



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**Studio dell'effetto della funzionalizzazione con inibitori
sulla resistenza a corrosione di componenti in lega di
alluminio realizzati con tecniche di manifattura additiva
e rivestiti mediante processo PEO**

Relatore: Ing. Luca Pezzato

Correlatore: Ing. Alessio Settimi

Laureanda:

Francesca Valentini

Matricola: 2023995

Anno Accademico 2022/2023

Indice

Abstract	1
1. Introduzione	3
1.1 Plasma electrolytic oxidation (PEO)	3
1.1.1 Descrizione del processo	4
1.1.2 Morfologia rivestimento PEO	7
1.1.3 Parametri di processo	9
1.1.4 Scelta elettrolita e uso di additivi per il processo PEO	11
1.1.5 Ricerca bibliografica sul ruolo degli additivi sulla resistenza a corrosione	11
1.2 Manifattura additiva	15
1.2.1 Selective laser melting	15
1.2.2 Microstruttura SLM	17
1.2.3 SLM di AlSi10Mg	18
1.2.4 Resistenza a corrosione AlSi10Mg prodotta AM	19
1.2.5 PEO di AlSi10Mg prodotta SLM	19
1.3 Scopo della tesi	20
2. Materiali e Metodi	21
2.1 Materiali utilizzati	21
2.2 PEO	21
2.2.1 Selezione parametri di processo	22
2.2.2 Selezione composizione elettrolita	22
2.3 Analisi SEM e EDS	23
2.4 Analisi XRD	24
2.5 Analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	25
3. Risultati sperimentali	29
3.1 Risultati analisi SEM e EDS	29
3.2 Risultati prove XRD	43
3.3 Risultati prove EIS	51
3.4 Risultati prove EIS dopo immersione	65
4. Conclusioni	76
Bibliografia	81
Ringraziamenti	82

Abstract

Il presente elaborato di tesi si pone l'obiettivo di valutare l'influenza di diversi tipi di additivi sulla resistenza a corrosione di campioni realizzati in AlSi10Mg, stampati SLM e trattati con processo di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO). La funzionalizzazione del rivestimento avviene durante la fase di produzione, inserendo al bagno elettrolitico additivi noti in letteratura per la loro capacità di aumentare la resistenza a corrosione. Gli additivi investigati sono stati: sali di Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e KMnO_4 , nanoparticelle di CeO_2 e TiO_2 , e nanosheet di grafene.

Il trattamento PEO viene svolto imponendo un'elevata densità di corrente, pari a $1\text{A}/\text{cm}^2$, e un altrettanto elevato potenziale, 350V . La corrente è stata applicata in modalità pulsata unipolare, mentre la frequenza di pulsazione e il tempo di trattamento sono stati variati in modo da distinguere due serie di campioni, serie A (8min e 500Hz) e B (20min e 200Hz). Questa distinzione è stata effettuata in modo da isolare il più possibile il ruolo degli additivi rispetto alle condizioni di produzione.

I rivestimenti ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista microstrutturale tramite analisi SEM, EDS, XRD, mentre la resistenza a corrosione è valutata tramite test di impedenza elettrochimica (EIS) ripetuti dopo il mantenimento dei campioni in una soluzione aggressiva per 0h, 24h, 48h, 168h.

I risultati dello studio evidenziano la sensibilità del trattamento PEO alla variazione dei parametri di processo, l'importanza di un'accurata ottimizzazione, e soprattutto la rilevanza di un'efficace funzionalizzazione. Per ogni additivo è stata valutata l'influenza di questo sul processo plasmatico, la sua modalità di incorporazione e il suo effetto sulla resistenza a corrosione.

In particolare, i risultati dello studio mostrano come nelle prime fasi di esposizione alla soluzione corrosiva l'efficacia di un additivo risieda nella sua capacità di intervenire sulle modalità di accrescimento del rivestimento aumentandone la compattezza e l'impermeabilità alle specie aggressive. Invece, nei successivi stadi di immersione il comportamento del rivestimento diviene principalmente determinato dall'influenza dell'additivo sulla stabilità di questo.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Plasma electrolytic oxidation (PEO)

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), anche noto come Micro Arc Oxidation (MAO), è un processo di rivestimento superficiale che utilizza plasma per convertire la superficie di un metallo in uno spesso strato di ossidi. Questo processo, applicabile a una vasta gamma di leghe leggere, come alluminio, magnesio, titanio, niobio e zirconio, sta guadagnando sempre più popolarità nell'industria aerospaziale e automotive data la sua capacità di conferire un elevato valore aggiunto al substrato.

Il trattamento PEO è un processo altamente flessibile che offre molteplici vantaggi ai componenti trattati. Attraverso l'utilizzo di elevate temperature e voltaggi, PEO consente infatti di migliorare la durezza, la resistenza a corrosione, al calore e all'usura del componente. Può essere utilizzato sia come finitura estetica sia per funzionalizzare la superficie mediante l'incorporazione di particelle specifiche nello strato di ossidi.

Altamente personalizzabile, PEO permette inoltre di variare a necessità spessore, porosità e composizione microstrutturale del rivestimento, modificando l'elettrolita o i parametri di processo.

Il metodo PEO rappresenta quindi una soluzione avanzata all'anodizzazione classica, trattamento dal quale deriva e al quale rassomiglia come set up elettrico, superando alcune delle limitazioni di questa; come un elettrolita non sicuro dal punto di vista ambientale, i bassi tassi di deposizione e la necessità di trattamenti preliminari.[1]

Differentemente dall'anodizzazione, il trattamento PEO opera difatti a potenziali elettrici molto elevati, superiori al *breakdown voltage* (potenziale di rottura dello strato dielettrico) generando scariche di plasma alla superficie del metallo. Queste scariche portano alla rapida formazione di un rivestimento di ossido, spesso e duro, con uno spessore superiore rispetto a quello ottenuto tramite anodizzazione

Sempre in contrasto con l'anodizzazione, PEO viene considerato un processo eco-friendly in quanto utilizza un elettrolita alcalino diluito, che può essere arricchito con vari additivi ma che risulta comunque poco tossico e facilmente smaltibile.

Infine, è doveroso sottolineare come il processo non sia esente da alcune criticità, come ad esempio un elevato costo energetico e infrastrutturale, a causa della necessità di elevate densità di corrente e di complesse attrezzature, mentre la vasta quantità di parametri di processo e di influenza può rendere difficile ottimizzare il rivestimento.

Per un semplice confronto, le differenze tra anodizzazione e PEO sono raccolte in tabella 1.

	Anodizzazione convenzionale	Anodizzazione dura	PEO
Elettrolita	Acido solforico, acido cromico, acido nitrico con $\text{pH} < 5$	Acido solforico, acido cromico, acido nitrico con $\text{pH} < 5$	Alcalino ($\text{pH} > 10$)
Voltaggio	Basso (10-50V)	Medio (20-120 V)	Alto (150-800V)
Densità di corrente	Bassa (5-30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Bassa (5-30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Alta (50-200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Temperatura	Media (0-30°C)	Bassa (<10°C)	Alta (<50°C)
Pre-trattamento	Critico	Critico	Meno critico
Durezza (per Al)	Bassa (150-300 HV)	Media (300-600 HV)	Alta (800-1200 HV)
Struttura	Amorfa	Amorfa	Amorfa e nano cristallina

Tabella 1: Confronto tra anodizzazione convenzionale, dura e PEO [1][2]

1.1.1 Descrizione del processo

Volendo operare un processo PEO è necessario innanzitutto disporre il corretto set up elettrico. Il campione viene posto in un bagno elettrolitico compatibile, a sua volta situato in apposito contenitore necessariamente munito di sistemi di raffreddamento e miscelamento. Quindi, il campione viene collegato come anodo a un generatore di corrente, mentre un altro componente, nel nostro caso una gabbia d'acciaio, viene anch'esso posto all'interno dell'elettrolita con il ruolo di catodo.

Come riferimento, il set up sperimentale è mostrato in figura 1.

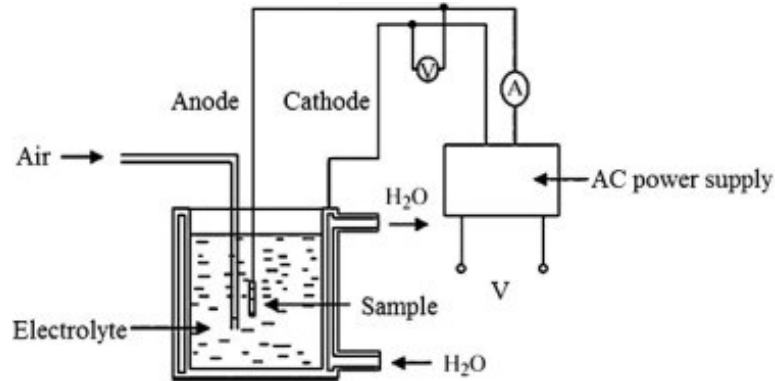


Figura 1: Tipico set up di un processo PEO [48]

Durante l'avvio del processo vengono impressi al campione un elevato potenziale e un altrettanto elevata densità di corrente e, al progressivo crescere della differenza di potenziale tra substrato ed elettrolita, si possono distinguere diverse fasi operative. (figura 2,3) [1][3]

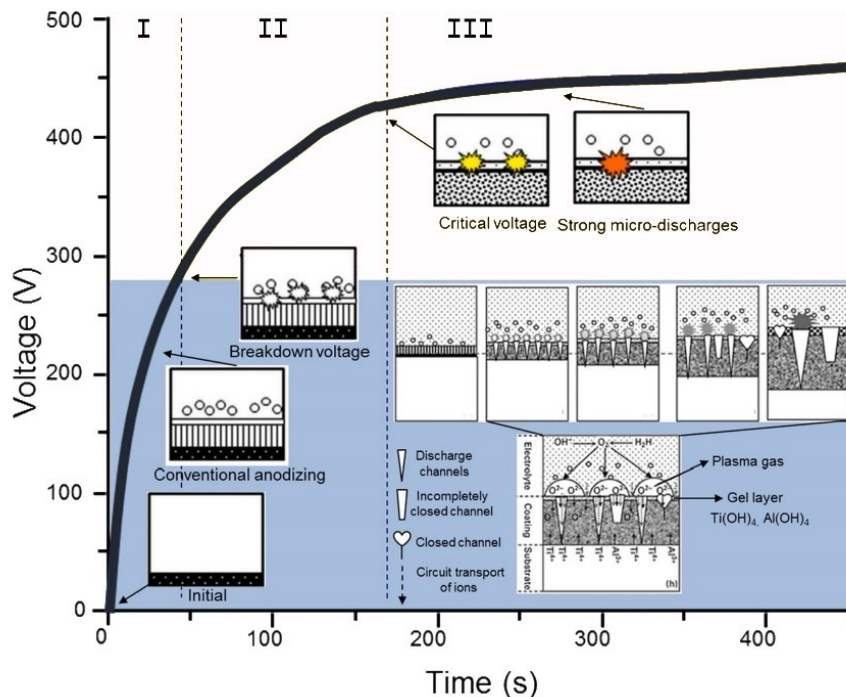
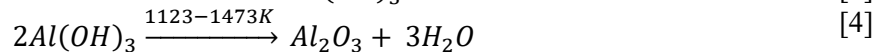


Figura 2: Fasi del processo PEO in un diagramma potenziale-tempo [1]

- Fase I: Il potenziale aumenta rapidamente fino a raggiungere il *Breakdown voltage*, valore soglia dopo il quale avviene la rottura dello strato dielettrico del layer passivo e la formazione delle prime scariche. In questa fase avvengono reazioni elettrochimiche del tutto simili a quelle di anodizzazione con accrescimento del preesistente layer passivo con modalità colonnare. (figura 4a, b) Il potenziale aumenta linearmente al crescere dello spessore del rivestimento.
- Fase II: Superato il *breakdown voltage* (figura 4c) si ha una diminuzione della velocità di crescita del potenziale, mentre sulla superficie del campione si dipanano diverse micro-scariche che si muovono rapidamente. In questa fase aumenta repentinamente la temperatura, che per il plasma raggiunge valori di 3500K nelle zone periferiche e $\sim 16000 \pm 3500$ K nel cuore della scarica [3]. Il forte campo elettrico e le elevate temperature associate all'azione delle scariche causano quindi l'eiezione di materiale fuso proveniente dal substrato che, a contatto con il freddo elettrolita, si ossida e solidifica rapidamente. Questo fenomeno determina la formazione del caratteristico rivestimento PEO, amorfo con presenza di fasi microcristalline. (figura 4d)
- Fase III: All'aumentare dello spessore del layer di ossidi e quindi della sua resistenza elettrica avviene una modifica della morfologia delle scariche. In questa fase diventano sempre più concentrate, potenti e meno mobili. Il rivestimento cresce rapidamente in spessore e assume la classica struttura stratificata costituita da un layer esterno poroso e uno interno più denso. Infine, la crescita della resistenza dielettrica del rivestimento causa una diminuzione sistematica della corrente [12] (figura 3, 4e)

Le scariche di plasma si sviluppano contemporaneamente ai consueti processi elettrolitici tipici dell'anodizzazione. Queste reazioni avvengono sia all'interfaccia metallo-rivestimento sia sul rivestimento stesso e sono rese possibili dalla diffusione dell'ossigeno attraverso lo strato di ossidi. Le reazioni anodiche caratteristiche del processo su substrato di alluminio sono:



Mentre le reazioni catodiche sono rappresentate per più del 93-95% [7] da reazioni di evoluzione dell'ossigeno:

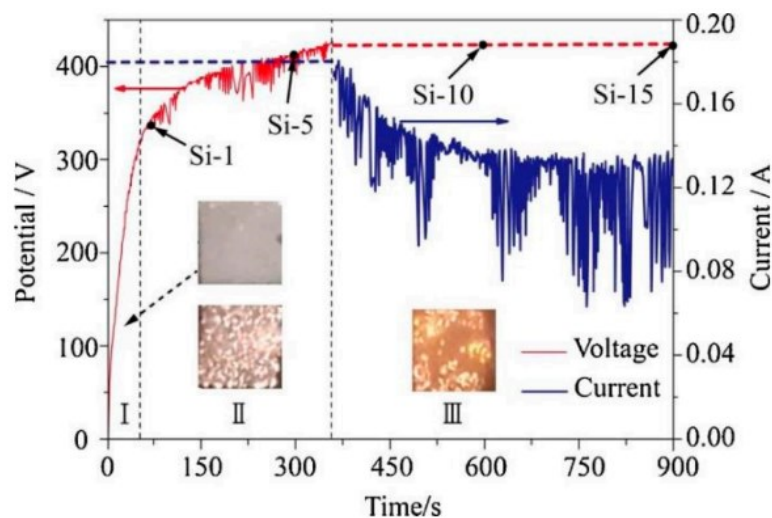
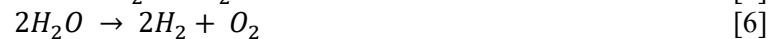


Figura 3: Diagramma voltaggio, corrente, tempo caratteristico del processo PEO [12]

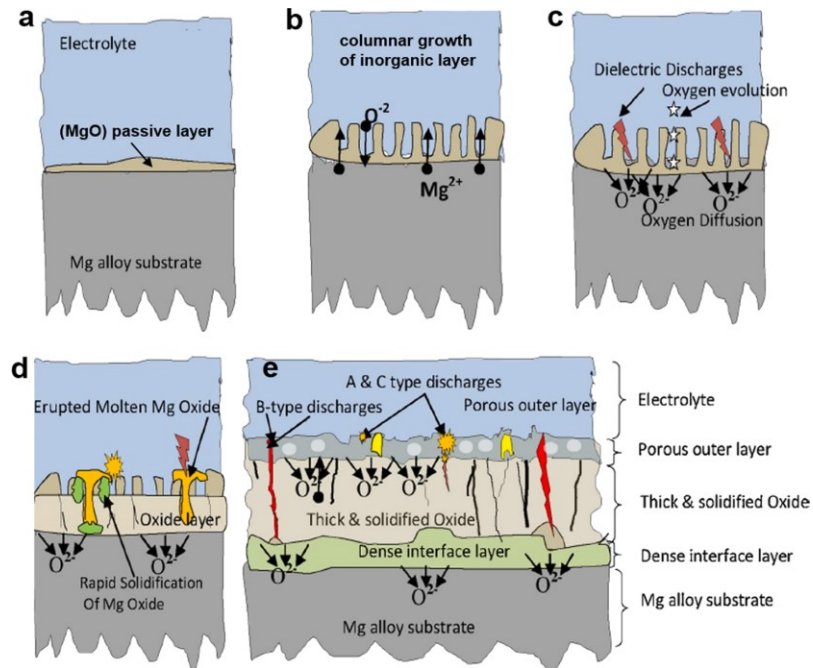


Figura 4: Rappresentazione grafica delle fasi del processo PEO[1]

È ormai divenuto chiaro quindi come la morfologia del rivestimento PEO dipenda in grande parte dalla modalità con cui avvengono le scariche, dalla loro potenza, ma anche dalla tipologia. È infatti possibile distinguere diverse categorie di scariche plasmatiche a seconda della loro posizione e del loro meccanismo. [1,3,4,5]

Una rappresentazione delle diverse tipologie di scarica può essere trovata in figura 4.

- **Tipo A:** Micro-scariche originate all'interfaccia elettrolita-rivestimento o in gas sito presso questa. Nel caso le scariche avvengano all'interno di gas presenti all'interfaccia sono chiamate *contact glow discharges* e sono imputate ad elettroni liberi emessi dall'elettrolita all'interno di involucri gassosi.
- **Tipo B:** Scariche di elevata potenza generate dalla rottura dello strato dielettrico presente sul fondo dei pori. Questo tipo di scariche determinano la formazione di difetti detti *pancake*.
- **Tipo C:** Micro-scariche originate all'interno di cricche, pori o altri difetti del rivestimento esterno.
- **Tipo D:** Scariche di media intensità originate all'interno di pori presso l'interfaccia tra il layer esterno e interno.
- **Tipo E:** Scariche di media intensità, simili al tipo D, ma che penetrano il layer esterno causando la formazione di porosità al di sotto delle strutture *pancake*.

