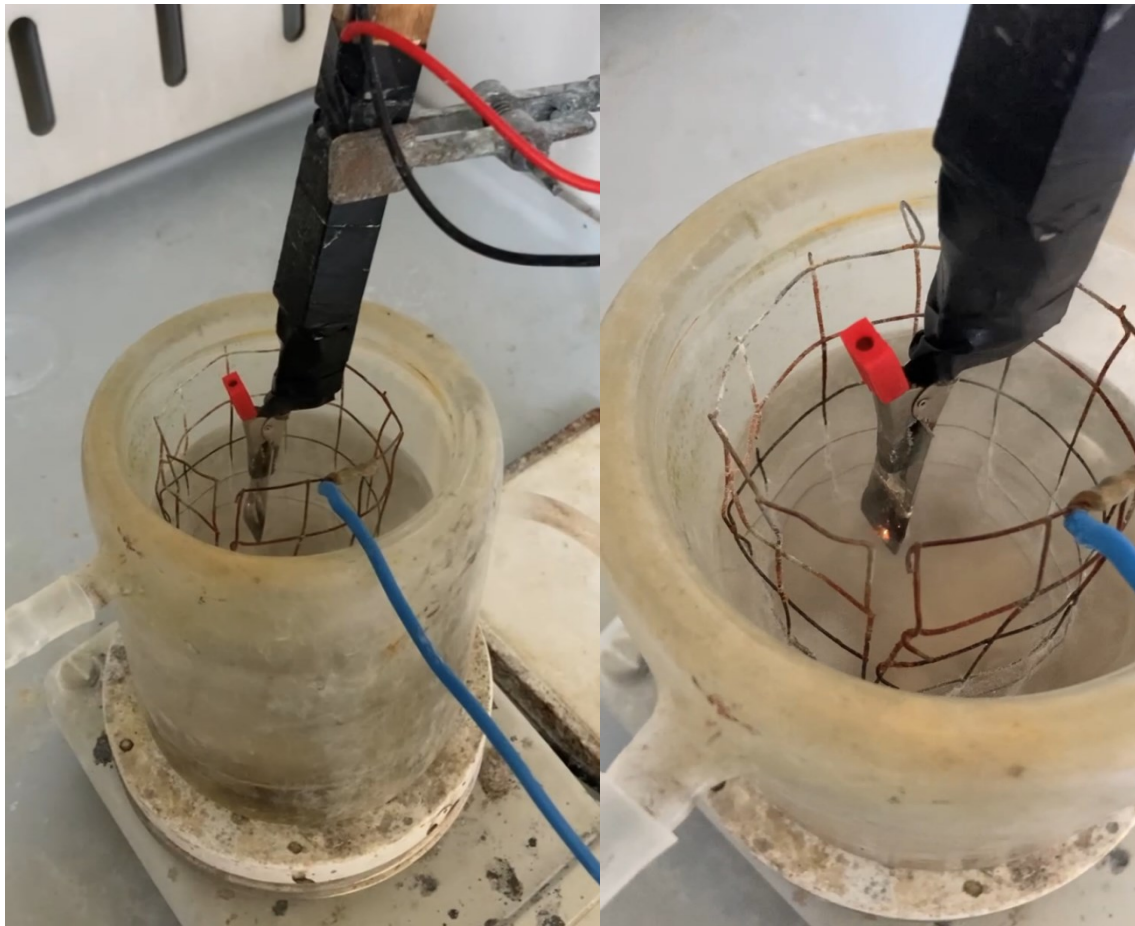
L'obiettivo del lavoro svolto durante il tirocinio era quello di creare dei rivestimenti di colorazione scura (nera) ottenuti tramite trattamento di Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) su due diverse leghe di titanio, grado 2 e grado 5.

La tecnica PEO può essere utilizzata per creare dei rivestimenti ossido-ceramici su metalli leggeri quali titanio, magnesio e alluminio.

A causa del valore di potenziale più alto che si utilizza in questa tecnica rispetto all'ossidazione anodica tradizionale, superato un certo valore detto *breakdown voltage* si formano sulla superficie del campione delle micro scariche di scintille che muovendosi lungo di essa generano la crescita del rivestimento.

Con l'ossidazione tramite PEO si producono dei rivestimenti con ottime proprietà, quali buona resistenza a corrosione, elevata forza di legame con il substrato ed elevata durezza, inoltre questa tecnica è più ecologica dell'ossidazione anodica tradizionale.

Microstruttura e proprietà specifiche del rivestimento possono essere prodotte trovando la giusta combinazione dei fattori che influenzano il processo.



Setup sperimentale utilizzato per il trattamento PEO

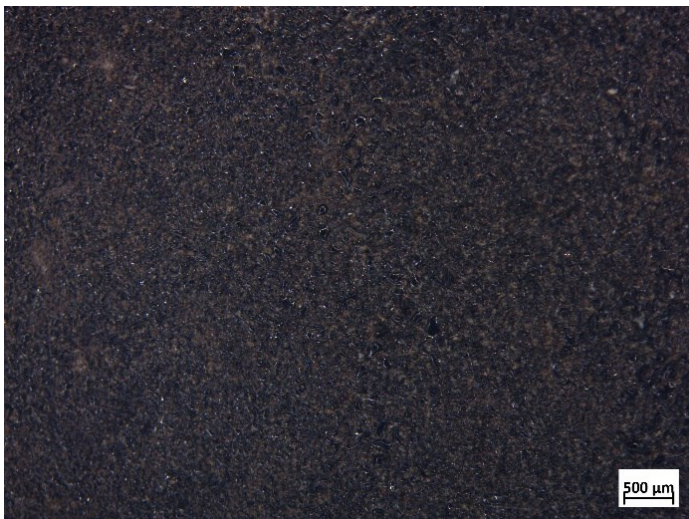
Due leghe di titanio:

1. Grado 2 (Ti alfa puro)
2. Grado 5 (Ti-6Al-4V)

Campioni inizialmente tagliati con una troncatrice, lucidati con carte abrasive di diversa grana (#500, #800, #1200, #4000) e infine lavati con acqua distillata