Le scariche di tipo A e C risultano dominanti nella terza fase del processo PEO, mentre le scariche di tipo B sono caratteristiche del secondo stadio del trattamento, quando il rivestimento è ancora sottile.[6]

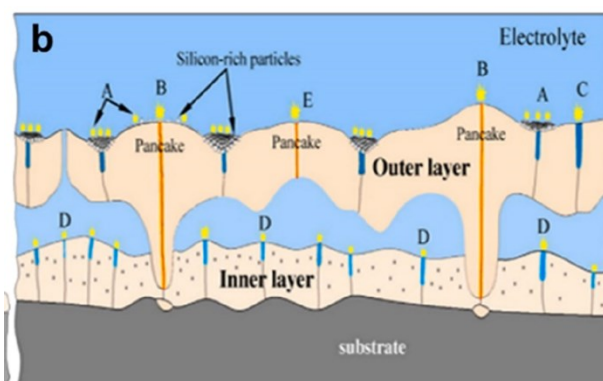


Figura 5: Rappresentazione grafica delle possibili tipologie di scariche di plasma in un processo PEO[1]

1.1.2 Morfologia rivestimento PEO

La microstruttura del rivestimento PEO è la variabile chiave che ne determina la caratteristica resistenza a corrosione e ad usura. Canonicamente il rivestimento è composto da due strati distinti con diverse caratteristiche:

- I. *Strato tecnologico*: layer esterno poroso. Aumenta di spessore all'aumentare del tempo di processo.
- II. *Strato funzionale*: strato interno, denso, duro e compatto.

Tuttavia, è importante sottolineare come la struttura del rivestimento PEO dipenda fortemente dai parametri di processo utilizzati. In letteratura, non è infatti raro trovare menzione di rivestimenti composti da tre o quattro strati. Spesso questi includono un ulteriore strato interno aderente all'interfaccia metallo-rivestimento chiamato *strato barriera* o *strato di transizione*. Questo strato, con uno spessore di circa 1 μm , viene considerato responsabile dell'elevata resistenza a corrosione del rivestimento.

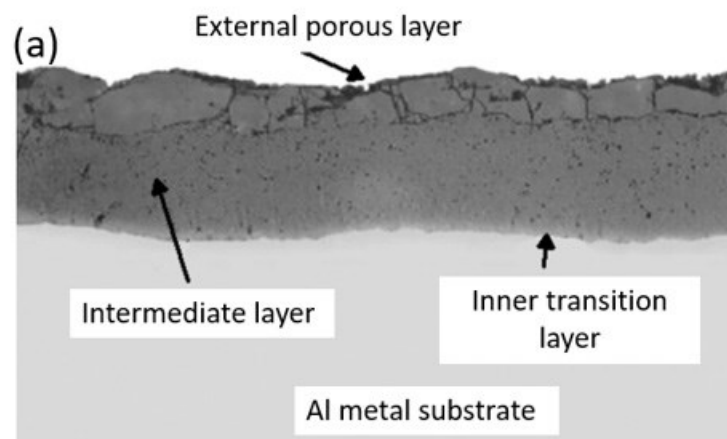


Figura 6: Tipica morfologia di un rivestimento PEO [9]

Il rivestimento PEO è spesso caratterizzato da alcuni difetti microstrutturali caratteristici che, originati dalle scariche elettriche, possono enormemente alterarne le proprietà. Questi possono includere:

- *Micro-pori*: causati dall'evoluzione di gas ad alta pressione e temperatura nei pressi delle scariche. In queste zone, può verificarsi l'espulsione di materiale fuso a causa delle alte pressioni o la dissoluzione di ossigeno nello strato di ossidi fusi, che viene poi espulso come gas durante la solidificazione.
- *Canali di scarica*: causati dalla formazione di scariche di tipo B ed E.
- *Micro-cricche*: causate da stress termici (derivati da processi di riscaldamento e di restringimento durante la solidificazione) e da stress residui associati all'accrescimento del rivestimento.

Infine, il rivestimento PEO dispone di alcune strutture tipiche, come le strutture *pancake*, *vulcano* e *granulari*. (figura 7) Le strutture *pancake* sono porosità aperte circondate da depositi di materiale compatto, solitamente causate da scariche di tipo B o E, mentre le strutture *vulcano* sono porosità semichiusate con cratere esterno, cavità interna, micro-cricche e particelle accumulate. [1]

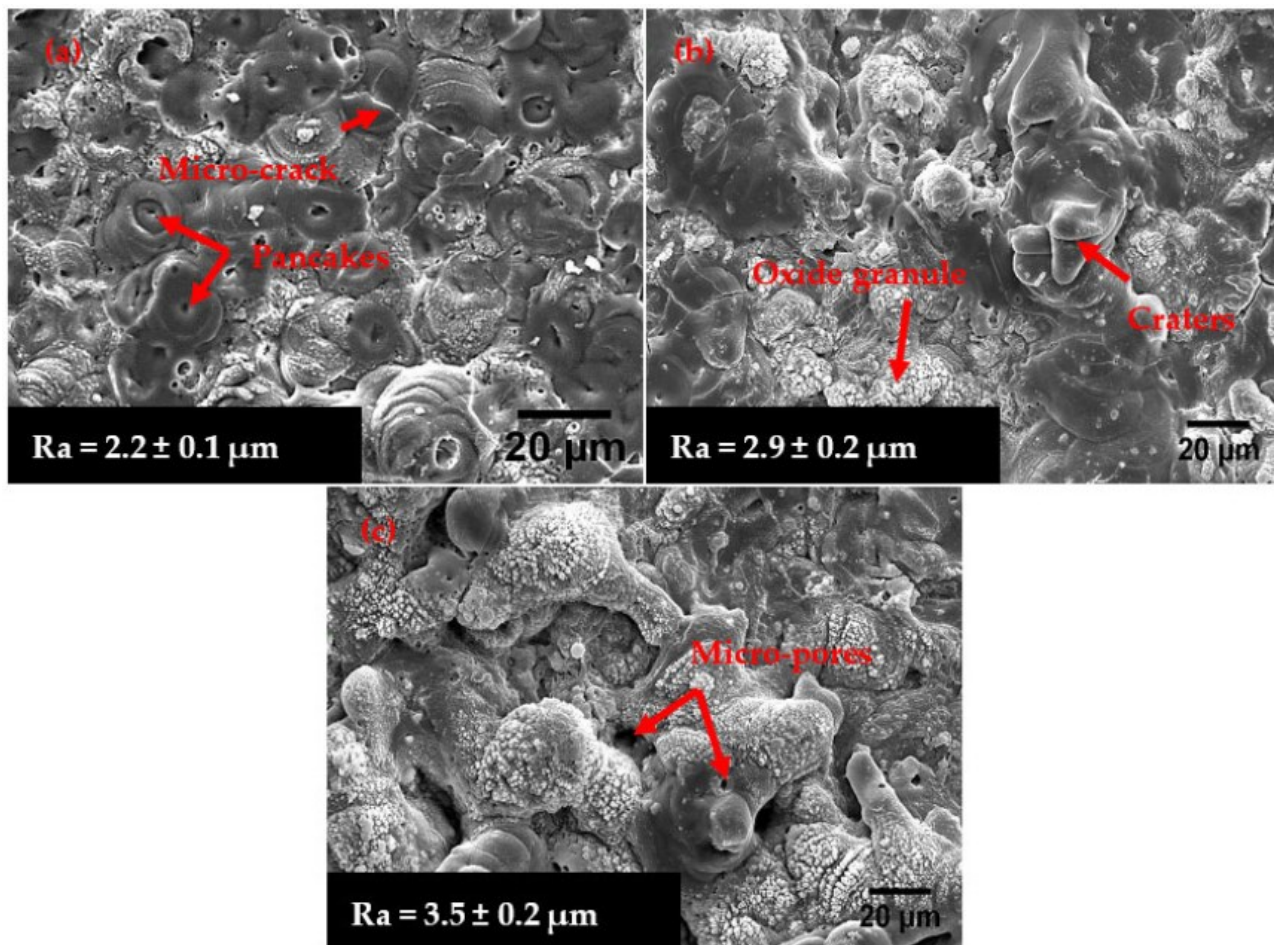
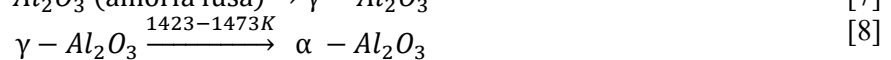
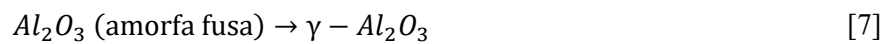


Figura 7: Difetti tipici di un rivestimento PEO osservato SEM [37]

Per quanto riguarda invece la natura del rivestimento, questo è, come precedentemente accennato, composto da fasi cristalline immerse in una fase amorfa. La fase amorfa è generata da elevate velocità di raffreddamento, mentre la fase cristallina ha origine quando i prodotti fusi raffreddano lentamente all'interno dei canali di scarica [1]. Nel caso specifico dell'alluminio, il rivestimento è composto prevalentemente da Al_2O_3 , che se raffredda in modo sufficientemente lento cristallizza, nella forma metastabile $\gamma-Al_2O_3$.

Modulando i parametri elettrici o adottando particolari formulazioni dell'elettrolita è possibile indurre termodinamicamente la trasformazione della $\gamma-Al_2O_3$ nella più stabile $\alpha-Al_2O_3$, secondo le reazioni riportate di seguito.



L'ottenimento della fase α è desiderabile nella maggior parte delle applicazioni. Oltre ad essere più stabile, la struttura esagonale compatta le conferisce migliori proprietà meccaniche, di resistenza alle temperature e durezza.

I rivestimenti, oltre che di Al_2O_3 , si compongono spesso di numerose altre fasi in base alla composizione dell'elettrolita. Per esempio, utilizzando un elettrolita contenente silicati su un substrato di alluminio non è raro riscontrare la presenza di silicati e alluminosilicati. Al contrario, un elettrolita contenente fosfati genererà fosfati e fosfati di alluminio.

1.1.3 Parametri di processo

I parametri di processo sono, come già preannunciato, di estrema importanza nella progettazione di un trattamento PEO. La facilità con cui le caratteristiche del rivestimento mutano al variare dei parametri di processo rappresenta al contempo sia un vantaggio che uno svantaggio. Da una parte rende il processo altamente versatile, dall'altra richiede un'accurata pianificazione e studio preliminare.

Per riassumere, oltre alla composizione dell'elettrolita (che verrà esaminata in seguito in maniera più approfondita), i principali fattori da considerare nel processo PEO sono:

Parametri elettrici:

- *Modalità di corrente:*

Durante il processo PEO la corrente può essere applicata in modalità continua o alternata e con possibilità di essere pulsata unipolare o bipolare a seconda della necessità.

Tipicamente l'applicazione di una corrente AC è favorita rispetto a una corrente DC in quanto permette di ottenere rivestimenti più spessi e compatti [8]. La corrente alternata favorisce infatti un'instabilità nel campo elettrico, che limita la crescita delle scariche e favorisce la formazione di micro-scariche di tipo A e C [1,8].

La corrente continua, al contrario, è considerata più adatta per ottenere un rivestimento poroso, da funzionalizzare successivamente con altri trattamenti.

- *Densità di corrente:*

La densità di corrente è uno dei parametri più importanti nel processo PEO. In letteratura è dimostrato come aumentando la densità di corrente si possa aumentare lo spessore e la densità del rivestimento con un aumento del grado di cristallinità [1,18]

Tuttavia, un aumento della densità di corrente può portare anche a porosità più grandi come evidenziato da Kaseem et al. [16].

- *Tensione:*

La tensione applicata durante il processo PEO dipende essenzialmente, oltre che dagli altri parametri elettrici, dal tipo di substrato e di elettrolita. Nel caso di un processo operato con corrente DC, solitamente si preferisce utilizzare basse tensioni per ottenere un rivestimento più compatto e denso. Ad esempio, Sowa et al. [10] hanno dimostrato confrontando rivestimenti ottenuti a tensioni di 200, 300, 400 V, come quelli prodotti a 200 V presentino una maggiore densità e prestazioni migliori in termini di resistenza alla corrosione.

- *Duty cycle:*

Nel caso di corrente alternata o pulsata il duty cycle rappresenta un importante variabile di processo. In particolare, l'utilizzo di un basso valore di duty cycle è consigliato rispetto ad uno elevato in quanto risulta indurre un maggiore spessore del rivestimento [11].

- *Frequenza:*

La frequenza è uno dei parametri principali qualora si voglia progettare un rivestimento utilizzando corrente alternata o pulsata.

In letteratura è dimostrato come l'utilizzo di una frequenza elevata contribuisca a creare un rivestimento più compatto.[22] Una frequenza elevata infatti aumenta il numero di cicli tra corrente anodica e catodica, generando un regime di scarica detto *morbido* con scariche meno potenti e favorendo così la densificazione del rivestimento. Inoltre, scariche meno energetiche riducono la quantità di calore generato nella zona adiacente e quindi limitano lo stress termico e la formazione di cricche.

Caratteristiche del substrato:

Le caratteristiche del substrato, microstruttura, porosità e finitura superficiale rappresentano un'altra delle possibili variabili di processo. È più volte riportato in letteratura come una microstruttura fine e omogenea sia associata a scariche di plasma più uniformi e di minore intensità, così come a un rivestimento più denso. [1] Pezzato et al. [13] hanno confermato tale modello. Essi riportano come un rivestimento PEO ottenuto su un substrato dalla microstruttura fine prodotta tramite manifattura additiva risulti più compatto e resistente a corrosione rispetto a quello generato su campioni prodotti per colata. Inoltre, la presenza di imperfezioni superficiali e porosità comporta un rivestimento meno denso e con prestazioni peggiori.

Tempo di processo:

Le proprietà del rivestimento risultano dipendenti dal tempo di trattamento. In particolare, all'aumentare del tempo di processo il rivestimento aumenta di spessore, mentre la velocità di accrescimento diminuisce. Aumentando il tempo di esposizione è possibile ottenere una notevole diminuzione delle porosità, ma al contempo un accrescimento nelle loro dimensioni. Ciò è imputabile alla modifica della tipologia delle scariche durante il fenomeno, all'aumentare del tempo le micro-scariche diminuiscono di numero ma divengono più potenti. [14,15] (figura 8)

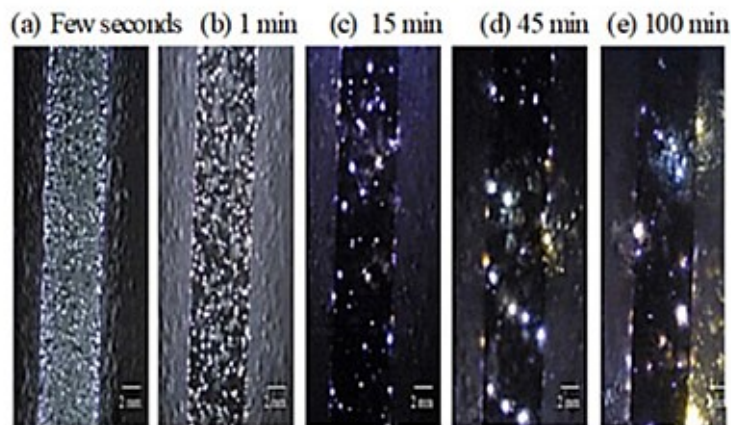


Figura 8: Evoluzione delle micro-scariche nel tempo [9]

Temperatura:

Il controllo della temperatura è un fattore cruciale nel processo PEO in quanto influenza la conducibilità della soluzione elettrolitica e la velocità di migrazione degli ioni. Per garantire un processo uniforme, la temperatura viene solitamente mantenuta entro un intervallo di 20-40°C.

1.1.4 Scelta elettrolita e uso di additivi per il processo PEO

Come precedentemente accennato, la scelta dell'elettrolita influenza enormemente le caratteristiche del rivestimento; la morfologia, la struttura, le fasi che lo compongono e la velocità di crescita dello strato di ossidi. Le variabili che bisogna considerare quando si effettua la scelta dell'elettrolita sono: la composizione, la concentrazione, il pH, e la conducibilità risultante della soluzione. Difatti, la scelta dell'elettrolita non può essere indipendente dall'ottimizzazione degli altri parametri di processo nella consapevolezza che modificando la conducibilità della soluzione viene modificata anche la mobilità degli ioni e di conseguenza il valore del *breakdown potential* e l'intensità delle scariche.[8]

In generale, gli elettroliti più utilizzati in un processo PEO sono su base di idrossidi di sodio, di silicati, di fosfati o di alluminati.

Questi ioni vengono infatti incorporati all'interno del rivestimento per elettroforesi, sotto l'azione del forte campo elettrico e sono preziosi per il miglioramento delle proprietà meccaniche e tribologiche del rivestimento.

In generale, per un rivestimento su substrato di alluminio l'elettrolita maggiormente utilizzato è su base silicea. Wang et al. [17] nel loro studio sull'influenza della tipologia di elettrolita sul rivestimento PEO comparano elettrolita silicato a uno basato sui fosfati e uno misto fra i due. I risultati vedono il rivestimento realizzato con elettrolita a base silicea come il più spesso. Inoltre, l'utilizzo di un elettrolita a base silicea è associato, oltre che a un generale risparmio di energia [1] alla formazione di scariche di plasma più deboli di tipo A e C, che favoriscono la riparazione dei siti di breakdown [19]. In letteratura è tuttavia riportato come l'utilizzo di un elettrolita silicato possa inibire la trasformazione di γ -Al₂O₃ nella favorita α -Al₂O₃.

Ruolo degli additivi

Uno dei vantaggi che rende il trattamento PEO così interessante e versatile è la possibilità data al progettista di personalizzare a necessità la soluzione elettrolitica aggiungendo additivi specifici, atti a migliorare proprietà bersaglio del rivestimento; densità, porosità, colore, ma anche più genericamente di corrosione, durezza, resistenza al calore, o a usura. Essi possono essere sia additivi salini, i cui ioni contribuiscono alla crescita e alla stabilità del rivestimento, sia ossidi o nanoparticelle che venendo incorporate nel rivestimento consentono di occludere, almeno parzialmente le porosità. Il ruolo e funzionamento di alcuni additivi viene approfondito nel paragrafo successivo.

1.1.5 Ricerca bibliografica sul ruolo degli additivi sulla resistenza a corrosione:

In questo elaborato di tesi sono stati selezionati e confrontati diverse tipologie di additivi aventi in comune l'obiettivo di aumentare la resistenza a corrosione del campione sottoposto a PEO. In tabella 2 sono riportate le consultazioni bibliografiche prese a riferimento nella fase di progettazione dell'attività di tesi e i rispettivi risultati inerenti alla microstruttura del rivestimento. In tabella 3 sono invece riportati i risultati ottenuti dai vari autori relativamente alle proprietà di corrosione.

Additivo	Elettrolita	Substrato	Spessore rivestimento	Composizione fasi	Ref.
Na ₂ MoO ₄ + ZrO ₂	6g/L KOH 4 g/L Na ₂ SiO ₃ 3 g/L Na ₂ MoO ₄ 2 g/L ZrO ₂	7075 Al	-	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , mullite (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂), MoO ₂ , ZrO ₂ (tetragonale)	[20]
TiO ₂ + Na ₂ MoO ₄	8 g/L KOH 4 g/L Na ₂ SiO ₃ 4 g/L Na ₂ MoO ₄ 2 g/L TiO ₂	6061 Al	7 μ m	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , mullite (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂), MoO ₂ e TiO ₂ .	[21]
Na ₂ MoO ₄	4g/L Na ₂ SiO ₃ 6g/L KOH 3g/L Na ₂ MoO ₄	Al-Mg-Si	4 \pm 0.7 μ m	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , mullite (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂), MoO ₂ ,	[22]
TiO ₂ + Na ₂ MoO ₄	8 g/L KOH 4 g/L Na ₂ SiO ₃ 4 g/L Na ₂ MoO ₄	Al- 1wt%Mg- 0.85wt%Si	10.18 \pm 3.1 μ m	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , mullite (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂), MoO ₂ , e TiO ₂ .	[23]

	2 g/L TiO ₂				
TiO ₂	10 g/L Na ₂ SiO ₃ 2 g/L KOH 1-4 g/L TiO ₂	6063Al	-	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃ , mullite (3Al ₂ O ₃ 2SiO ₂) e TiO ₂ ,	[24]
KMnO ₄	10 g/L Na ₂ SiO ₃ 2 g/L KOH 3 g/L KmnO ₄	7075 Al	27 μ m	α -Mn ₂ O ₃ e ossidi di silicio e alluminio	[25]
KMnO ₄	3 g/L Na ₂ SiO ₃ 6 g/L Na ₂ CO ₃ 10-20 g/L KmnO ₄	CP Al 1050 (99.7% purity)	206.4 μ m	MnO, Mn ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ .	[26]
CeO ₂	3g/L Na ₂ SiO ₄ 6g/L KOH 4 g/L CeO ₂	AA7075	29 μ m	γ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂	[27]
CeO ₂	10g/L Na ₂ SiO ₃ 2g/L KOH 3-10g/L CeO ₂	AM50	20-35 μ m	CeO ₂ , MgO, Mg ₂ SiO ₄	[28]
Grafene nanosheet	11.65 g/L Na ₂ SiO ₃ 1.42 g/L NaOH 2 ml/L C ₃ H ₈ O ₃ 6 g/L Na ₆ O ₁₈ P ₆ 2 g/L Grafene	D16T	12.2 μ m \pm 0.4 μ m.	α -Al ₂ O ₃ , γ -Al ₂ O ₃	[29]
Grafene	10 g/L Na ₂ SiO ₃ 10 g/L NaF 10 g/L KOH 3 g/L sodium dodecyl benzene 10 g/L Grafene	AA7050	24 μ m	Al ₂ O ₃	[30]

Tabella 2: analisi microstrutturale additivi su base bibliografica [20-30]

Additivo	Substrato	Rp (Ω cm ²)	Icorr (A/cm ²)	Ecorr (V vs SCE)	Ref
Na ₂ MoO ₄ + ZrO ₂	7075 Al	6.05 x 10 ⁷	6.95 x 10 ⁻¹⁰	-0.637	[20]
Na ₂ MoO ₄ + TiO ₂	6061 Al	3.4 x 10 ⁹	2.45 x 10 ⁻¹⁰	-0.294	[21]
Na ₂ MoO ₄	6061 Al	3.91 x 10 ⁶	5.29 x 10 ⁻⁸	-0.673	[22]
TiO ₂ e Na ₂ MoO ₄	Al-1wt%Mg- 0.85wt%Si	1.76 x 10 ⁹	2.79 x 10 ⁻¹¹	-0.231	[23]
TiO ₂	7075 Al	3.4 x 10 ³	1.5 x 10 ⁻⁵	-0.5	[24]
KMnO ₄	7075 Al	1.57 x 10 ⁷	3.9 x 10 ⁻⁹	-0.67	[25]
KMnO ₄	CP aluminum 1050 (99.7% purity)	1.5 x 10 ⁵	4.75 x 10 ⁻⁸	-0.641	[26]
CeO ₂	AA7075	6.42 x 10 ⁸	1.25 x 10 ⁻⁴	-0.918	[27]
CeO ₂	AM50	1.6 x 10 ⁶	-	-	[28]
Grafene nanosheet	D16T	6.027 x 10 ⁹	1.93 x 10 ⁻⁹	0.08	[29]
Grafene	AA7050	6.027 x 10 ⁹	6.14 x 10 ⁻⁹	-0.95	[30]

Tabella 3: analisi delle proprietà a corrosione di rivestimenti PEO su base bibliografica [20-30]

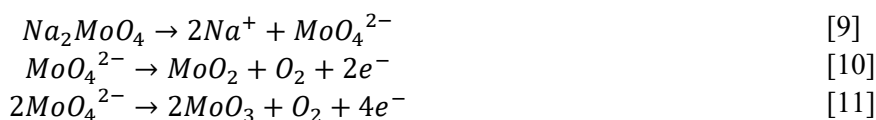
Approfondimento sugli additivi selezionati:

A seguito della fase di consultazione bibliografica, sono stati scelti sei diversi additivi, più o meno noti per la loro capacità di aumentare le prestazioni a corrosione del rivestimento PEO. Gli additivi selezionati sono sali di Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e KMnO_4 , nanoparticelle di CeO_2 e TiO_2 , e nanosheet di grafene. Per ciascun additivo, verranno presentati i vantaggi dell'introduzione nel processo PEO e il metodo principale di incorporazione.

Na_2MoO_4 e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:

I sali inorganici di molibdeno sono tra gli additivi più presenti in letteratura e vengono utilizzati come stabilizzanti di processo. Gli ossidi di molibdeno, infatti, tendono a depositarsi in maggioranza nei pressi dei micro-pori in formazione e più in particolare presso i canali di scarica. La loro presenza determina una riduzione nell'intensità delle scariche di plasma, così da ridurre le dimensioni delle porosità e l'occorrenza di difetti strutturali. [20-23] Inoltre, gli ioni molibdeno (VI) dispongono di forte potere ossidante e di prodotti di corrosione stabili che, similmente ai più noti ioni cromato, possono formare rivestimento passivo in grado di inibire la penetrazione degli ioni Cl^- e nobilitare il potenziale di corrosione. [37]

Il processo di deposizione del molibdeno prevede la ionizzazione del sale ad anione, la diffusione dell'anione presso la superficie del campione per effetto del potente campo elettrico e infine la riduzione ad ossido. La riduzione dell'anione ad ossido è termodinamicamente favorita all'anodo. Le reazioni tipiche del processo sono riportate in seguito:



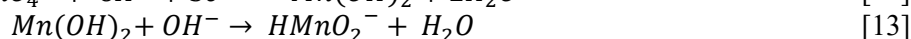
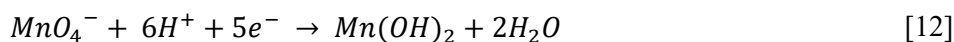
Per quanto riguarda la decomposizione dell'eptamolibdato d'ammonio, in letteratura non sono presenti studi che indagano il comportamento del sale nelle condizioni di temperatura e pressione sviluppatesi nel processo PEO. Tuttavia, in presenza di ossigeno e in condizioni di esposizione graduale e progressiva alle alte temperature $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ degrada e cristallizza come MoO_3 .

KMnO_4 :

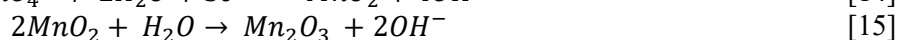
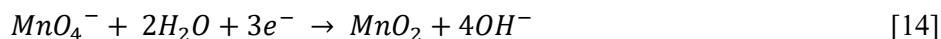
Il permanganato di potassio è uno degli additivi utilizzati nel processo PEO. La sua elevata capacità ossidante lo rende un'opzione attraente per il rivestimento di substrati di alluminio, poiché in combinazione con il processo plasma può aumentare di molto lo spessore del rivestimento. Studi hanno dimostrato che l'utilizzo di permanganato in concentrazioni adeguate può aumentare lo spessore del rivestimento fino a tre volte rispetto a quando non è presente. [25]

Inoltre, l'aggiunta di permanganato aumenta la conduttività dell'elettrolita e consente di raggiungere il breakdown a valori di potenziali più bassi, favorendo scariche meno energetiche di tipo A e C rispetto a quelle di tipo B. La presenza di permanganato permette quindi di generare uno strato interno più compatto e privo di macro-porosità all'interfaccia, a scapito di uno strato esterno con maggiore microporosità e rugosità complessiva. [26]

Il processo di introduzione del permanganato è piuttosto elaborato e ancora dibattuto. Reihane et al. [25] suggeriscono come gli anioni permanganato vengano ridotti presso il catodo ad idrossidi di manganese (equazione 12), che in ambiente basico di dissolvono come HMnO_2^- (equazione 13). Gli ioni HMnO_2^- migrano fino all'anodo dove si ossidano a Mn_2O_3 .



Al contrario, secondo Hwang et al [38] la formazione di Mn_2O_3 avverrebbe inizialmente tramite reazione anodica dalla decomposizione dell'elettrolita MnO_4^- a MnO_2 dalla sua successiva ossidazione. (Equazioni 14,15)



CeO₂:

Le nanoparticelle di ceria sono un possibile additivo utilizzato nella produzione di rivestimenti PEO su leghe alluminio, nonostante in letteratura il loro utilizzo avvenga principalmente su substrati di magnesio. Gli ioni Ce^{3+} , che si ottengono dalla dissoluzione di CeO_2 , hanno la capacità di interferire nelle microcelle di corrosione e inibire il processo. Tuttavia, questa proprietà è difficilmente ottenibile tramite l'utilizzo di nanoparticelle di CeO_2 a causa del loro lento tasso di dissoluzione. [28] Nonostante ciò, CeO_2 determina una maggiore compattezza del rivestimento depositandosi in prossimità dei difetti e ocludendo le microporosità. [27, 28]

Il processo di incorporazione delle nanoparticelle di ceria avviene essenzialmente tramite elettroforesi, con le particelle che migrano verso l'anodo a causa del loro potenziale negativo. Tuttavia, Mohedano e colleghi [28] hanno introdotto la possibilità che una parte delle nanoparticelle possa essere incorporata anche tramite fusione, incentivata dalle elevate temperature generate dalle scariche.

TiO₂:

Gli ossidi di titanio in forma di nanoparticelle sono spesso utilizzati come additivi nel processo di rivestimento PEO, specialmente su substrati di alluminio. La loro presenza nei rivestimenti di allumina è importante per aumentare durezza, resistenza all'usura e alla corrosione.[24]

Nel processo PEO, le nanoparticelle di TiO_2 agiscono anche come inibitori di corrosione, creando una barriera contro la penetrazione di specie elettrolitiche aggressive come cloruri e solfati. [23] Inoltre, queste particelle aiutano a densificare il rivestimento, ridurre le porosità, abbassare la temperatura di sinterizzazione dell'allumina e favorire la trasformazione termodinamica della $\gamma-Al_2O_3$ in $\alpha-Al_2O_3$. [24]

Il processo di incorporazione delle nanoparticelle avviene tramite elettroforesi, in cui le particelle dotate di potenziale z negativo vengono attratte dall'anodo in ambiente neutro.

Grafene:

Il grafene sotto forma di nanosheets o nanotubi, così come la grafite e altri derivati del carbonio sono fra gli additivi più promettenti per la produzione di rivestimenti PEO dalla elevata resistenza a corrosione. Il grafene, infatti, è un noto inibitore anodico. Il carbonio ibridato sp^2 accelera la reazione di passivazione creando su un substrato di alluminio un layer di ossido resistenti alla corrosione.

L'aggiunta di grafene interferisce con il processo di ossidazione al plasma, aumentando la conducibilità dell'elettrolita, riducendo il potenziale di breakdown e quindi l'intensità delle scariche. Ciò determina un aumento della compattezza del rivestimento, con pori più piccoli e un minor numero di difetti. Inoltre, i nanosheet, saturando le porosità del rivestimento, agiscono come barriera alla penetrazione dell'elettrolita.

L'introduzione del grafene avviene per elettroforesi.

1.2 Manifattura additiva

Con manifattura additiva (AM) si intende un insieme di tecnologie che consentono la produzione di componenti metallici a partire da un modello CAD e mediante un processo di fabbricazione incrementale. Esistono due metodi principali: deposizione di materiale fuso in livelli (direct energy deposition, DED) e fusione localizzata in letto di polveri (powder bed fusion, PBF).

Questi metodi stanno riscuotendo un sempre maggiore interesse in ambito industriale a causa dei vantaggi che offrono, come la capacità di produrre componenti con geometrie complesse, la vasta scelta di materiali utilizzabili e un basso spreco di materiale. Tuttavia, essendo un processo costoso e con tempi di produzione elevati, non è sempre adatto per la produzione di massa e viene principalmente utilizzato in settori come quello biomedico e aerospaziale che richiedono componenti ad alte prestazioni con strutture complesse.

1.2.1 Selective laser melting

Il selective laser melting (SLM) è una tecnica appartenente alla famiglia delle tecnologie additive e in particolare del powder bed fusion. Il metodo prevede l'impiego di un raggio laser ad alta energia in grado di fondere polveri metalliche secondo una traccia impartita da PC.

Al giorno d'oggi il SLM rappresenta, assieme all'EBM (electron beam melting), la scelta migliore per quanto riguarda la creazione additiva di componenti completamente funzionali, dall'elevata densità e complessità geometrica. Tramite SLM è possibile processare numerosi tipi di materiali come l'acciaio ma anche leghe leggere come titanio, alluminio e magnesio.

Il processo prevede diverse fasi: modellazione 3D, conversione file in formato adatto per la stampa, slicing, stampaggio e post-process. Di queste, la fase di stampaggio è quella più critica e che prevede un design più accurato.

Il processo ha inizio con la deposizione di un primo strato di polveri. Quindi, il fascio laser è mosso secondo un pattern prestabilito, in modo da fondere le polveri e formare una traccia. Il primo strato fuso viene costruito su una piattaforma di costruzione, solitamente con l'aiuto di una struttura di supporto posizionata sul piano. Questa struttura di supporto, costruita con lo stesso materiale del componente, serve a garantire la stabilità geometrica e aiuta a dissipare il calore.

Dopo che il primo strato è completato, la piattaforma viene abbassata e un nuovo volume di polveri è distribuito. Il laser si muoverà quindi in modo tale da far sovrapporre due tracce di fusione che, grazie all'energia di volume trasferita, sono saldate assieme.

Il processo, rappresentato in figura 9, viene ripetuto fino al completamento del pezzo.

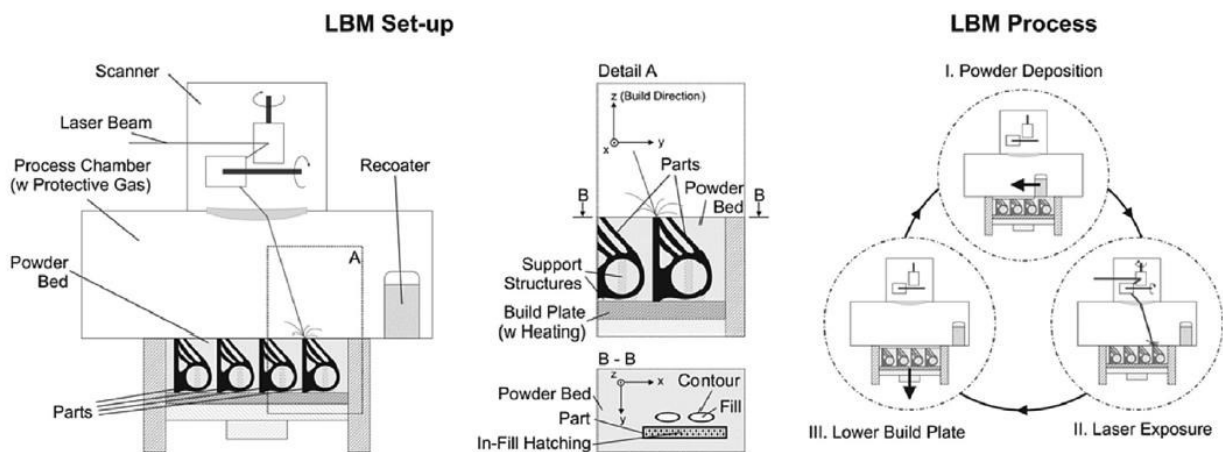


Figura 9: Schema raffigurante set up e processo tipici di SLM [31]

La fase di stampa risulta quella più critica dal punto di vista progettuale. La regolazione dei parametri di processo durante la fase di stampa SLM è fondamentale per ottenere componenti di alta qualità con prestazioni ottimali. Questi parametri possono essere divisi in quattro famiglie principali:

1. *Caratteristiche del laser*: Potenza, lunghezza d'onda, dimensione del fascio...
2. *Proprietà delle polveri*: dimensione, forma, composizione chimica, conduttività termica, riflettività...
3. *Caratteristiche della strategia di scansione*: velocità di scansione, spazio tra due tracce, strategia di scansione...
4. *Parametri della camera di lavoro*: tipo di gas inerte (azoto/ argon), livello di ossigeno, temperatura...

A scopo rappresentativo tipici parametri di processo SLM sono riportati in tabella 4

Materie prime	Polveri di dimensione compresa tra 10 - 60 μm
Spessore dello strato di polveri	20 - 100 μm
Dimensioni dell'area di lavoro	Da 50x50mm a 800x400mm
Potenza del laser	20W - 1kW
Velocità di scan	Fino a 15m/s
Sorgente laser	Fibra monomodale Nd:YAD o CO ₂
Dimensioni del raggio in piano focale	50 μm -180 μm
Preriscaldamento piano di lavoro	200-500°C

Tabella 4: Tipici parametri di stampa in un processo SML [31,32]

Il parametro determinante, soprattutto nella prima fase di ottimizzazione del processo, è la fluenza (φ [J/mm²]) o densità di energia volumetrica. Essa è definita dalla correlazione tra quattro dei principali parametri di processo:

$$\varphi = \frac{P}{v \cdot h \cdot t} \quad (16)$$

Dove:

P: potenza del laser [W].

v: velocità di scan [mm/s].

t: spessore del layer [mm].

h: spessore fra due scansioni adiacenti [mm].

La densità di energia o fluenza risulta particolarmente importante per determinare qualora un materiale sia processabile attraverso SLM e quale sia la combinazione fra questi parametri che garantisce la migliore resa in qualità del prodotto. Sperimentalmente è possibile dimostrare come all'aumentare della fluenza cresca la densità relativa del prodotto additivo in relazione a quella del materiale convenzionale. La densità relativa cresce genericamente fino a stabilizzarsi su un valore di plateau.

Nelle fasi successive a quella di un iniziale sperimentazione la fluenza perde tuttavia di rilevanza, in quanto, vi sono numerose combinazioni in grado di fornire lo stesso valore di energia volumetrica e nello spettro di valori di densità accettabili le microstrutture che si possono costituire non sono sempre quelle ottimali.