Parametri utilizzati durante il processo su leghe di titanio di grado 2 e grado 5

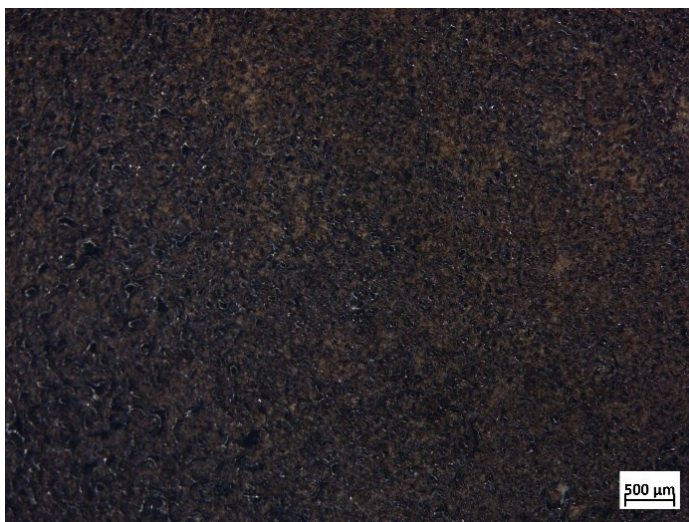
DENSITÀ DI CORRENTE	0,05 A/cm ²
TENSIONE	315 V
SOLUZIONE DI BASE	108 g/L di trifosfato pentasodico (Na ₅ P ₃ O ₁₀)
ADDITIVI	4 g/L di solfato di ferro (FeSO ₄ x 7H ₂ O); 10 g/L di ammonio eptamolibdato tetraidrato ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ x 4H ₂ O)
DURATA DEL TRATTAMENTO	30, 60 minuti
AGITATORE MAGNETICO	non utilizzato



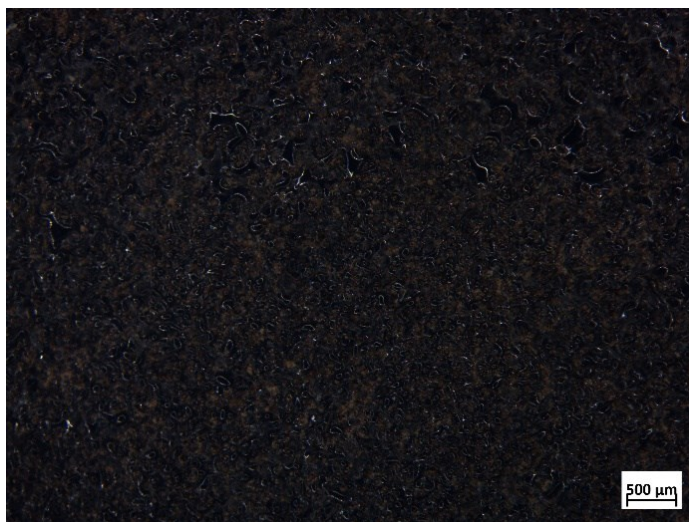
(a)



(b)



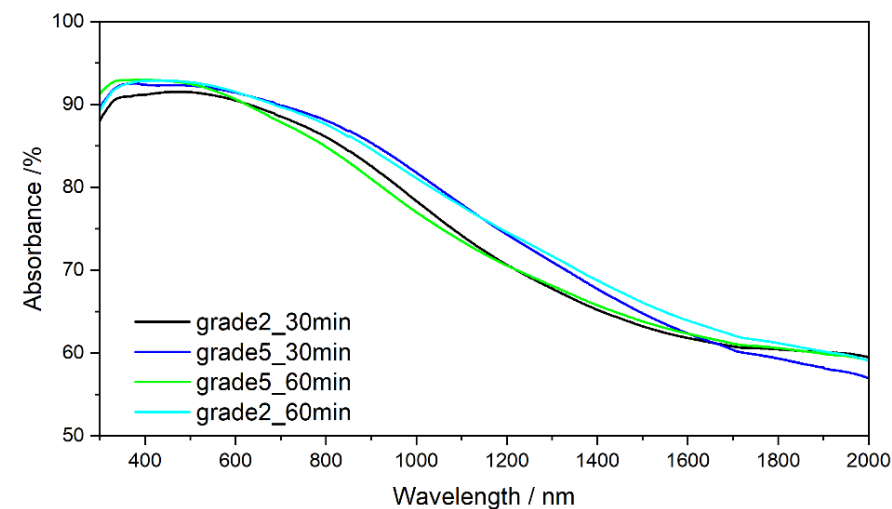
(c)



(d)

Ingrandimenti fatti con stereomicroscopio (a) G2-30; (b) G2-60; (c) G5-30; (d) G5-60

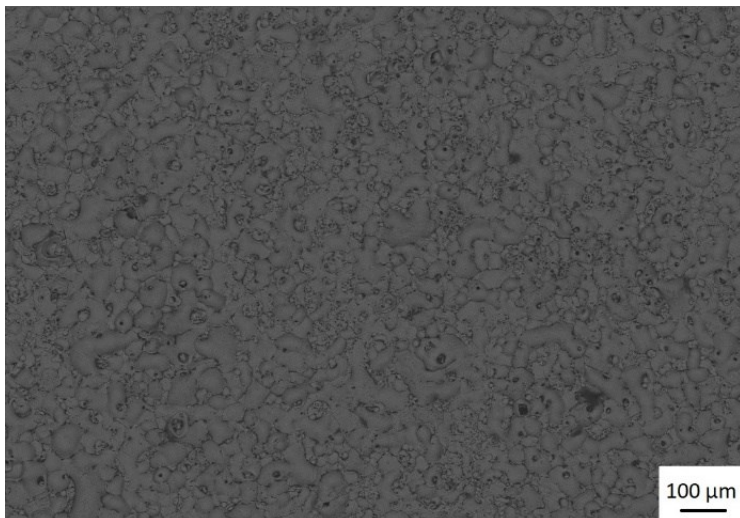
All'aumentare del tempo di esposizione a trattamento PEO il rivestimento diventa più scuro e diminuiscono le sfumature marroni, in particolare nel campione G5-60 il rivestimento risulta leggermente più nero rispetto al G2-60