1.2.2 Microstruttura SLM

Una delle peculiarità che contraddistingue la produzione additiva è la microstruttura unica che caratterizza i prodotti stampati. Il meccanismo di fusione e solidificazione caratterizzanti il SLM sono infatti i fattori che determinano la microstruttura del prodotto e quindi le sue proprietà meccaniche e fisiche.

Durante la fase di stampaggio il raggio laser imprime nelle polveri una traccia di fusione detta *melt pool*. Questa traccia ha una morfologia semicircolare e comprende una zona, dello spessore di circa $2\mu\text{m}$, in cui la fusione delle polveri è causata dall'esposizione diretta all'energia irradiata o, nella zona circostante, dalla conduzione di calore.

La traccia di melt pool, essendo circondata da polveri solide a una temperatura molto minore rispetto a quella di fusione, solidifica rapidamente con velocità di solidificazione pari a circa $10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ [33]. Queste velocità non permettono la nucleazione di nuovi grani in ogni traccia, bensì l'accrescimento di quelli già esistenti in una struttura tipicamente epitassiale allungata lungo la stessa orientazione cristallografica inizialmente impartita. La microstruttura risultante è quindi spesso metastabile, estremamente fine ed omogenea in composizione. [13,34]

La morfologia e la dimensione di questi grani dipendono tuttavia dalle dinamiche dell'accrescimento, dal sotto-raffreddamento costituzionale e dalla velocità di asportazione del calore. In particolare, i parametri governanti della microstruttura sono il gradiente termico (G) e la velocità di accrescimento (R).

Il tipo di microstruttura dipende da G/R , mentre $G \times R$ rappresenta la velocità di raffreddamento e ne definisce la dimensione. (figura 10a)

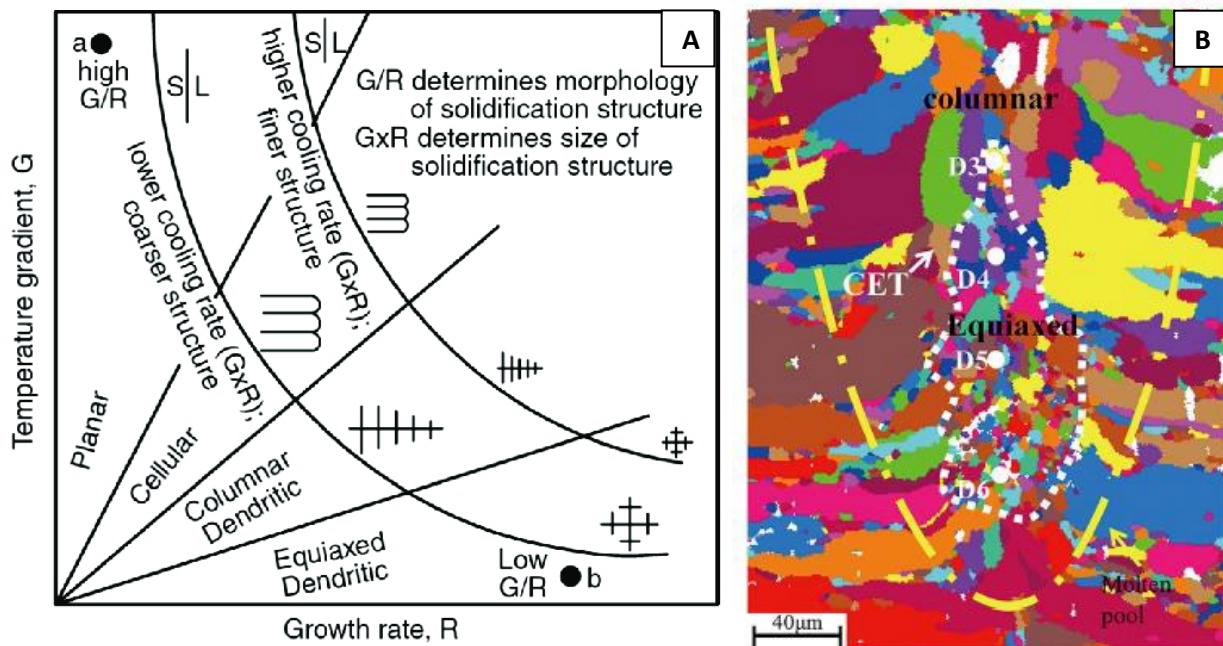


Figura 10: a) strutture di solidificazione in relazione a R e G [31], b) Microstruttura tipica del melt pool di una lega processata tramite SLM.[32]

Il gradiente di temperatura e la velocità di raffreddamento sono diverse in regioni differenti della piscina di metallo liquido. Di conseguenza la microstruttura sarà caratterizzata da grani aventi una morfologia diversa. La zona centrale del melt pool sarà infatti caratterizzata da una struttura equiassica causata da una maggiore velocità di raffreddamento, al contrario le zone esterne possederanno una struttura colonnare, imputabile ad un $G \times R$ minore. [32] (figura 10b)

1.2.3 SLM di AlSi10Mg

La lega AlSi10Mg è ampiamente utilizzata nel processo SLM per la produzione di componenti leggeri per l'industria dei trasporti e dell'elettronica. È una lega ipoeutettica dalle proprietà particolarmente adatte alla stampa 3D. La composizione, vicina all'eutettico (figura 11), le conferisce infatti una buona colabilità e un ristretto intervallo di temperatura di solidificazione. Inoltre, la presenza di silicio favorisce l'assorbimento dell'energia del laser e migliora la fluidità del metallo fuso, facilitando quindi il processo SLM. Il magnesio contribuisce infine a rafforzare la matrice attraverso la precipitazione di Mg_2Si durante il trattamento termico. [32]

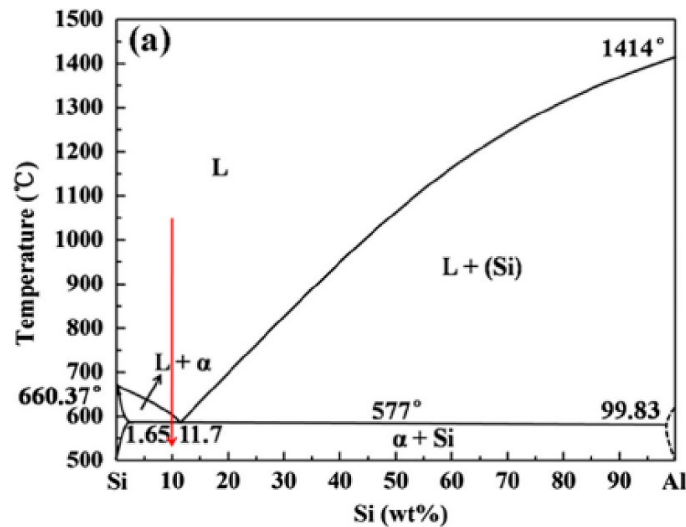


Figura 11: Composizione AlSi10Mg rispetto al diagramma di fase binario Al-Si [32]

Il processo di stampa 3D permette alla lega AlSi10Mg di assumere una microstruttura unica (figura 12b). Mentre la colata tradizionale produce una disomogenea precipitazione di silicio in una struttura eutettica continua e grossolana con α -Al primario disperso (figura 12a), AlSi10Mg prodotta additive, a causa dei continui cicli di fusione e solidificazione, dispone di due microstrutture caratteristiche: una struttura cellulare dendritica di α -Al e un network di fase eutettica distribuita lungo i grani. In questa microstruttura la fase α -Al è soprasatura e il silicio è finemente distribuito. Gli intermetallici di Fe e Mn sono invece totalmente assenti. [34]

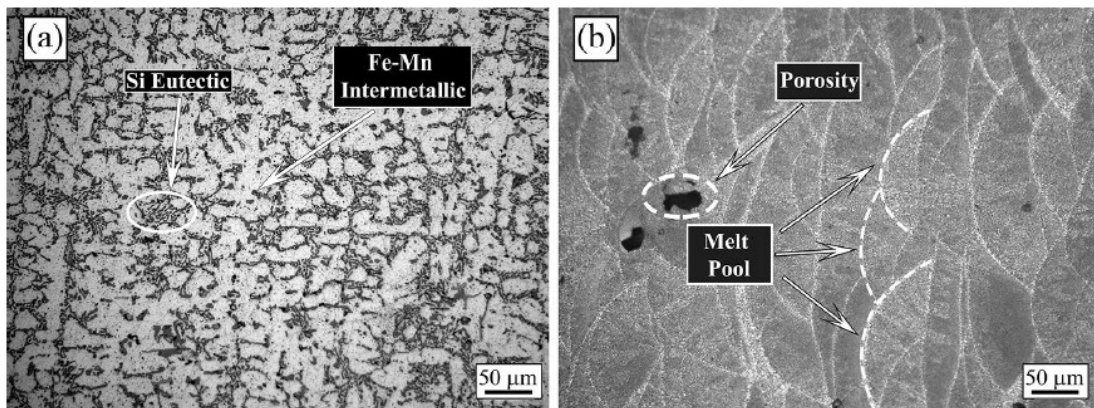


Figura 12: Confronto microstruttura lega AlSi10Mg (a) prodotta per colata, (b) prodotta SLM [34]

1.2.4 Resistenza a corrosione AlSi10Mg prodotta AM

Le proprietà a corrosione sono un fattore cruciale nell'industria per la scelta del tipo di lega di alluminio da utilizzare. In letteratura, il confronto tra le proprietà a corrosione della lega AlSi10Mg prodotta AM e la controparte prodotta tradizionalmente rimane un dibattito aperto. Mentre il comportamento della lega prodotta per colata è noto, quello della controparte additiva rimane in discussione. Nella lega tradizionale la resistenza a corrosione risulta gravemente compromessa dalla presenza di intermetallici di Fe, Mn e Cu, che catodici rispetto alla matrice, possono dare origine a microcelle di corrosione galvanica. Inoltre, gli intermetallici grossolani di Al-Si-Mg possono favorire la nucleazione di pit in ambienti aggressivi che conducono a corrosione intergranulare. [45]

Di conseguenza, alcuni studi hanno dimostrato come i campioni SLM presentino migliori proprietà a corrosione rispetto ai campioni fusi, a causa della loro microstruttura omogenea e dell'assenza di intermetallici a base di ferro. [44] Altri ricercatori, invece, hanno rilevato una diminuzione delle prestazioni di corrosione nei campioni SLM a causa della minore protezione del layer passivante, compromessa dalla rugosità superficiale e dall'elevata porosità dei campioni SLM. Cabrini et al. [46], riportano come l'attacco corrosivo avvenga principalmente nella zona termicamente alterata delle tracce di fusione, dove il silicio cristallizza in grani di piccola dimensione, più suscettibili a corrosione rispetto alla fase eutettica grossolana della lega prodotta per colata. Infine, secondo gli autori, il layer passivo che si formerebbe durante il processo additivo sarebbe meno resistente della controparte a causa di due fattori: l'assenza di ossigeno nella camera di fusione e la presenza di Al_2O_3 proveniente dalle polveri e accumulata presso la superficie che può influire negativamente sul processo di ripassivazione.

1.2.5 PEO di AlSi10Mg prodotta SLM

Al fine di migliorarne la resistenza a corrosione, alcuni autori hanno valutato l'applicabilità del processo di ossidazione elettrolitica al plasma sulla lega AlSi10Mg prodotta additive. [13,34]

Questi studi hanno dimostrato come il processo PEO sia stato svolto con successo, riuscendo a migliorare la resistenza a corrosione rispetto al substrato privo di rivestimento. Inoltre, la microstruttura caratteristica del metodo additivo, fine, uniforme e priva di intermetallici di Fe e Mn, sembra avere un ruolo determinante sulla morfologia del rivestimento PEO.

In particolare, Pezzato et al. [13] hanno provato come i rivestimenti PEO prodotti su lega additive AlSi10Mg siano apparsi, comparativamente a quelli prodotti su lega da colata, più spessi, meno porosi e dalla minore rugosità. Il risultato è probabilmente dovuto alla microstruttura più fine e uniforme della lega additiva, che ha generato un rivestimento PEO più uniforme anche in termini di composizione.

Similmente, le stesse considerazioni possono essere tratte anche in un successivo studio di Pezzato e colleghi [34], dove si è osservato come, in seguito a un trattamento di solubilizzazione, che determina l'ingrossamento della microstruttura e la formazione di precipitati, il rivestimento sia risultato più sottile e disomogeneo.

Entrambi risultati sono quindi imputabili alla presenza nei campioni prodotti per colata di difetti, intermetallici e particelle grossolane di silicio che, disponendo di una risposta elettrochimica diversa dalla matrice, determinano la formazione di scariche plasmatiche non omogenee che deteriorando le proprietà del rivestimento. Il processo di ossidazione inizia infatti nella matrice di α -Al in cui la presenza di particelle di silicio può interrompere il processo e causare una crescita disomogenea del rivestimento. Allo stesso modo, la presenza di intermetallici di ferro può causare difetti nel layer di ossido naturale, riducendo l'efficienza di ossidazione e causando un rivestimento più poroso. Di conseguenza, entrambi gli studi dimostrano come i rivestimenti più spessi e uniformi ottenuti per i campioni additive abbiano dimostrato comparativamente i migliori risultati di resistenza a corrosione.

1.3 Scopo della tesi

In questa attività di tesi ci si propone di comparare diversi additivi comunemente utilizzati nel processo PEO al fine di migliorare la resistenza a corrosione della lega AlSi10Mg prodotta SLM.

Gli additivi selezionati sono sali di Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e KMnO_4 , nanoparticelle di CeO_2 e TiO_2 , e nanosheet di grafene. Per valutare l'effetto degli additivi, sono stati prodotti due diversi tipi di rivestimenti, modificando i parametri di processo e distinguendo così i campioni serie A e B. Questa scelta consente di valutare contemporaneamente il ruolo dell'additivo, isolandolo dalle condizioni di produzione, e lo studio dell'influenza dei parametri di processo sulle modalità di assimilazione dell'elettrolita. Inoltre, per ogni additivo è stata necessaria una fase preliminare di ottimizzazione della composizione dell'elettrolita, al fine di ottenere le migliori prestazioni per ciascun rivestimento e garantire un confronto equo.

Per caratterizzare ogni campione prodotto, sono stati utilizzati metodi microstrutturali ed elettrochimici. L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) è stata utilizzata per valutare la struttura del rivestimento, lo spessore, l'aderenza e l'omogeneità. L'analisi EDS e XRD è stata utilizzata per discutere la natura chimica dello strato di ossidi e il riconoscimento delle fasi che lo compongono. La resistenza a corrosione del rivestimento è stata valutata quantitativamente tramite prove di spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS). Infine, il comportamento del rivestimento nel tempo è stato analizzato dopo il mantenimento dei campioni in una soluzione aggressiva per 24, 48, 168 ore e analizzando i risultati di test EIS.

Per garantire la riproducibilità dei risultati, ogni prova è stata ripetuta un minimo di due volte per ogni campione.

Capitolo 2

Materiali e metodi

Nel presente capitolo saranno approfonditi i materiali e i metodi adottati per la produzione e la caratterizzazione dei rivestimenti PEO. Si inizierà con la presentazione del materiale e dei parametri utilizzati per la produzione dei rivestimenti, per poi passare alla descrizione dei metodi utilizzati per la caratterizzazione.

2.1 Materiali utilizzati

Il substrato utilizzato per valutare l'efficacia dei vari additivi sulla resistenza a corrosione dopo trattamento PEO è la lega di alluminio AlSi10Mg. I campioni, la cui composizione è riportata in tabella 5, sono stati stampati utilizzando una stampante Renishaw AM400 (Renishaw S.p.A., Torino, Italia) a partire da polveri anch'esse fornite da Renishaw (lotto numero UK3402). Le polveri sono state ottenute per atomizzazione a gas e hanno grani di dimensione media pari a 40 μm .

I parametri di stampa utilizzati sono riportati in tabella 6, mentre in figura 10 è presentata la composizione della lega nel diagramma binario Al-Si.

Elemento	Si	Mg	Cu	Ni	Fe	Mn	Ti	Al
%M	9-10	0.2-0.45	<0.25	<0.05	<0.25	<0.1	<0.15	Restante

Tabella 5: composizione % della lega AlSi10Mg

Potenza laser	200 W
Tempo di esposizione	40 ms
Point distance	80 μm
Hatch space	80 μm
Layer thickness	30 μm

Tabella 6: Parametri di stampa utilizzati

Precedentemente al trattamento PEO i campioni sono stati sottoposti ad un'adeguata preparazione. Dalla geometria fornita vengono ricavate lamine di dimensione 3x2x0.2 cm, poi levigate con una successione di carte SiC fino a una grana di 1200P e quindi sgrassati con ultrasuoni in acetone.

2.2 PEO

Per l'operazione di ossidazione elettrolitica assistita al plasma è stato utilizzato un generatore di corrente DC TDK-Lambda di potenza massima 400W, massimo voltaggio 350V e massima corrente 8A. La corrente è stata resa pulsata con modalità unipolare mediante l'utilizzo di un generatore di funzione RIGOL DG812 (10Mhz. Dual channel). I campioni sono stati collegati al generatore con il ruolo di anodo, mentre il catodo è composto da un mesh di acciaio anch'essa collegata al generatore di corrente.

Anodo e catodo sono quindi immersi in un bagno elettrolitico contenuto all'interno di un becher a doppia camicia. Il becher è connesso a un bagno termostato che utilizza ghiaccio per mantenere la temperatura in un intervallo compreso tra 20-40°C. Un'adeguata agitazione è garantita dall'utilizzo di un'ancoretta e della relativa piastra magnetica.

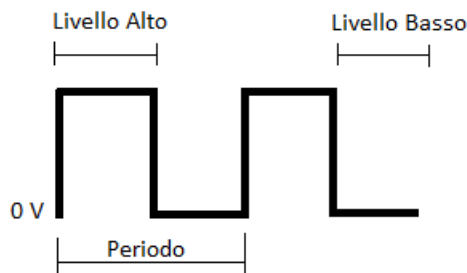


Figura 13: Schematizzazione della funzione d'onda

2.2.1 Selezione parametri di processo

I parametri di processo utilizzati durante il processo PEO sono stati selezionati sulla base di test preliminari, aventi come obiettivo l'ottimizzazione della resistenza a corrosione del rivestimento. Il collaudo del processo è stato svolto utilizzando un elettrolita definito *base*, contenente 2,5g/l di NaOH e 25 g/l di Na₂SiO₃. La composizione dell'elettrolita base è stata scelta facendo affidamento a studi precedenti.

Al termine della fase di preparazione sono stati selezionati due combinazioni di parametri di processo, denominati A e B, che forniscono le migliori proprietà di resistenza a corrosione.

I parametri adottati sono esposti in tabella 7.

	A	B
Frequenza	500 Hz	200 Hz
Tempo di processo	8 min	20 min
Densità di corrente	1 A/cm ²	1A/cm ²
Vtaggio massimo	315V	315V
Duty cycle	50%	50%

Tabella 7: Parametri di processo adottati

2.2.2 Composizione elettrolitica

Gli additivi sono stati aggiunti in concentrazione variabile, ma tale da ottimizzare il rivestimento a parità di parametri di processo. L'ottimizzazione della concentrazione si è basata in una prima fase su analisi qualitative: intensità delle scariche, aspetto del rivestimento, valore dell'OCP, e chiaramente sui dati presenti in letteratura. In secondo luogo, dopo una prima scrematura, si è valutata la concentrazione più appropriata tramite analisi EIS. In tabella 8 sono schematizzate le concentrazioni selezionate rispettivamente all'additivo e il codice identificativo dei rivestimenti prodotti utilizzando tale concentrazione. In tabella 9 sono presentate informazioni relative alle nanoparticelle utilizzate.

Additivo	Codice	Concentrazione (g/L)
Na ₂ MoO ₄	NaMo	2,5
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O	NH4Mo	2,5
KMnO ₄	KMn	1
Nanoparticelle di CeO ₂	CeO2	2,5
Nanoparticelle di TiO ₂	TiO2	4
Grafene nanosheets	G	3

Tabella 8: Additivi utilizzati e concentrazione

Additivo	Informazioni
Nanoparticelle di CeO ₂	Dimensioni: 15-30nm Volume specifico: 30-50m ² /g
Nanoparticelle di TiO ₂	Dimensioni: 21nm (dimensione primaria) Densità: 4,26 g/mL
Grafene nanosheets	Volume specifico: 500 m ² /g

Tabella 9: composizione della base elettrolitica.

2.3 Analisi SEM e EDS

Morfologia, microstruttura e composizione dei rivestimenti PEO sono stati analizzati utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) equipaggiato con spettroscopio a dispersione di energia o Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).

L'analisi SEM è un metodo di indagine non distruttiva che si basa sull'applicazione di un fascio di elettroni primari ad alta energia ($\sim 40\text{keV}$) ottenuti per emissione termoionica da un filamento di tungsteno. Il fascio viene quindi collimato attraverso una serie di lenti elettromagnetiche e deflesso da una lente obbiettivo a coprire una piccola area del materiale.

Una volta venuti a contatto con la superficie, gli elettroni sono convertiti in elettroni secondari (SE), elettroni backscattered (BSE) e raggi X. Di questi, gli elettroni BE e BSE vengono raccolti da un rivelatore e convertiti prima in impulsi elettrici e poi in un'immagine in bianco e nero. [35] Sfruttando questo metodo, i microscopi SEM permettono di ottenere immagini ad elevata risoluzione, fino a 10nm e con ingrandimenti da 20X a 50000X .

Il funzionamento e la struttura del microscopio SEM sono rappresentati in figura 14.

L'analisi EDS è un tipo di analisi accoppiata al SEM che consente di ottenere risultati qualitativi e semi-quantitativi sulla composizione del substrato. In questo metodo, i raggi X ottenuti dall'interazione degli elettroni con il substrato sono raccolti da un apposito rivelatore e convertiti, a seconda della loro lunghezza d'onda, in uno spettro dal quale è possibile dedurre la composizione del substrato.

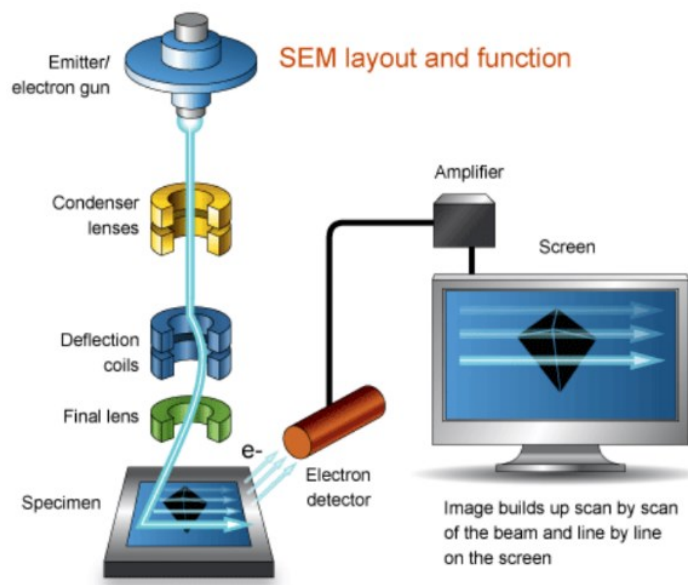


Figura 14: layout e funzionamento SEM [35]

Nel nostro caso, le analisi SEM – EDS sono state svolte utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM) ZEISS EVO MA 10 con microanalisi in dispersione di Energia (EDS) OXFORD INCA Energy 250 x-act. I campioni sono stati studiati superficialmente agli ingrandimenti 200X , 500X e 1000X , mentre le sezioni sono fotografate agli ingrandimenti 1000X , 2000X e 5000X . L'analisi EDS è stata svolta a 200X se superficiale e 2000X se in sezione.

Precedentemente all'analisi SEM i campioni sono stati adeguatamente preparati; sezionati, inglobati a freddo in resina epossidica, lucidati e carbonatati per assicurare una resa d'immagine adeguata.

2.4 Analisi XRD

La spettroscopia a raggi X è una tecnica di analisi microstrutturale non distruttiva che consente di determinare la struttura cristallina di un materiale. La tecnica si basa sullo studio di pattern di diffrazione risultanti dall'invio di raggi X polarizzati e di lunghezza d'onda nota attraverso il campione in analisi.

I raggi X che entrano in contatto con substrato interagiscono con gli atomi del materiale generando effetti di interferenza costruttiva o distruttiva. Se la struttura del materiale è cristallina, ovvero caratterizzata da una struttura regolare e periodica, si osservano picchi di diffrazione amplificati, i quali seguono la legge di Bragg. (Equazione 17)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (17)$$

Dove:

n: numero intero positivo

λ : lunghezza d'onda raggi X

d: distanza tra due piani atomici successivi

θ : angolo che i fasci incidente e riflesso formano con il piano cristallino

Questi picchi di diffrazione sono quindi raccolti in un pattern (Figura 15) che tramite software può essere interpretato per determinare importanti informazioni sul tipo di fasi presenti nel campione in analisi. Dallo studio dei pattern è possibile risalire a forma, dimensioni e disposizione degli atomi all'interno delle celle cristalline. In particolare, la conoscenza della lunghezza d'onda e del valore angolare dei raggi X consente di risalire alle distanze dei piani reticolari che hanno dato luogo al fenomeno di diffrazione e quindi alla natura delle fasi presenti.

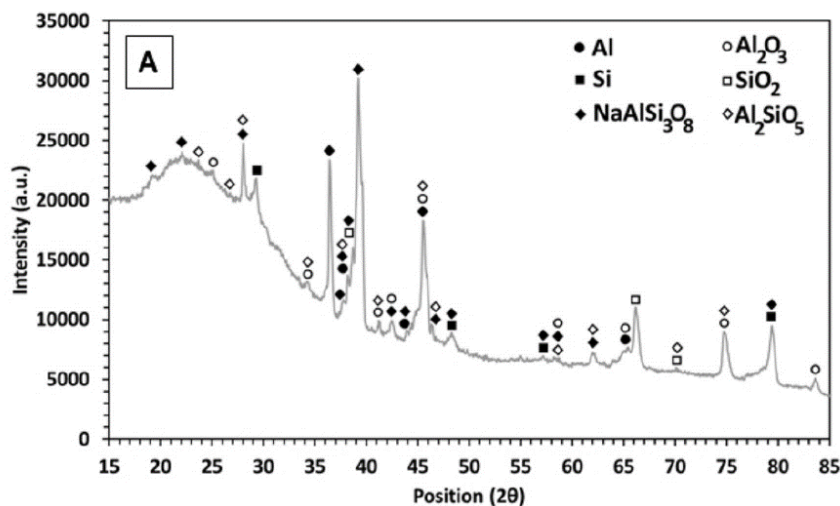


Figura 15: tipico pattern XRD per AlSi10Mg rivestita PEO [13]

Le analisi XRD sono state svolte utilizzando un diffrattometro Bruker D8 con sorgente di radiazione al Cu-K α filtrata con Nichel ($\lambda = 0,15405$ nm). La scansione è stata effettuata tramite Θ - 2Θ , con un passo di 0,05 e un tempo di permanenza di 1 s, nel range di 10° a 90° e con una potenza di 40 kV e 40 mA. I pattern di diffrazione sono stati analizzati attraverso il software HighScore plus.

2.5 Analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

Le prove di spettroscopia a impedenza elettrochimica, o electrochemical impedance spectroscopy (EIS) sono test elettrochimici utilizzati per valutare il comportamento a corrosione di rivestimenti posti su una superficie metallica. Il metodo permette di ottenere misure quantitative e accurate sui fattori che influenzano la resistenza a corrosione del rivestimento PEO nonché importanti informazioni sulla risposta elettrochimica dei layer che lo compongono.

La prova di spettroscopia ad impedenza prevede l'immersione di tre elettrodi, il campione come anodo, un catodo e un elettrodo di riferimento in una cella elettrolitica contenente una soluzione aggressiva. I tre elettrodi sono successivamente connessi a un potenziostato (figura 16). Per l'esperienza sono stati utilizzati un elettrodo al calomelano (SCE) come elettrodo di riferimento e un elettrodo al platino come catodo. Il potenziostato utilizzato è potenziostato tipo GAMRY (Interface 1010™), mentre l'elettrolita utilizzato è una soluzione acquosa 0.1 M di Na₂SO₄ e 0.05 M.

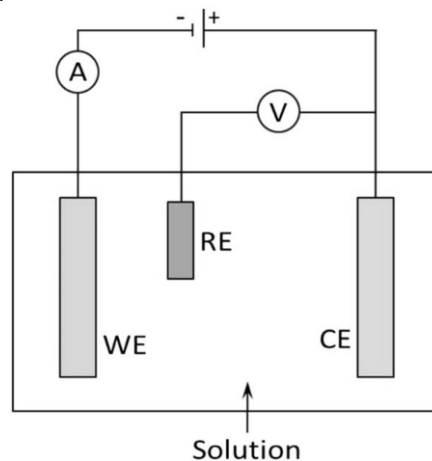


Figura 16: Set up cella elettrochimica a tre elettrodi

La prova viene eseguita posteriormente alla registrazione dell'OCV (open circuit voltage), potenziale di cella aperta, ottenuto misurando il potenziale a cui si stabilizza la cella elettrochimica in assenza di corrente applicata (figura 16). La misura dell'OCV viene svolta lasciando stabilizzare il campione per 15 min.

A partire dal valore di OCV, il potenziale è fatto oscillare con un'ampiezza di 10 mV e una frequenza che va da 100000 Hz a 0,01 Hz, mentre viene registrato il valore di impedenza.

Il metodo EIS si basa dunque sulla misura dell'impedenza (Z), una grandezza elettrica che rappresenta l'opposizione, in termini di resistenza e reattanza, al flusso di corrente alternata in un circuito.

L'impedenza può essere calcolata dalla legge di Ohm come il rapporto tra il fasore del potenziale (E) e quello della corrente (I) in un regime di corrente alternata. In questo caso, entrambe le quantità dipendono dal tempo (t), dalla pulsazione (ω) e dall'angolo di fase (Φ).

Il risultato è dunque un valore che può essere espresso sia come modulo (Z_o) che come angolo di fase (Φ). (Equazione 19)

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \Phi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} = Z_o(\cos(\Phi) + i \sin(\Phi)) \quad (19)$$

L'impedenza può ovviamente essere descritta anche come un numero complesso, composto da una parte reale e una immaginaria, ciascuna delle quali rappresentante una qualità fisica del circuito. (Equazione 20)

$$Z = Z_{real} + iZ_{imm} \quad (20)$$

- Z_{real} : parte reale dell'impedenza. Rappresenta la resistenza elettrica del circuito ed è associata a fenomeni dissipativi di energia.
- Z_{imm} : parte immaginaria dell'impedenza. Anche detta reattanza è associata a fenomeni di accumulo di energia.

Di conseguenza, è possibile esprimere modulo e fase dell'impedenza come da equazioni 21 e 22.

$$Z_o = \sqrt{|Z_{real}|^2 + |Z_{imm}|^2} \quad (21)$$

$$\Phi = \tan^{-1} \frac{|Z_{imm}|}{|Z_{real}|} \quad (22)$$

I test EIS si basano dunque sull'interpretazione fisica dei valori di impedenza attraverso l'utilizzo di tre diagrammi tipici. In figura 18a è rappresentato un generico diagramma di Nyquist, un grafico che correla parte reale e immaginaria dell'impedenza, mentre in figura 18b e c sono presentati esempi dei diagrammi di Bode, diagrammi che uniscono modulo e frequenza (18b) e angolo di fase e frequenza (18c).

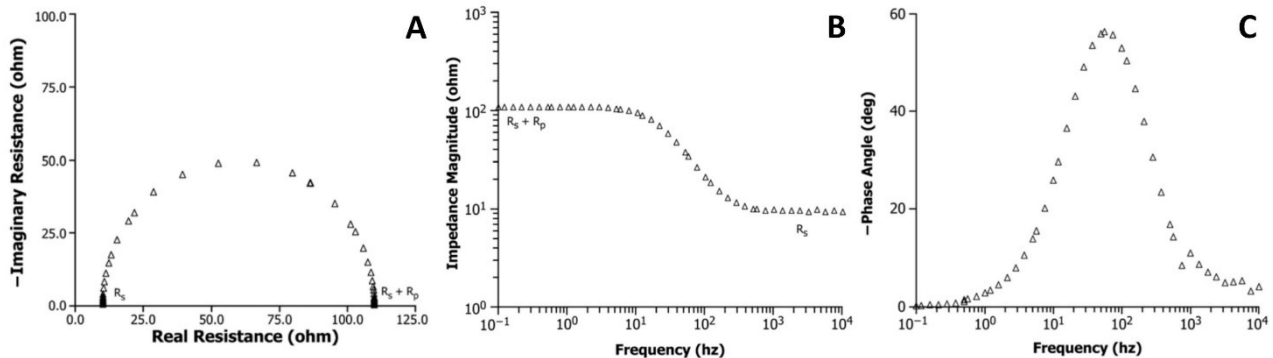


Figura 18: Esempi di grafici ottenuti da prove EIS. a) diagramma di Nyquist, b,c) diagrammi di Bode[47]

I diagrammi di impedenza vengono interpretati utilizzando modelli circuitali appropriati detti circuiti equivalenti. Ogni modello circuitale deve essere scelto con attenzione, in modo da riflettere le proprietà del rivestimento e garantire un buon fitting dei dati.

Il circuito equivalente tipicamente utilizzato per l'analisi dei rivestimenti PEO è costituito da serie e paralleli di resistenze ed elementi a fase costante (CPE). In particolare, il tipo di elementi utilizzati rappresenta le proprietà del rivestimento, mentre il numero di paralleli è associato al numero di layer. (Figura 19)

In questi circuiti, i resistori consentono di simulare la resistenza alla polarizzazione dei layer di ossidi, e sono rispettivamente la resistenza dell'elettrolita (R_e), del layer esterno (R_o), del layer interno (R_i), e, alle volte, del layer barriera-interfaccia (R_b) o la resistenza alla polarizzazione dell'intero rivestimento (R_p).

CPE è invece un elemento ibrido, parte capacitore e parte resistore, utilizzato per descrivere l'eterogeneità del rivestimento e la difficoltà nel trasporto di cariche al suo interno.

La sua impedenza è: (Equazione 23)

$$Z_Q = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n} \quad (23)$$

Dove:

- n: riflette la morfologia superficiale, la rugosità e la compattezza del rivestimento. Può assumere valori compresi tra 0 e 1, rappresentando rispettivamente la resistenza pura ($n=0$), il condensatore puro ($n=0,5$) e l'impedenza di diffusione di Warburg ($n=1$)
- Y: può essere correlato al comportamento dielettrico dell'interfaccia elettrolita/rivestimento.

A seconda del caso, possono poi essere aggiunti elementi di Warburg, per simulare la diffusione dell'elettrolita all'interno delle porosità, o induttori per simulare la formazione di prodotti di corrosione.

In particolare, esistono due diverse tipologie di elementi di Warburg: infiniti e finiti. Gli elementi di Warburg infiniti sono elementi ideali che simulano la diffusione di specie elettrolitiche attraverso un rivestimento di spessore infinito. Gli elementi di Warburg finiti sono invece più realistici e possono distinguersi in elementi trasmissivi e riflettivi. Gli elementi trasmissivi, o *porous bounded*, vengono utilizzati per simulare un processo dove il parametro limitante è la velocità di diffusione dell'elettrolita all'interno delle intricate porosità. Invece, gli elementi riflettivi, o semplicemente *bounded*, vengono utilizzati per simulare rivestimenti impermeabili al trasporto di specie elettrolitiche.

Gli elementi di Warburg sono quindi preziosi per determinare il comportamento reale del rivestimento e, in particolare, risultano particolarmente indicati, soprattutto il porous bounded, se il campione rivestito dovesse essere esposto ad una soluzione aggressiva per un tempo prolungato. Il tipo più indicato di elemento di Warburg può essere individuato dall'osservazione della forma del diagramma di Nyquist secondo l'immagine in figura 20.