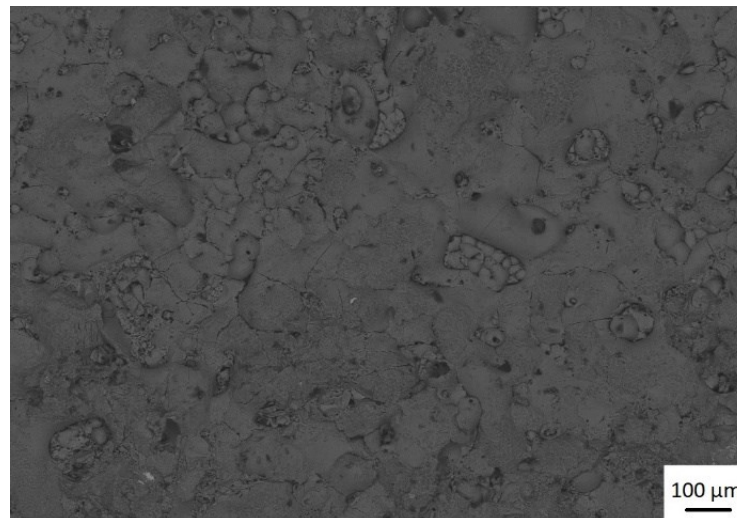
Curva di assorbività percentuale dei rivestimenti PEO

Sample	Absorbance @ 380 nm	Absorbance @ 1500 nm
Grade 2 – 30 min	91.12	63.23
Grade 2 – 60 min	92.76	66.10
Grade 5 – 30 min	92.54	64.80
Grade 5 – 60 min	92.99	63.82

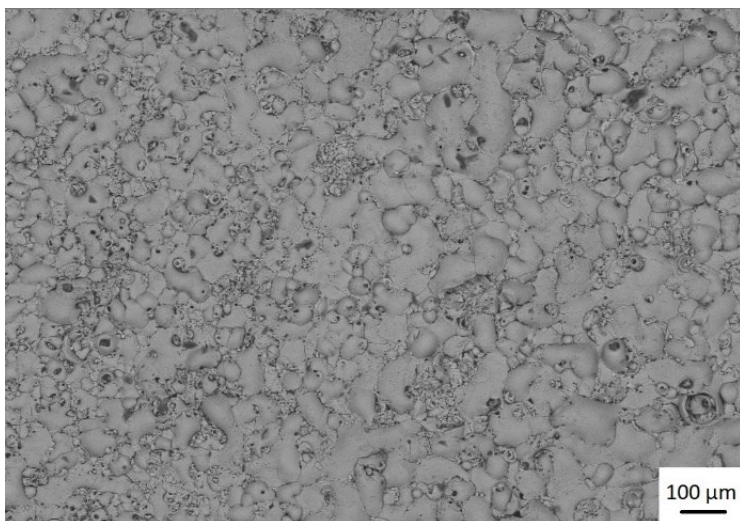
Valori di assorbività a 380 nm e 1500 nm



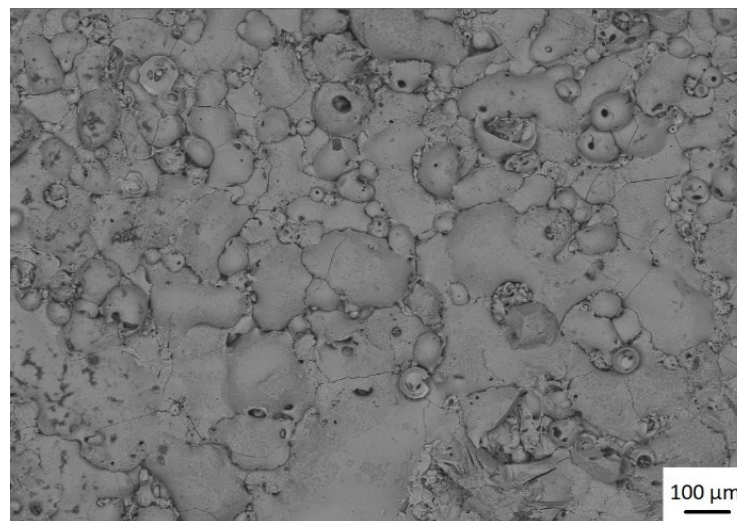
(a)



(b)



(c)



(d)

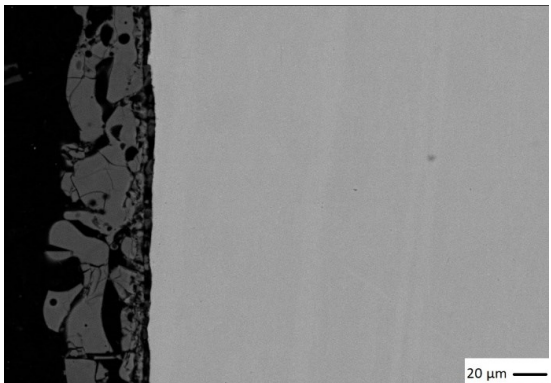
E' stata fatta un'analisi con il SEM sulle superfici dei rivestimenti per studiarne la morfologia e sulle cross section per osservare l'omogeneità dello strato protettivo.

Sono state fatte delle mappature EDS per chiarire meglio la composizione chimica dei rivestimenti, sia sulle superficie che nella cross section.

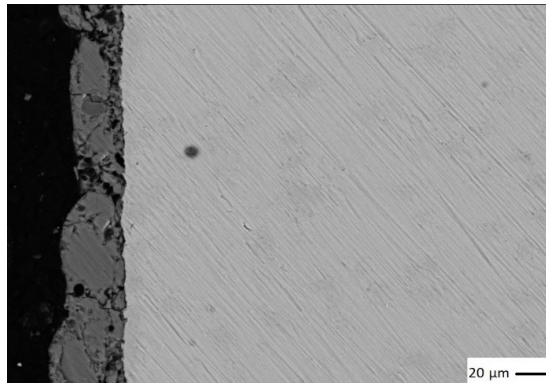
Le micrografie delle superfici evidenziano una microstruttura porosa, in particolare si osserva che all'aumentare del tempo di trattamento il numero di micropori diminuisce, mentre la loro dimensione aumenta.