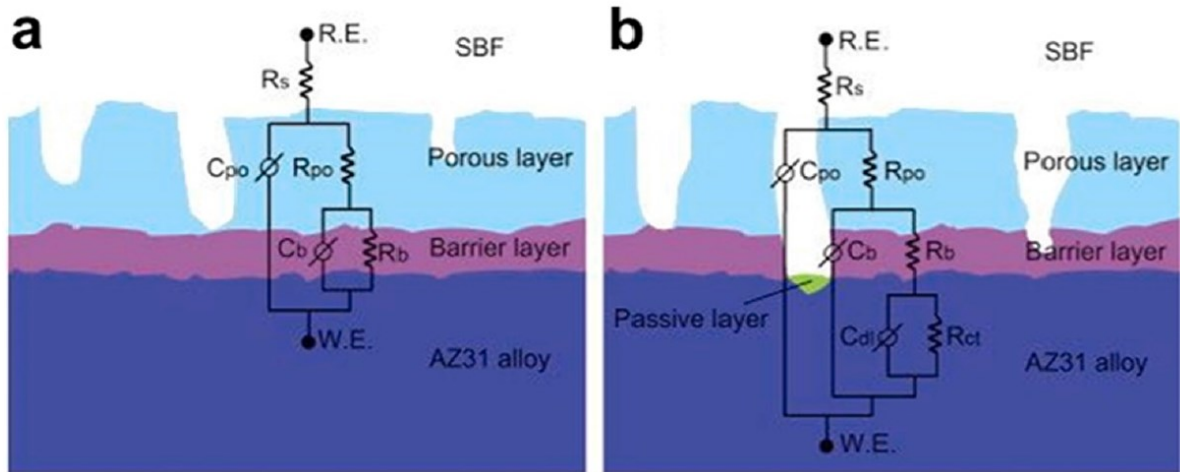


Figura 19: Tipici circuiti equivalenti utilizzati per l'interpolazione di prove EIS. [1]

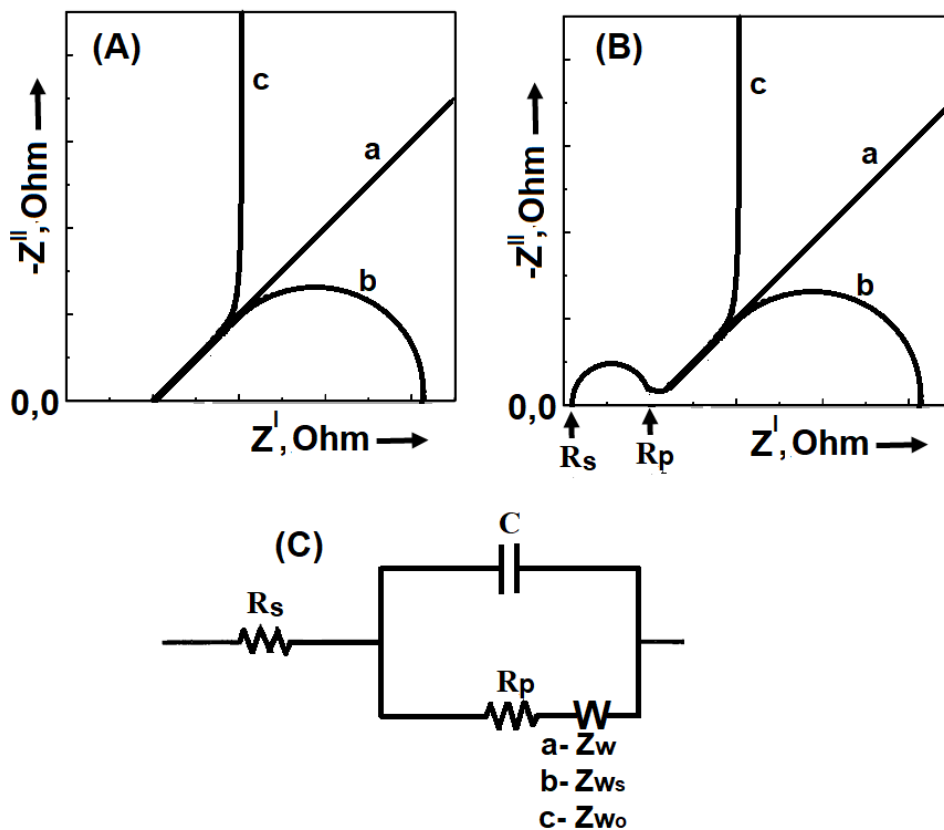


Figura 20: Tipici diagrammi di nyquist in presenza di elementi di warburg. a- warburg finito, b- warburg porous bounded, c- warburg bounded [43]

Infine, dall'analisi dei risultati EIS è possibile ottenere importanti informazioni, non solo sulla tipologia di processo corrosivo, ma anche sulla struttura del rivestimento. In particolare, il numero di massimi (o costanti di tempo) nel diagramma di Bode (angolo di fase – frequenza) indica il numero di layer di cui è composto il rivestimento. Il comportamento generale dei diagrammi suggerisce invece di quali elementi sia composto il circuito e, di conseguenza, il tipo di comportamento a corrosione che presenta. Inoltre, analizzando i diagrammi

di Nyquist e Bode (modulo - frequenza), si può dedurre la resistenza alla polarizzazione totale del rivestimento, misura della resistenza alla corrosione. Nel diagramma di Nyquist, la resistenza alla polarizzazione totale è rappresentata dall'intersezione della semicirconferenza con l'asse x, mentre nel diagramma di bode dall'intersezione della curva sull'asse y.

Dal fitting dei diagrammi la resistenza alla polarizzazione totale è ottenuta come somma delle singole resistenze dei layer.

Il fitting dei dati è stato svolto utilizzando il software Gamry Echem Analyst, in dotazione con il potenziostato utilizzato.

Prove EIS dopo immersione

Sebbene le prove di spettroscopia a impedenza forniscano importanti informazioni sulle proprietà elettrochimiche dei rivestimenti, queste sono limitate a un solo istante di tempo. Per una valutazione più accurata del comportamento a corrosione del rivestimento, sono necessari test dipendenti dal tempo, in cui il campione viene esposto a un ambiente corrosivo e le sue proprietà elettrochimiche valutate a intervalli regolari tramite spettroscopia a impedenza.

Ad esempio, Lord e colleghi.[9] descrivono le fasi del processo di corrosione nel tempo. Lo studio riporta come il rivestimento di allumina prodotto tramite PEO sia completamente efficace nella riduzione del fenomeno corrosivo solamente nei primi stadi di immersione, quando la penetrazione dell'elettrolita è inibita dallo strato di ossidi. Dopo 10-24 ore di immersione, l'elettrolita riesce a penetrare attraverso pori e cricche e corrodere il substrato, e infine, dopo 24 ore il processo di corrosione diviene controllato dalla velocità di diffusione dei prodotti di corrosione all'interno delle porosità.

Di conseguenza questi test di immersione possono essere utili per confrontare la resistenza alla corrosione di diversi rivestimenti, tenendo conto dei fenomeni degradativi sviluppatasi nel tempo. In questo caso specifico, i campioni sono stati immersi in una soluzione salina contenente 0,1 M di Na_2SO_4 e 0,05 M di NaCl per 24, 48 e 168 ore.

Per ultimo, è necessario chiarire come questi test di immersione rappresentino solamente simulazioni accelerate e non possano fornire informazioni precise sull'applicazione del rivestimento in un ambiente specifico.

Capitolo 3

Risultati sperimentali

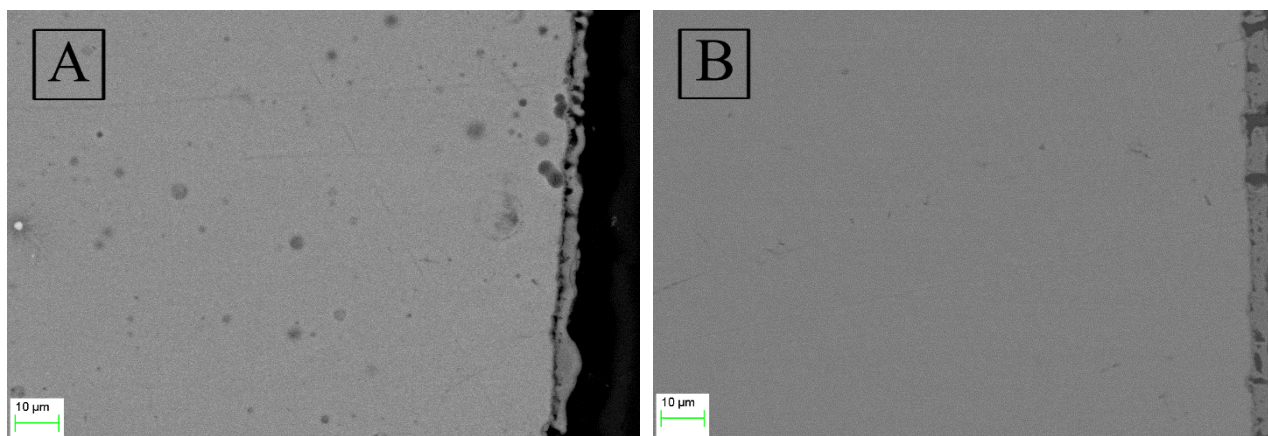
In questo capitolo saranno presentati i risultati degli esperimenti condotti sui diversi campioni sottoposti a trattamento PEO in presenza o meno di additivi. Prima saranno esposti i risultati relativi alla microstruttura, suddivisi per tipo di elettrolita, poi saranno comparati i risultati relativi ai test elettrochimici di corrosione.

3.1 Analisi SEM e EDS

Rivestimento Base

In figura 21 è possibile osservare la struttura dei rivestimenti ottenuti in assenza di additivi. In entrambe le condizioni, lo strato di ossidi è sottile, con uno spessore di circa 6 μm per il campione preparato in condizioni A (Figura 21 A) e circa 8 μm per il campione ottenuto con le condizioni B (Figura 21 B). Entrambi i rivestimenti sono visibilmente porosi, con macro-porosità che li attraversano frequentemente, indicando la presenza di strutture pancake. Inoltre, entrambi i rivestimenti presentano micro-difetti all'interfaccia tra il substrato ed il layer di ossidi, riducendone l'adesione. Dall'analisi delle superfici (figura 21 C, D) possiamo confermare la presenza dei difetti tipici dei rivestimenti tipo PEO su leghe di alluminio, notando infatti numerose porosità e strutture pancake. La microstruttura suggerisce la formazione in entrambi i campioni di scariche di elevata intensità, responsabili della formazione di porosità la cui dimensione accresce all'aumentare del tempo di processo. Il rivestimento B risulta infatti leggermente più compatto, ma presenta porosità più grandi e segni evidenti di cricche e canali di scarica sulla superficie. La diversa microstruttura osservata è completamente in linea con le previsioni teoriche, da cui ci si aspetta che diminuendo la frequenza e aumentando il tempo di processo aumentino le dimensioni delle porosità a seguito di scariche di maggiore potenza.

Dall'analisi EDS, tabella 10 e 11, è possibile risalire alla composizione dei rivestimenti, che risulta quasi indipendente dalle condizioni di processo. I campioni sono composti principalmente da O, Na, Al, Si in accordo con la composizione del substrato e dell'elettrolita. In particolare, la presenza maggioritaria dell'ossigeno è da qui in poi da associarsi alla formazione dello strato di ossidi, composto in concentrazione sostanzialmente paritaria da alluminio proveniente dal substrato e dal silicio abbondante in soluzione.



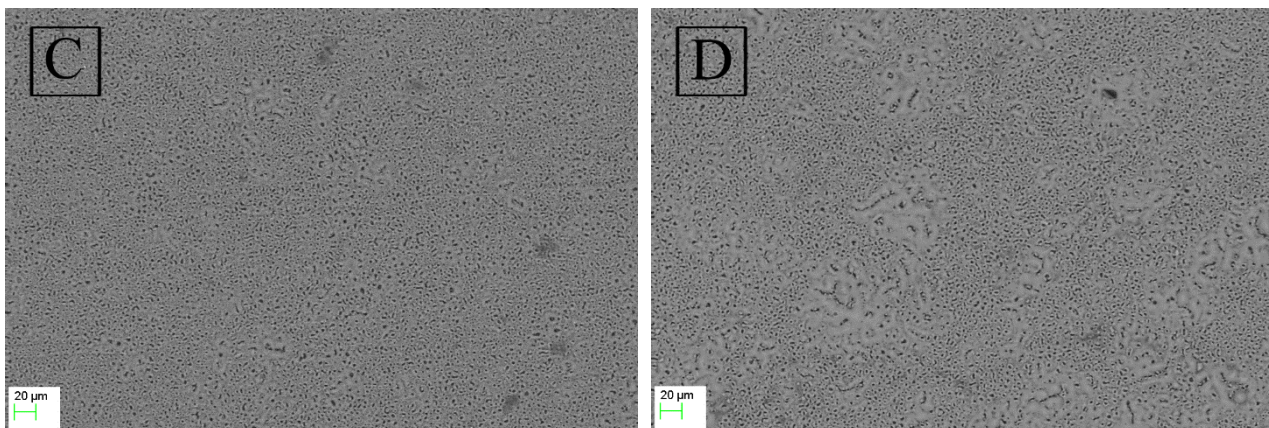


Figura 21: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione BASE – A, B) sezione BASE - B, C) superficie BASE – A, D) superficie BASE – B.

BASE - A			BASE - B	
Superficie			Superficie	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	47.98	61.23	48.42	61.69
Na K	0.58	0.51	0.59	0.53
Al K	28.75	21.76	26.25	19.83
Si K	22.70	16.50	24.73	17.95

Tabella 10: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto in assenza di additivi

BASE - A			BASE - B	
Sezione			Sezione	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	47.28	40.63	50.70	63.94
Na K	0.49	0.44	0.57	0.5
Al K	26.29	19.99	18.82	14.07
Si K	25.94	18.94	29.92	21.49

Tabella 11: composizione da spettri EDS della sezione del rivestimento prodotto in assenza di additivi

Rivestimento con Na_2MoO_4

In figura 22 sono presentati a confronto i rivestimenti ottenuti aggiungendo all'elettrolita 2,5 g/L di Na_2MoO_4 . Dal confronto risulta come entrambi i rivestimenti non siano molto dissimili dal rivestimento base, dimostrandosi sottili e porosi. Lo spessore del campione prodotto con i set up A è di circa 6µm (Figura 22 A), mentre quello prodotto in condizioni B è pari a circa 4µm (Figura 22 B). Osservando le due sezioni è possibile notare come il rivestimento prodotto con parametri A sia leggermente più spesso e compatto, ma con una quantità maggiore di micro-difetti presso l'interfaccia. Entrambi i rivestimenti presentano comunque numerose porosità all'interfaccia, porosità aperte ed evidenze di strutture pancake.

Queste osservazioni sono in linea con quanto riportato da Nagumothu et al. [40], i quali sostengono come gli ioni MoO_4^{4-} possano compromettere l'adesione del rivestimento causando l'occlusione dei canali di scarica e impedendo l'uscita dei gas sviluppati durante il processo.

Esaminando la superficie (Figura 22 C e D), entrambi i campioni mostrano un elevato grado di microporosità, cricche e pancake, indice che, similmente ai campioni base, le scariche sono rimaste energetiche per tutta la durata del processo.

Dall'osservazione degli spettri EDS (Tabella 12 e 13) è si può infine notare come i due campioni dispongano di un rivestimento dalla composizione simile ma non uguale. Il campione prodotto nelle condizioni A contiene superficialmente leggermente più molibdeno della controparte, ma meno in sezione. Il risultato testimonia come incorporazione del molibdeno sia avvenuta con successo in entrambi i casi.

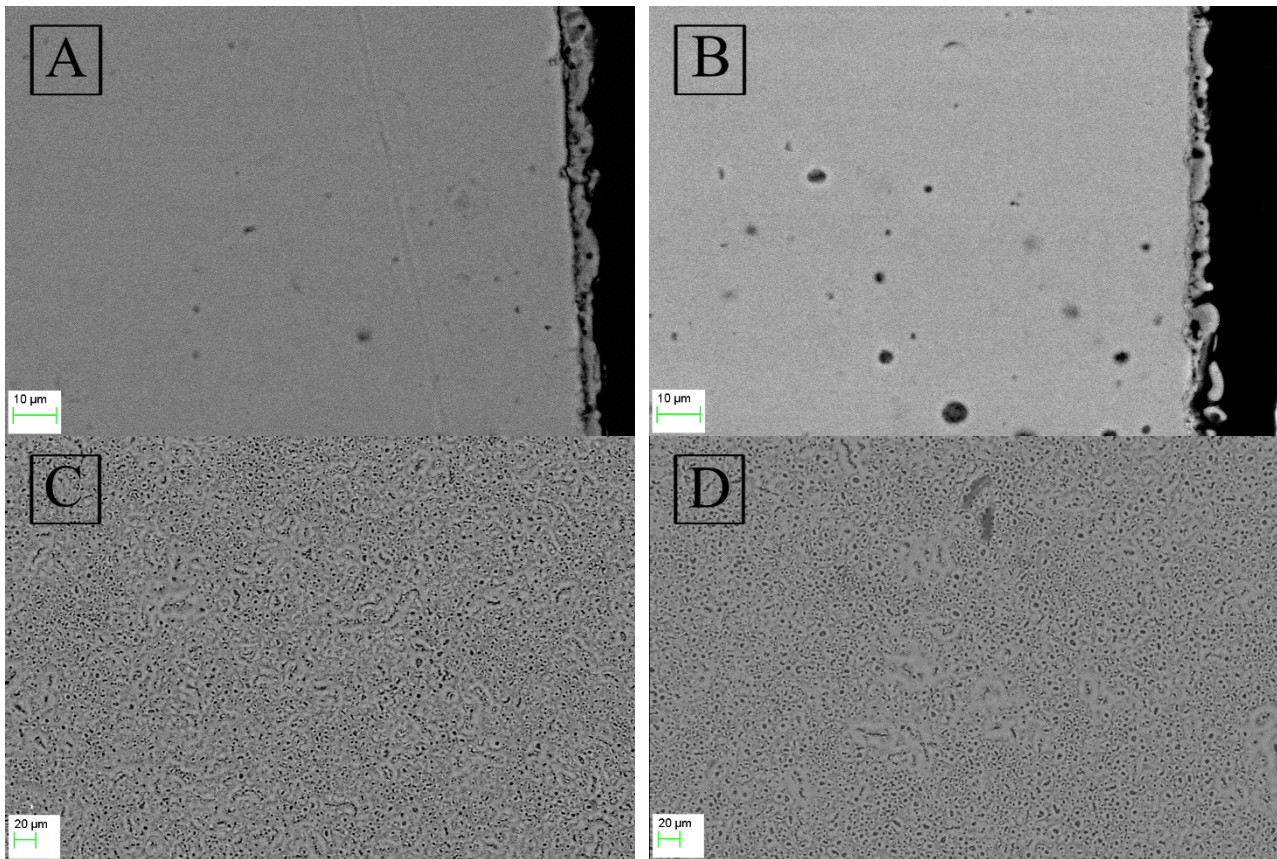


Figura 22: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione NaMo – A, B) sezione NaMo – B, C) superficie NaMo – A, D) superficie NaMo – B.

NaMo - A			NaMo - B	
Superficie			Superficie	
Element	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	49.01	63.17	49.33	63.14
Na K	0.89	0.79	0.41	0.63
Al K	19.58	14.96	21.12	16.03
Si K	27.95	20.52	27.63	20.14
Mo K	2.58	0.55	1.52	0.32

Tabella 12: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di Na_2MoO_4

NaMo - A			NaMo - B	
Sezione			Sezione	
Element	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	52.34	66.05	50.72	64.84
Na K	0.16	0.14	0.40	0.35
Al K	16.34	12.23	25.02	18.96
Si K	29.57	21.25	20.90	15.22
Mo K	1.59	0.34	2.96	0.63

Tabella 13: composizione da spettri EDS della sezione del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di Na_2MoO_4

Rivestimento con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

I campioni prodotti aggiungendo 2,5 g/L di $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ all'elettrolita sono caratterizzati da un rivestimento sottile, ma più aderente e compatto rispetto ai casi precedenti. Gli spessori dei rivestimenti sono di $\sim 8\mu\text{m}$, per il campione prodotto nelle condizioni A (Figura 23 A), e $\sim 5\mu\text{m}$ per la controparte B (Figura 23 B). Il rivestimento A risulta molto più compatto e con minori porosità aperte rispetto al campione B, che si dimostra invece più poroso ma leggermente più uniforme nello spessore. Nel rivestimento B, infatti, sono presenti diverse porosità aperte e macroporosità, mentre nella sezione del rivestimento A sono visibili alcune cricche e porosità all'interfaccia. Dall'osservazione delle superfici (Figura 23 C e D) si può notare come il rivestimento A sia più disomogeneo, disponendo sia di alcune zone con grosse porosità, sia di zone che ne sono esenti. Le porosità allineate, visibili in entrambi i campioni, sono invece da attribuirsi a luoghi di scarica preferenziali, a cui comporta una maggiore produzione di gas. Nel campione di tipo B le porosità sono più uniformemente distribuite, ma non di dimensioni inferiori. In entrambi i campioni sono visibili le strutture pancake.

Dagli spettri EDS (Tabella 14 e 15) è possibile notare come anche in questo caso la composizione del rivestimento dei due campioni sia molto simile e in entrambi sia avvenuta efficacemente l'incorporazione del molibdeno. L'unica differenza apprezzabile è il campione B che presenta leggermente più molibdeno e meno sodio sia in superficie che in sezione.

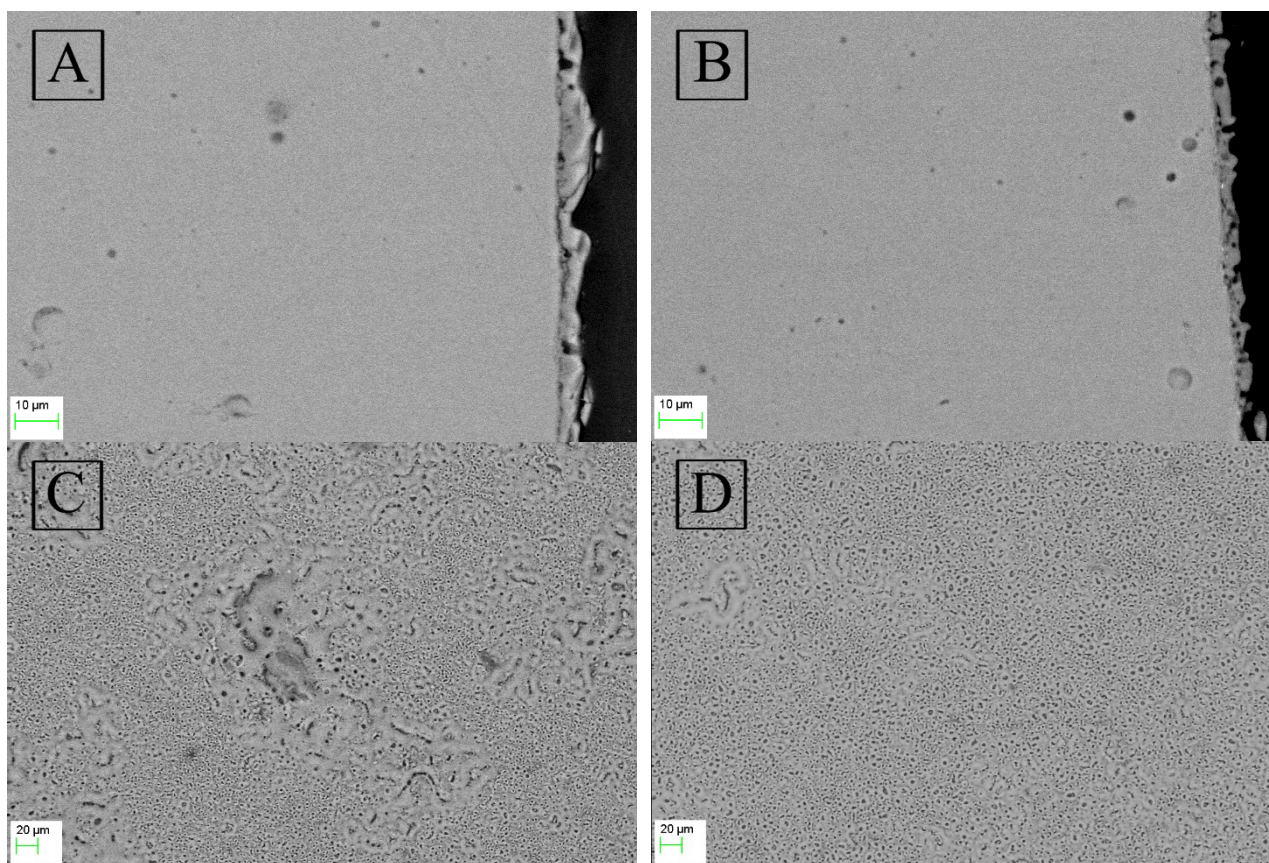


Figura 23: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione $\text{NH}_4\text{Mo} - \text{A}$, B) sezione $\text{NH}_4\text{Mo} - \text{B}$, C) superficie $\text{NH}_4\text{Mo} - \text{A}$, D) superficie $\text{NH}_4\text{Mo} - \text{B}$.

NH4Mo - A			NH4Mo - B		
Superficie			Superficie		
Element	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	
O K	48.47	62.36	49.23	63.23	
Na K	0.98	0.88	0.44	0.40	
Al K	17.35	13.29	21.22	16.16	
Si K	31.65	23.19	27.03	19.78	
Mo K	1.55	0.33	2.08	0.44	

Tabella 14: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

NH4Mo - A			NH4Mo - B		
Sezione			Sezione		
Element	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	
O K	49.36	63.49	44.47	58.71	
Na K	0.09	0.08	-	-	
Al K	17.18	13.10	28.19	22.06	
Si K	31.21	22.87	24.87	18.69	
Mo K	2.16	0.46	2.47	0.54	

Tabella 15: composizione da spettri EDS della sezione del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Rivestimento con KMnO_4

I risultati relativi ai campioni prodotti tramite l'aggiunta di 1 g/L di KMnO_4 sono presentati in figura 24. Confrontando le micrografie, è possibile notare come i rivestimenti si presentino più spessi e compatti rispetto i casi precedenti. Il campione prodotto nelle condizioni A dispone di un rivestimento di spessore relativamente uniforme e pari a $\sim 7\mu\text{m}$. Il rivestimento appare compatto e aderente, con un minore grado di microporosità all'interfaccia. Il campione prodotto in condizioni B presenta invece un rivestimento di spessore pari a $\sim 9\mu\text{m}$, probabilmente maggiore a causa del maggior tempo di processo. Tuttavia, questo rivestimento presenta porosità più grandi e numerose, sia in superficie che all'interfaccia.

Osservando le superfici è possibile notare come entrambe siano disomogenee, presentando zone apparentemente prive di porosità, affiancate ad altre più porose. In entrambi i rivestimenti sono visibili i difetti tipici del processo PEO con porosità allineate e strutture pancake. Nel rivestimento prodotto in condizioni B sono inoltre presenti alcune cricche a sottolineare come l'aumento dello spessore del rivestimento possa causare la formazione di stress responsabili di fratture.

Di conseguenza, anche questi campioni sembrano confermare le anticipazioni teoretiche. All'aumentare del tempo di trattamento consegue un maggiore spessore del rivestimento, ma anche scariche più energiche che ne danneggiano la compattezza.

Dall'analisi degli spettri EDS (tabella 16, 17) è infine possibile osservare come in entrambi i campioni l'incorporazione del permanganato sia avvenuta non solo con successo, ma anche in concentrazione relativamente alta, considerando la bassa concentrazione iniziale.

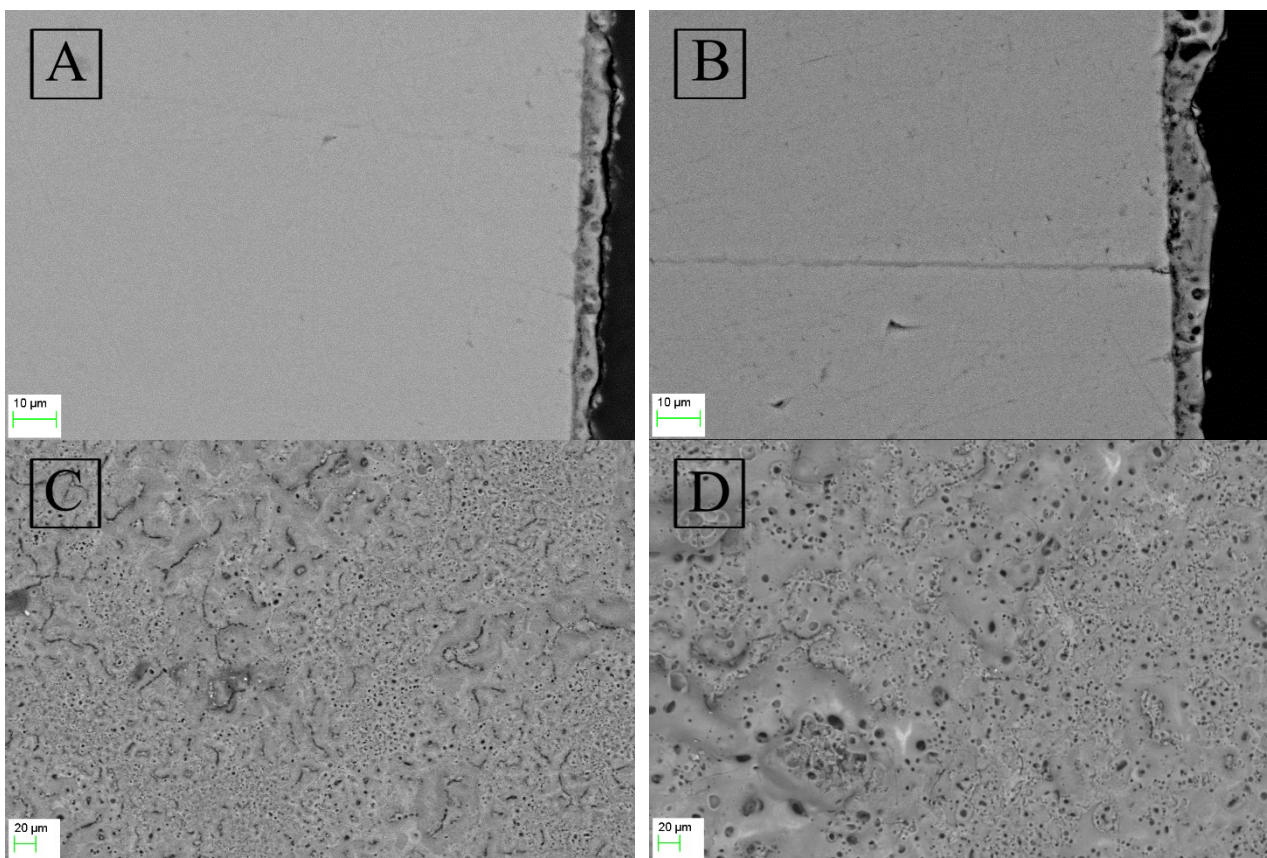


Figura 24: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione Mn – A, B) sezione Mn - B, C) superficie Mn – A, D) superficie Mn – B.

Element	Mn - A		Mn - B	
	Superficie		Superficie	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	47.34	61.97	48.34	62.68
Na K	3.21	2.93	4.67	4.21
Al K	11.84	9.19	8.45	6.48
Si K	31.54	23.52	32.97	24.36
K K	0.55	0.29	1.05	0.56
Mn K	5.52	2.11	4.54	0.56

Tabella 16: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di KMnO_4

Element	Mn - A		Mn - B	
	Sezione		Sezione	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	46.14	60.12	46.77	61.41
Na K	1.07	0.97	2.25	2.05
Al K	19.52	15.08	14.95	11.64
Si K	30.88	22.92	30.41	22.74
K K	-	-	-	-
Mn K	2.39	0.91	5.63	2.15

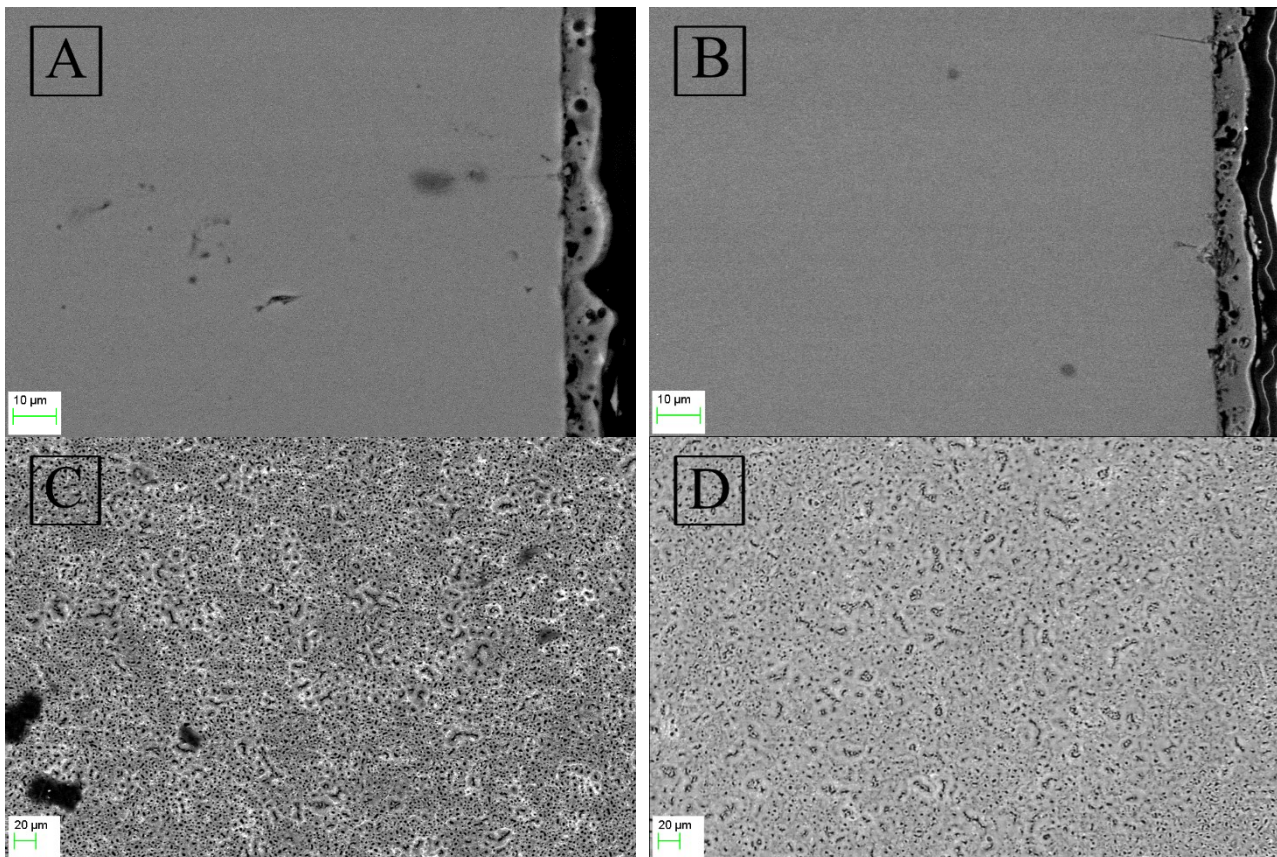
Tabella 17: composizione da spettri EDS della sezione del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di KMnO_4

Rivestimento con CeO₂

I rivestimenti ottenuti tramite l'aggiunta di 2,5 g/L di nanoparticelle CeO₂ si presentano relativamente spessi e compatti. Sia il rivestimento prodotto con i parametri A (Figura 25 A) sia quello prodotto con i parametri B (Figura 25 B) dispongono di uno spessore medio di ~10µm, attraversati da alcune porosità principalmente situate presso l'interfaccia e raramente esposte. In entrambi i campioni, l'aderenza non è perfetta, ma comunque migliore rispetto a quella dei campioni prodotti in assenza di CeO₂.

Osservando le micrografie delle superfici è possibile notare come i rivestimenti siano superficialmente diversi, ma in entrambi sono presenti i tipici difetti del PEO come porosità, anche allineate, e strutture pancake. Il rivestimento B (Figura 25 D) si presenta al confronto superficialmente più omogeneo e meno poroso, per quanto queste porosità abbiano comunque dimensioni simili a quelle mostrate nella controparte.

Un'importante differenza presentata dai rivestimenti è riscontrabile osservando gli spettri EDS (Tabella 18 e 19), che mostrano come il rivestimento ottenuto in condizioni A abbia assorbito una maggiore quantità di nanoparticelle di Ceria in superficie. Il risultato espresso dagli spettri è confermabile anche osservando le micrografie ingrandite in figura 25 D ed E, dove è possibile notare un numero maggiore di zone bianche, che a seguito di analisi EDS puntuale sono state confermate essere particelle di Ceria. (Tabella 20) Dall'analisi delle sezioni si può invece notare che il rivestimento A dispone di una quantità inferiore di ceria rispetto alla controparte.



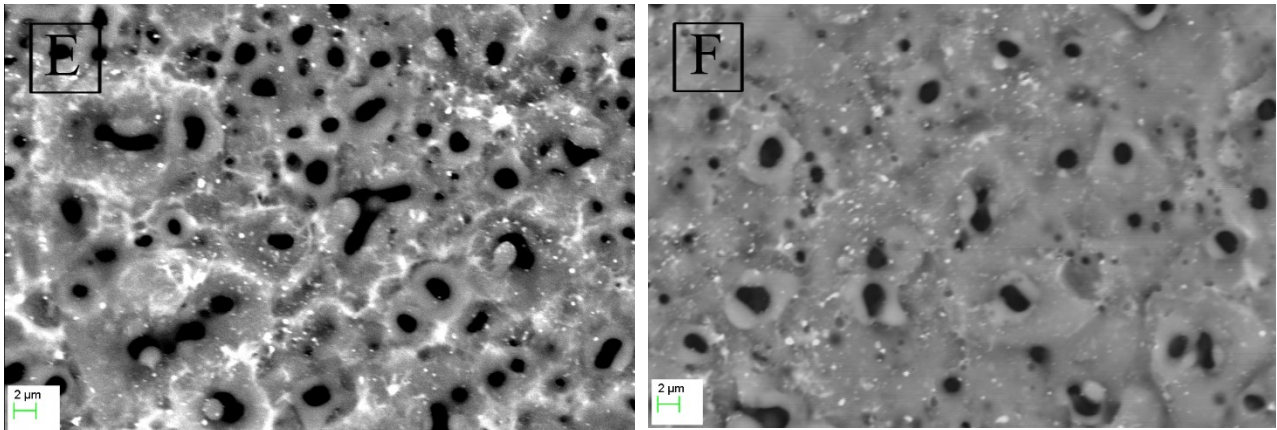


Figura 25: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione CeO₂ - A, B) sezione CeO₂ - B, C) superficie CeO₂ - A, D) superficie CeO₂ - B.