Immagini SEM delle superfici dei rivestimenti con ingrandimento 200x; (a) G2-30; (b)

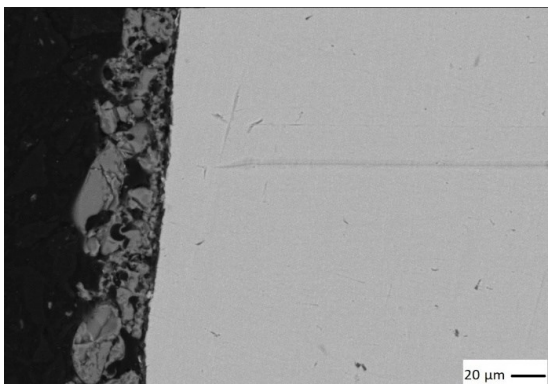
G2-60; (c) G5-30; (d) G5-60



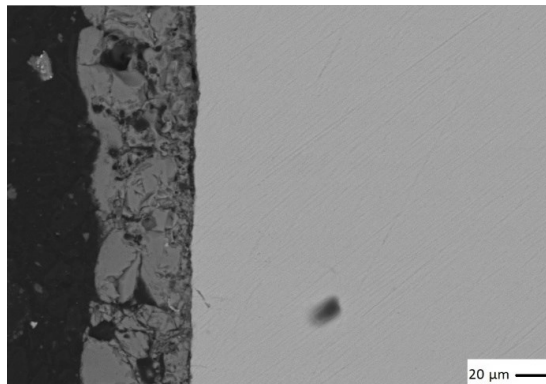
(a)



(b)



(c)



(d)

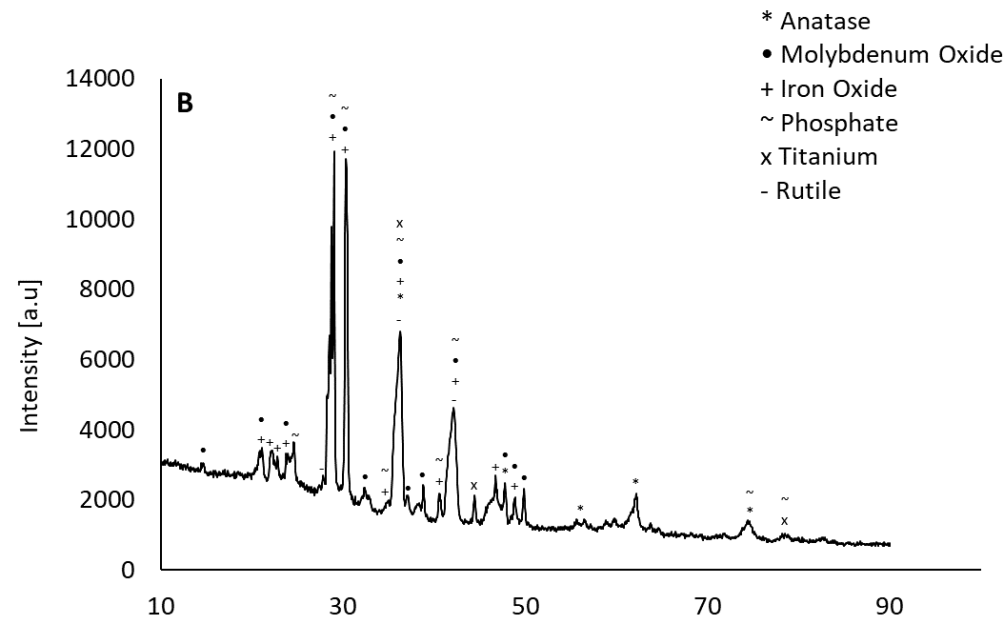
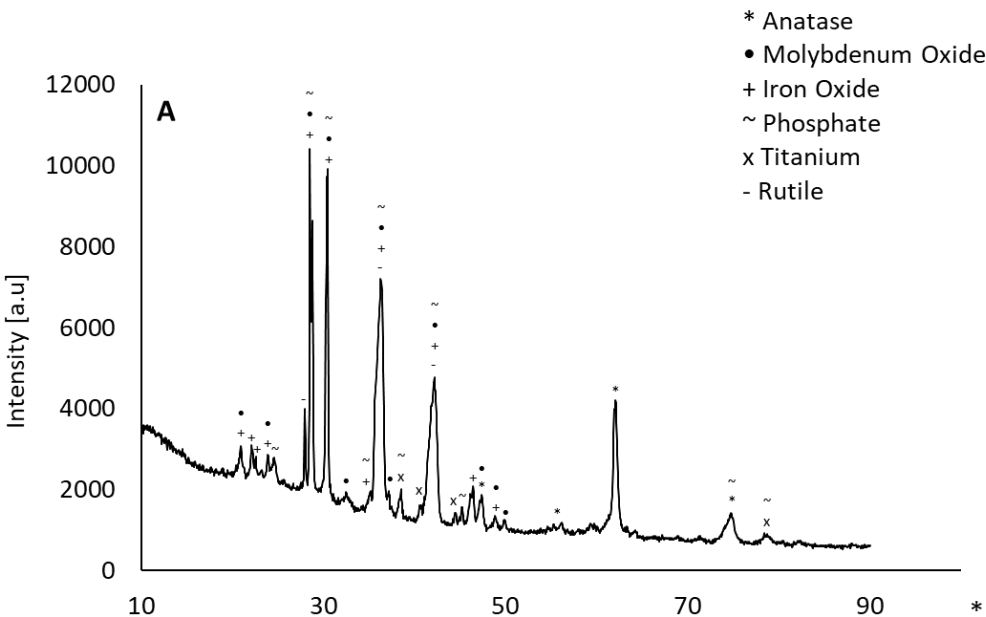
Micrografie cross section con ingrandimento 1000x;
(a) G2-30; (b) G2-60; (c) G5-30; (d) G5-60

Dall'analisi cross section è possibile osservare che:

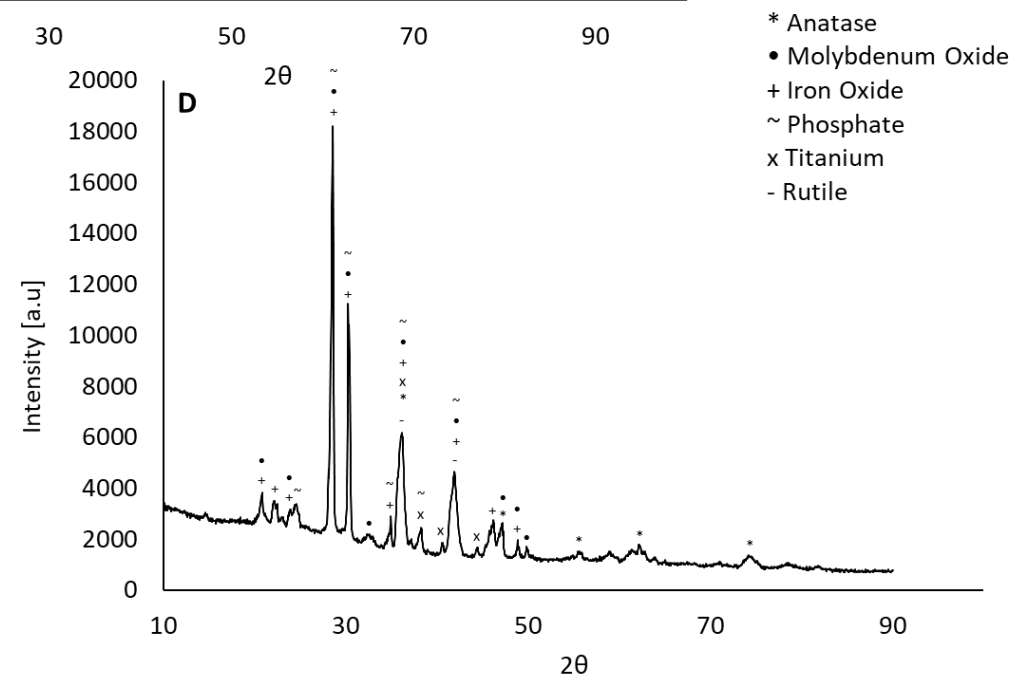
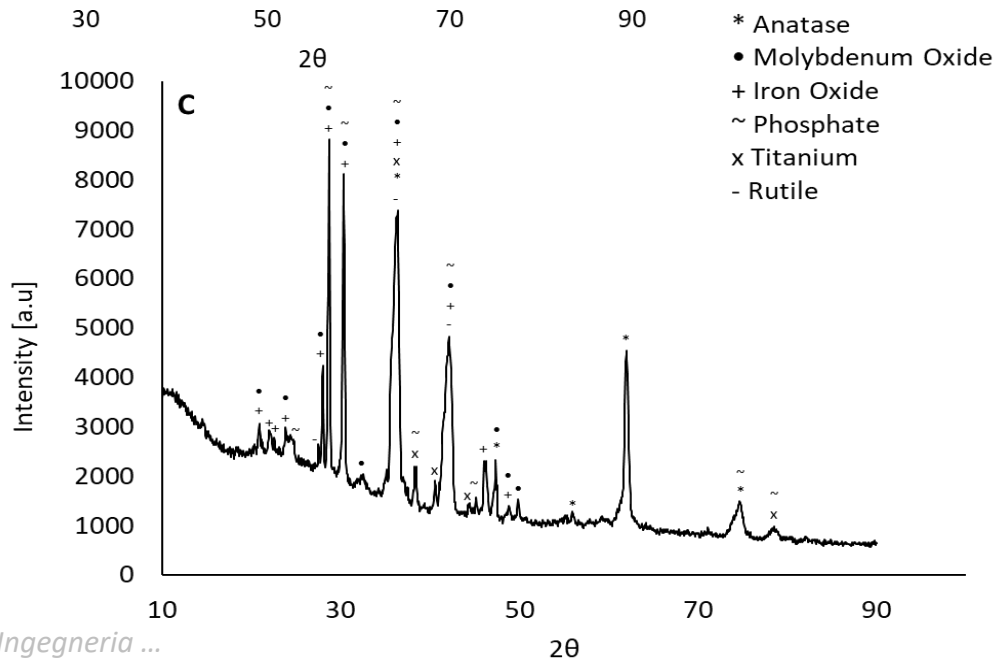
- I rivestimenti si costituiscono di due strati, uno interno compatto e uno esterno in cui sono visibili i pori.
- I campioni trattati per 30 min mostrano rivestimenti con minore adesione al substrato rispetto a quelli da 60 min, dove si osserva maggiore compattezza.

Analisi EDS sulla superficie e sulla cross section

Campioni	Wt%: O	Na	Mol	Ti	P	Fe	Al	V
G2-30 surface	52.84	2.83	3.10	22.67	17.32	1.24	-	-
G2-30 cross section	40.22	-	4.34	35.96	17.61	1.87	-	-
G2-60 surface	51.02	3.48	2.92	24.31	16.99	1.28	-	-
G2-60 cross section	46.97	-	3.12	31.22	17.47	1.22	-	-
G5-30 surface	50.40	3.95	3.29	20.30	18.08	1.11	2.02	0.86
G5-30 cross section	55.46	-	4.45	19.00	19.71	1.38	-	-
G5-60 surface	49.11	3.44	3.00	22.58	17.87	1.15	1.98	0.86
G5-60 cross section	47.02	-	4.21	32.66	14.17	1.31	0.62	-



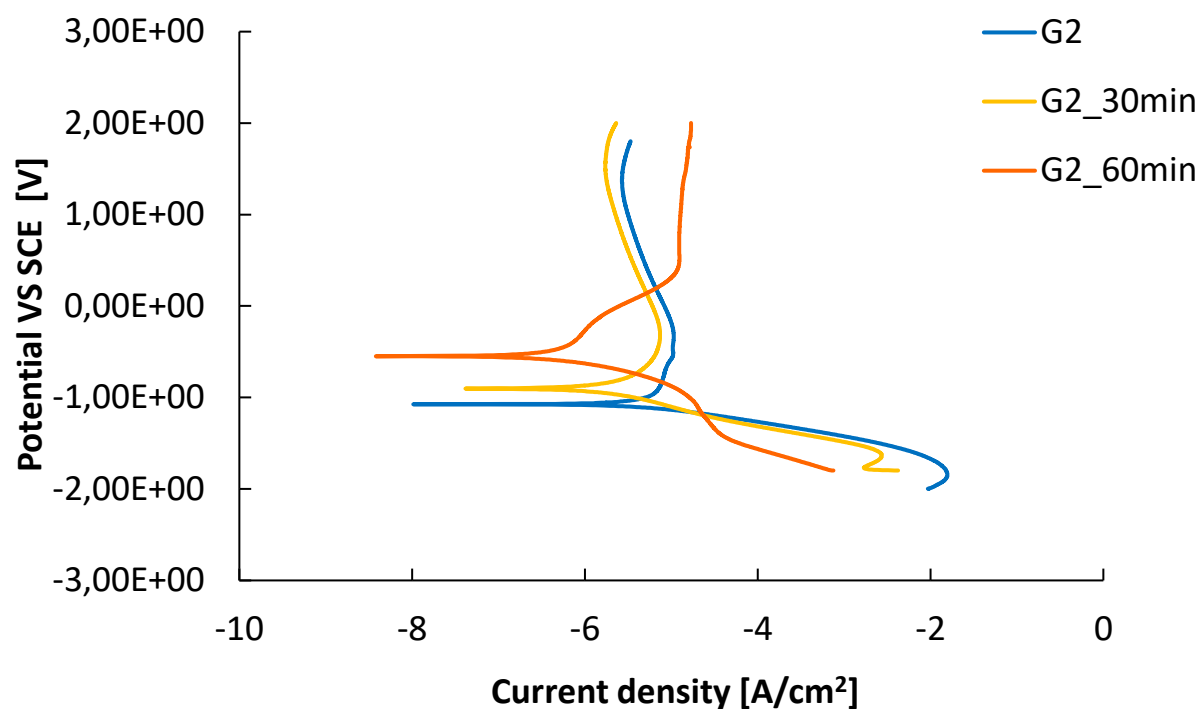
A: grade 2-30
B: grade 2-60
C: grade 5-30
D: grade 5-60



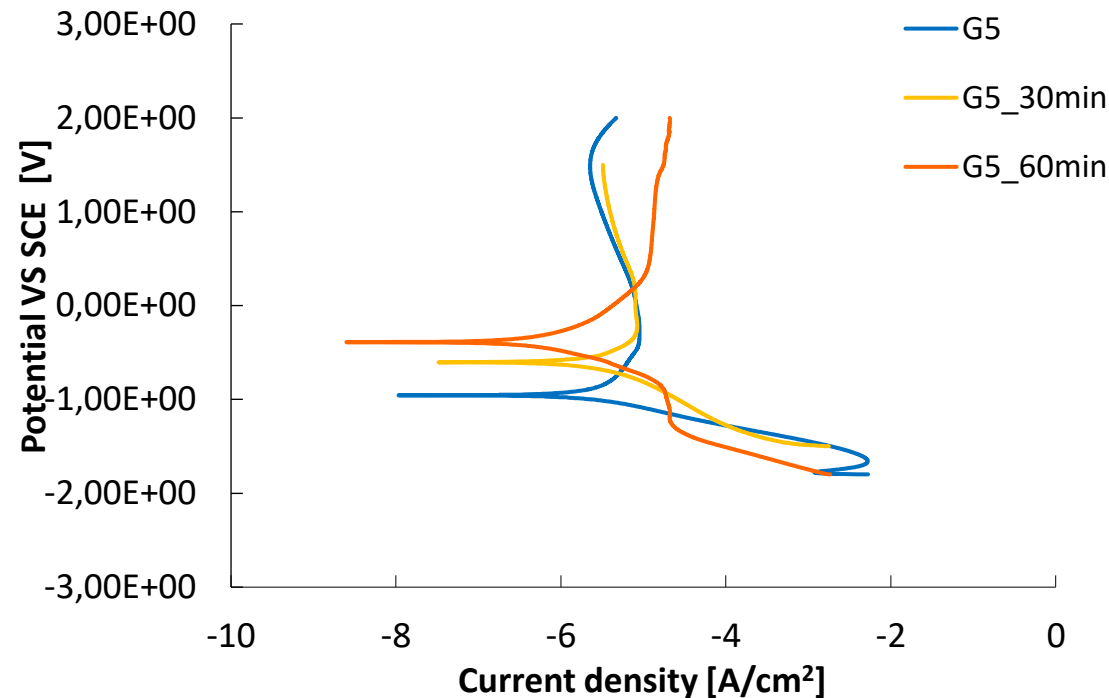
Il comportamento a corrosione è stato valutato tramite prove di polarizzazione potenziodinamica (PDP) e prove di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS).

Per questi test è stato utilizzato un potenziostato costituito da tre elettrodi: uno a calomelano usato come elettrodo di riferimento, un contro elettrodo di platino e il campione da analizzare fungeva da *working electrode* con un'area di esposizione alla soluzione elettrolitica di 1 cm².

Tutte le misurazioni sono state condotte in una soluzione 3,5% di NaCl in acqua distillata a temperatura ambiente



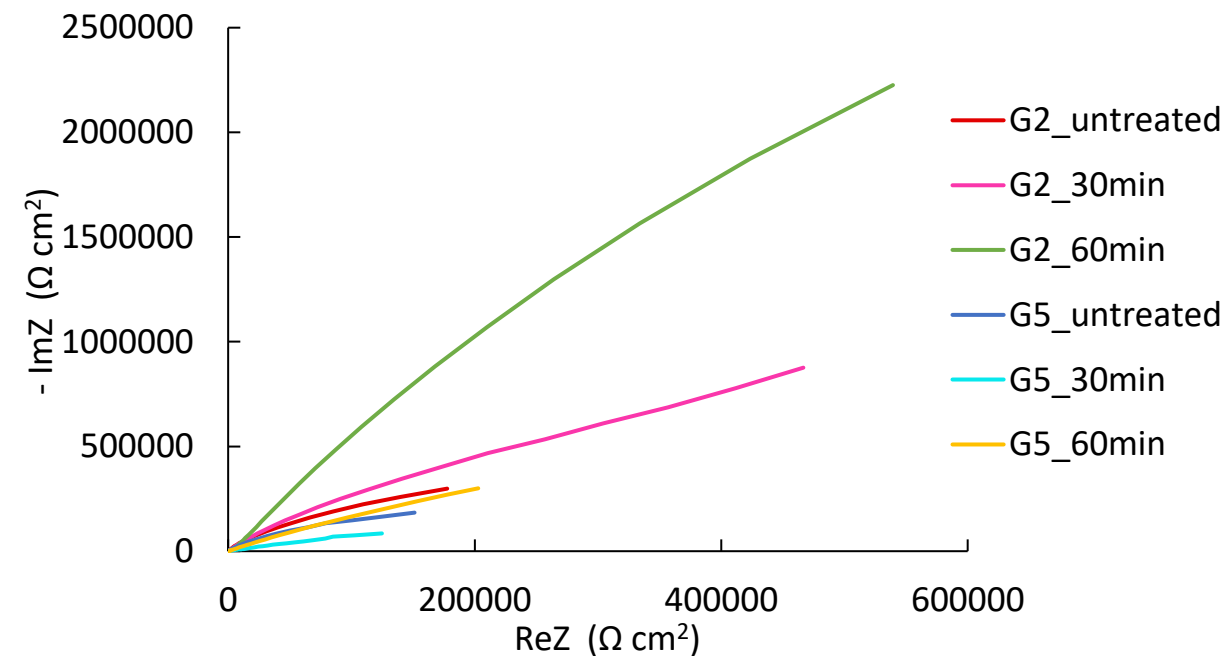
(a)



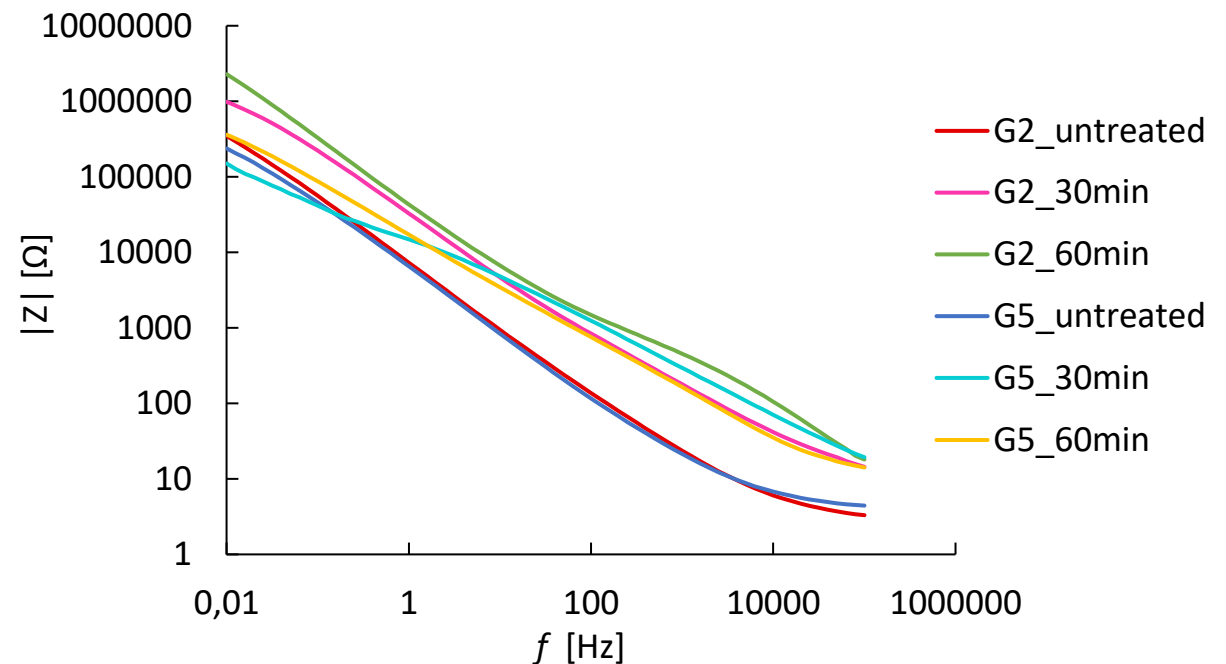
(b)

Curve di polarizzazione per i campioni di grado 2 (a) e di grado 5 (b)

Dal diagramma di Nyquist (*a*) e dal diagramma dell'impedenza di Bode (*b*) si può osservare che i campioni della lega di titanio di grado 2, trattati e non, presentano maggiore resistenza alla corrosione rispetto a quelli della lega di grado 5.



(a)



(b)

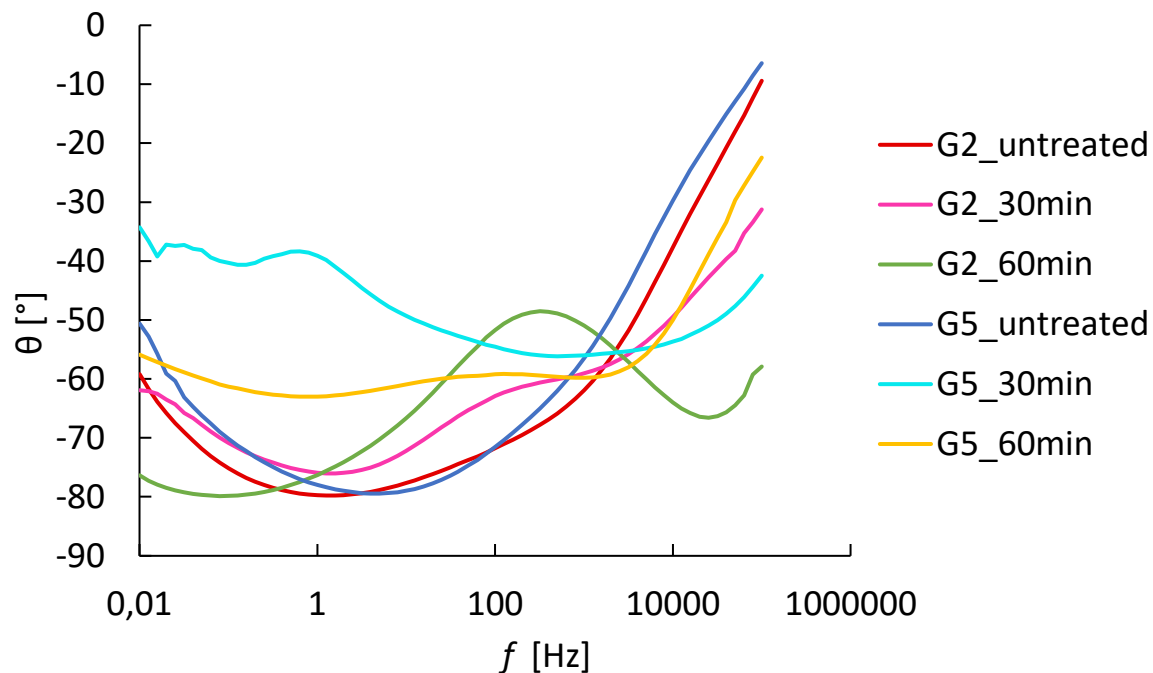
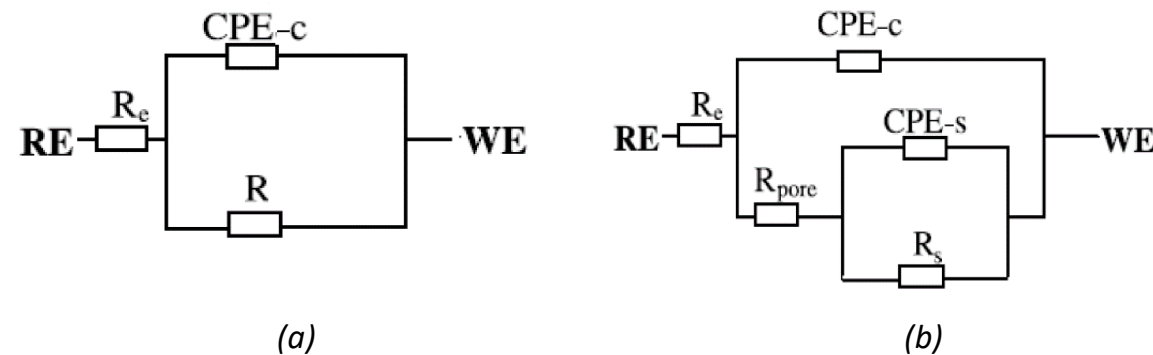


Diagramma di fase di Bode

I campioni presentano un incremento di resistenza a corrosione aumentando il tempo di trattamento PEO, e quelli di grado 2 hanno valori fino a tre ordini di grandezza maggiori rispetto ai campioni di grado 5.

Facendo il confronto con i campioni non rivestiti c'è un aumento della resistenza a corrosione per entrambe le leghe, fatta eccezione per il campione G5-30 che mostra leggera diminuzione.



Circuito equivalente
(a) per i campioni non trattati; (b) per i campioni con rivestimento PEO

	G2	G2_30	G2_60	G5	G5_30	G5_60
R_e [$\Omega \text{ cm}^2$]	3,36	11,59	3,89	4,49	5,39	9,58
R_p [$\Omega \text{ cm}^2$]	-	36,07e+4	13,1e+2	-	28,82e+3	22,72e+5
R_s [$\Omega \text{ cm}^2$]	-	26,47e+5	17,12e+7	-	22,68e+4	51,19e+4
R [$\Omega \text{ cm}^2$]	13,30e+5	-	-	50,83e+4	-	-
Q_p [F Hz^{1-n}]	-	10,00e-6	16,1e-7	-	13,20e-6	16,15e-6
n_p	-	0,763	0,790	-	0,635	0,687
Q_s [F Hz^{1-n}]	-	73,49e-7	30,12e-7	-	26,50e-6	44,05e-6
n_s	-	0,860	0,868	-	0,723	0,870
Q [F Hz^{1-n}]	28,71e-6	-	-	33,71e-6	-	-
n	0,850	-	-	0,840	-	-
χ^2	0,002	0,083	0,006	0,002	0,001	0,002

Parametri EIS del circuito equivalente per i campioni analizzati

Trattamenti di Plasma Electrolytic Oxidation su campioni di titanio delle leghe di grado 2 e di grado 5 possono portare alla formazione di rivestimenti di colorazione nera, in particolare:

- successivamente all'analisi fatta con lo stereomicroscopio, supportata dall'analisi dell'assorbività dei raggi UV, si osserva che i rivestimenti prodotti con trattamenti della durata di 60 minuti hanno un colore che tende al nero, in particolare il grado 5 presenta una colorazione leggermente più scura rispetto al grado 2
- dalla caratterizzazione con il microscopio a scansione elettronica si denota una migliore compattezza nei rivestimenti di 60 minuti e migliore adesione al substrato, nonché una diminuzione della porosità superficiale rispetto a quelli trattati per 30
- dalle prove di polarizzazione si osserva che i rivestimenti dati da trattamenti della durata di 60 minuti presentano maggiore resistenza a corrosione rispetto a quelli della durata di 30, e questa analisi trova conferma nei dati raccolti durante le prove di impedenza EIS, che quantificano la resistenza alla corrosione dei diversi campioni analizzati
- grazie ai test EIS si può osservare che i campioni di titanio di grado 2 (trattati e non) presentano maggiore resistenza alla corrosione rispetto a quelli di grado 5

GRAZIE PER L'ATTENZIONE