Element	CeO ₂ - A Superficie		CeO ₂ - B Superficie	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	47.30	63.03	49.01	63.21
Na K	0.46	0.42	0.61	0.55
Al K	24.91	19.68	19.09	15.22
Si K	20.94	15.90	28.14	20.68
Ce K	6.40	0.97	2.34	0.34

Tabella 18: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di CeO₂

Element	CeO ₂ - A Sezione		CeO ₂ - B Sezione	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	49.54	63.32	49.33	63.86
Na K	0.25	0.22	0.99	0.89
Al K	17.48	13.25	16.63	12.77
Si K	31.66	23.05	29.84	22.01
Ce K	1.06	0.15	3.20	0.47

Tabella 19: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di CeO₂

Element	CeO ₂ - A Puntuale in superficie	
	Weight %	Atomic %
O K	32.84	59.08
Na K	1.33	1.67
Al K	12.77	13.62
Si K	17.99	18.44
Ce K	35.07	7.20

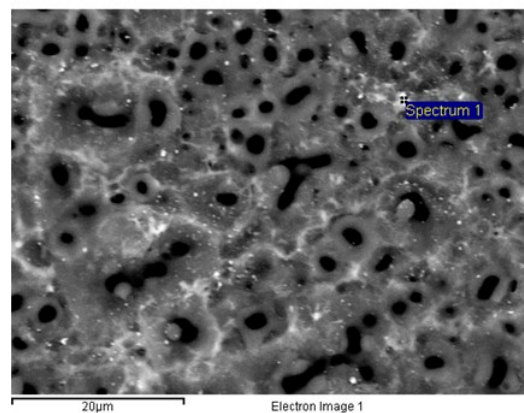


Tabella 20: composizione da spettri EDS di una zona bianca presso la superficie al rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di CeO₂

Figura 26: Posizione relativa all'analisi puntuale

Rivestimento con TiO₂

I rivestimenti prodotti tramite l'aggiunta di 3 g/L di nanoparticelle di TiO₂ sono tra loro molto differenti. Il rivestimento ottenuto nelle condizioni A (figura 27A, C) si dimostra particolarmente compatto, molto aderente e relativamente spesso (~10µm). Questo rivestimento vede la quasi totale assenza di porosità in sezione, soprattutto all'interfaccia, lasciando però visibili alcuni canali di scarica. Anche in superficie (figura 27 E) è possibile osservare le ottime qualità del rivestimento, notando porosità dalle dimensioni particolarmente ridotte affiancate dalle usuali porosità allineate.

Il rivestimento A sembra infatti giovare enormemente dall'aggiunta delle nanoparticelle di titanio che, in accordo con quanto riportato da Bahramian et al. [24], non solo consentono di saturare le porosità venendone attratti all'interno per elettroforesi, ma agendo come surfactanti anodici modificano la morfologia delle bolle di gas associate alle reazioni anodiche e diminuiscono le porosità.

Dalle analisi EDS (tabella 21 e 22) è infatti possibile osservare come l'incorporazione dell'additivo sia avvenuta con successo, e nel campione TiO₂- A, la quantità di TiO₂ sia superiore in sezione a conferma dell'efficacia dell'additivo nell'occludere le porosità e modulare l'intensità delle scariche in modo da favorire la densificazione

Al contrario, il rivestimento TiO₂ – B si dimostra un completo fallimento. Dopo 20 minuti di trattamento i campioni sono caratterizzati dalla totale assenza di rivestimento e da una superficie annerita e rugosa (figura 28), mentre al termine del processo sono state ritrovate scaglie di ossidi e polveri all'interno della soluzione elettrolitica. Inoltre, è stato possibile osservare come durante tutto il tempo di processo non vi sia mai stata una stabilizzazione della corrente, né tantomeno delle scariche, che sono rimaste eccessivamente potenti ed energetiche. È quindi chiaro come le condizioni B non siano compatibili con la concentrazione di additivo selezionata e che siano deleterie al punto da provocare fenomeni plasmatici talmente distruttivi da danneggiare il rivestimento.

Per meglio indagare il ruolo dell'additivo su tale fenomeno è stata quindi prodotta una serie alternativa di campioni, denominata TiO₂ – B*, ottenuta trattando il substrato a 200 Hz ma per solamente 2 minuti.

Osservando la sezione del rivestimento (figura 26 B, D) prodotto con i parametri B* è possibile notare come questo appaia certamente molto spesso (~75µm) ma completamente distaccato dal substrato e macro-poroso. In figura si vedono chiaramente la resina penetrata all'interfaccia, porosità dalle dimensioni superiori ai 10µm e alcune cricche importanti. Dall'osservazione della superficie è poi possibile trarre le stesse conclusioni, evidenziando come questa sia caratterizzata da porosità di dimensioni superiori a 20µm e attraversata da fratture più o meno aperte.

È quindi chiaro come fin dalle prime fasi del trattamento il rivestimento B sia sottoposto a un processo ossidativo estremamente spinto e tale da promuoverne una crescita estremamente rapida, disuniforme e in uno stato talmente tensionato da portare rapidamente ai primi distacchi. Una possibile spiegazione del fenomeno potrebbe essere dovuta al ruolo delle particelle di TiO₂, che riducendo la conducibilità della soluzione, ritardano il raggiungimento del breakdown potential e determinano nel caso B e B* scariche inizialmente molto potenti. Inoltre, il ruolo delle nanoparticelle come surfactante anodico potrebbe aver interferito con il processo favorendo la crescita eccessivamente rapida del rivestimento. A questo punto le scariche cominciano a concentrarsi anche all'interno delle porosità e a contatto con il layer più interno (scariche di tipo D ed E) aumentando lo stress e causando i primi distacchi. Una volta danneggiato il rivestimento le scariche divengono quindi estremamente disuniformi e di potenza variabile, contribuendo ad ulteriori danneggiamenti. Nonostante questo problema, si è scelto di mantenere invariata la concentrazione di additivo, in quanto permette di ottimizzare le proprietà del



Figura 28: Campione TiO₂ – B

rivestimento A, cosa che sarebbe non altrimenti possibile riducendola. Inoltre, a scopo comparativo il campione B* continuerà ad essere analizzato in vece di TiO₂ – B.

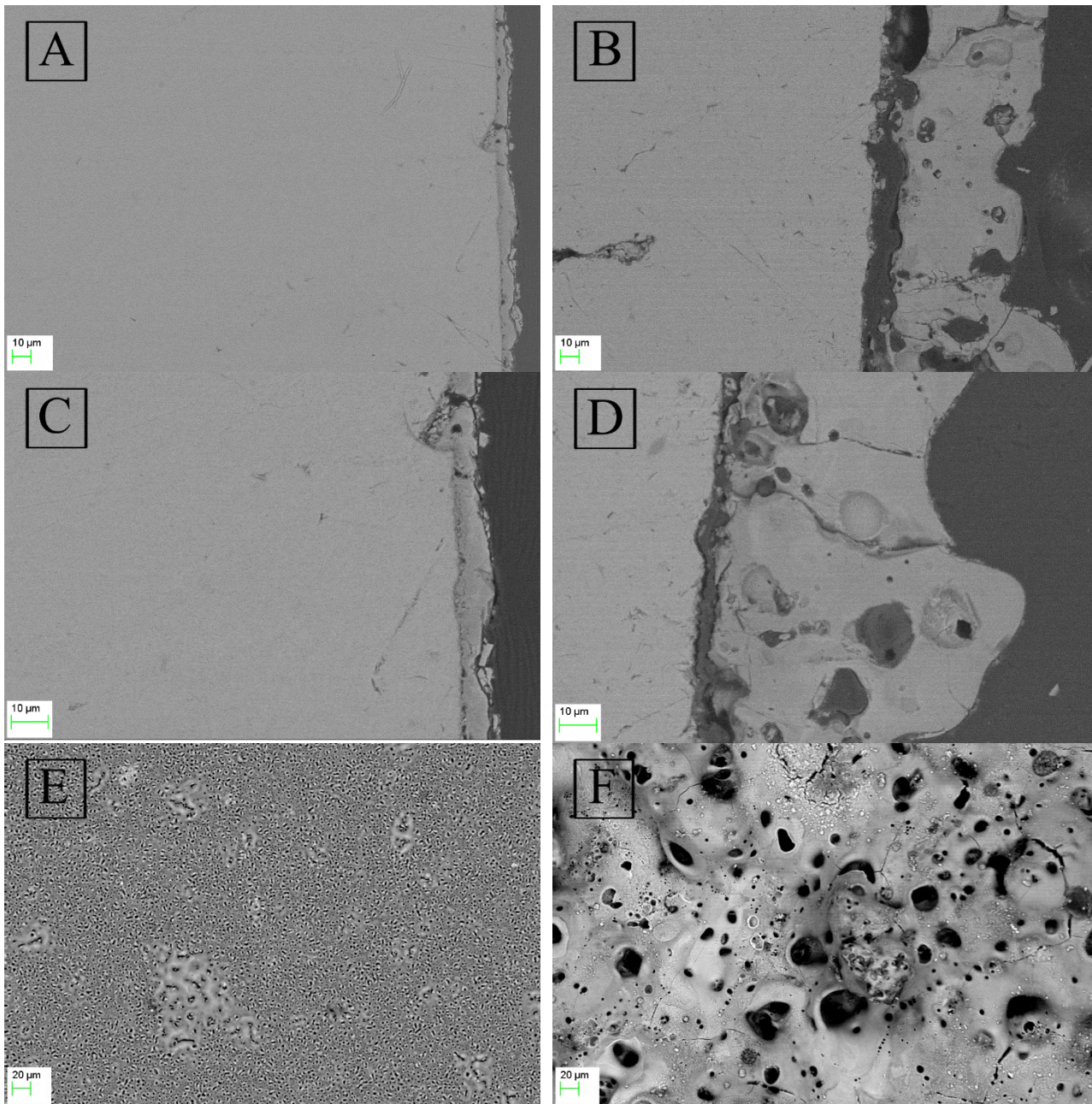


Figura 27: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione TiO₂ – A, B) sezione TiO₂ – B*, C) superficie TiO₂ – A, D) superficie TiO₂ – B*.

Element	TiO ₂ - A		TiO ₂ – B*	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	48.14	62.44	48.45	64.03
Na K	0.59	0.53	5.91	5.44
Al K	26.48	20.40	6.91	5.41
Si K	19.23	14.22	25.77	19.40
TiO ₂ K	5.56	2.41	12.97	5.73

Tabella 21: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di TiO₂

Element	TiO ₂ – A		TiO ₂ – B*	
	Sezione		Sezione	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	46.02	61.26	49.39	64.74
Na K	2.19	2.03	6.58	6.00
Al K	12.27	9.96	3.42	2.66
Si K	30.12	22.84	28.56	21.33
TiO ₂ K	9.39	4.18	12.04	5.27

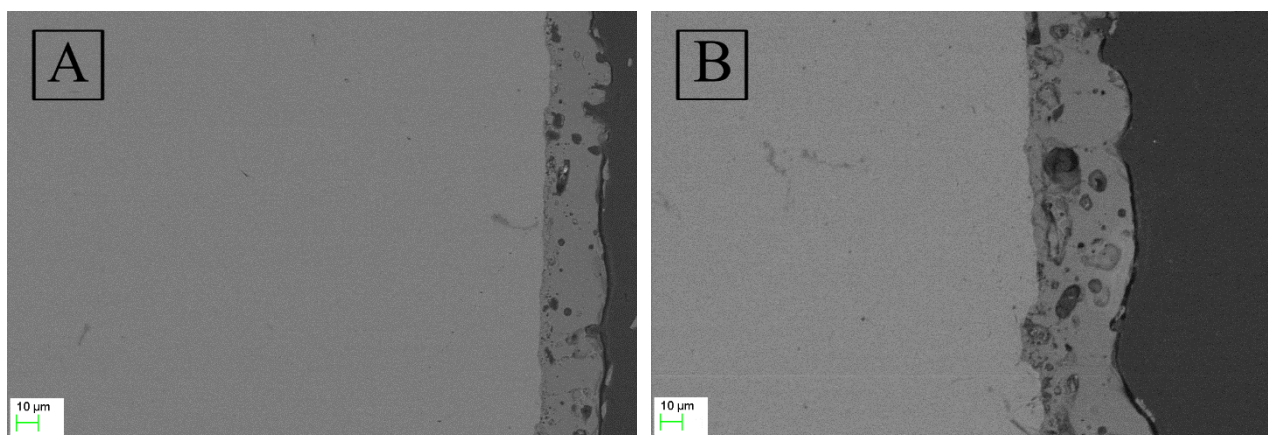
Tabella 22: composizione da spettri EDS della sezione del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di TiO₂

Rivestimento con Grafene

I risultati della produzione di rivestimenti utilizzando 4 g/l di nanosheet di grafene sono presentati nella Figura 29. I rivestimenti sono spessi e aderenti. In particolare, il rivestimento prodotto nelle condizioni A è particolarmente denso, spesso (~30 μm) e con un ridotto tasso di porosità. Presso l'interfaccia le porosità sono, a parte alcuni casi, ridotte in dimensioni a garantire al rivestimento un'ottima aderenza. Il rivestimento B risulta anch'esso spesso (~45 μm) e relativamente compatto, ma meno denso e uniforme. Sono infatti presenti numerose porosità, dalle dimensioni anche piuttosto elevate (alcune superiori ai 10 μm), ma che non danneggiano particolarmente l'adesione essendo localizzate in maggior parte al centro del rivestimento e non all'interfaccia.

L'aspetto superficiale del rivestimento A è uniforme, con un basso numero di porosità di medie e piccole dimensioni e senza alcuna struttura a pancake o porosità allineate. Allo stesso modo anche il rivestimento B si dimostra superficialmente privo di porosità allineate e strutture pancakes, anche se le porosità si dimostrano essere molto più grandi e numerose. Anche in questi campioni sembra dimostrata l'ipotesi per cui aumentando il tempo di processo aumentino sia lo spessore del rivestimento che le dimensioni delle porosità.

Dall'analisi degli spettri EDS (Tabelle 23, 24, 25), si può notare che il rivestimento A ha incorporato il grafene sia in superficie che in sezione, con una maggiore concentrazione di carbonio presso le porosità dove viene sigillato per densificare il rivestimento. Allo stesso modo il rivestimento B conferma la presenza del grafene al suo interno, ma solo in sezione e con una maggiore concentrazione presso le porosità.



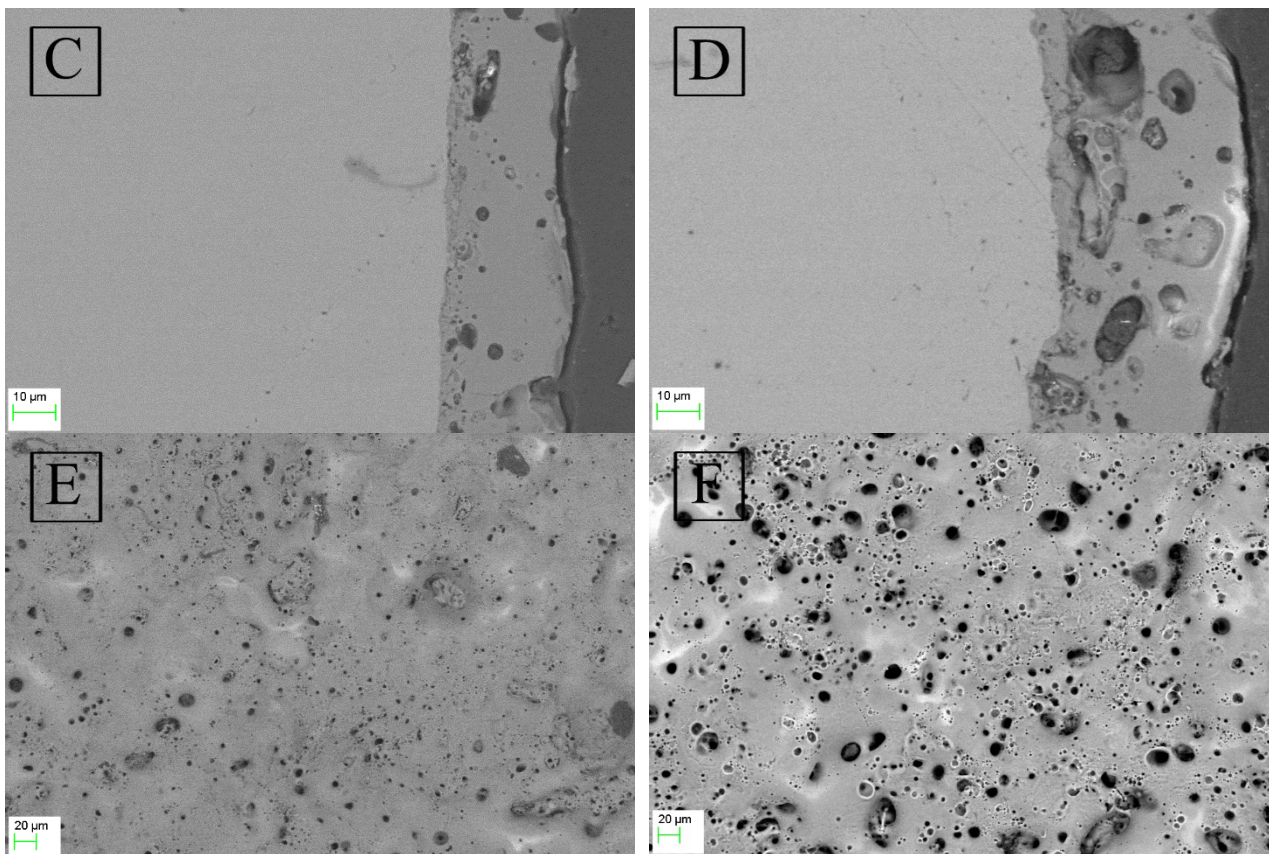


Figura 29: Immagini al SEM dei campioni: A) sezione G – A, B) sezione G - B, C) superficie G – A, D) superficie G – B.

	BASE - A		BASE - B	
	Superficie		Superficie	
Element	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	52.43	64.41	51.90	65.05
Na K	2.23	1.91	2.14	1.87
Al K	8.96	6.54	9.42	7.01
Si K	34.62	24.26	36.52	26.07
C K	1.75	2.87	-	-

Tabella 23: composizione da spettri EDS della superficie del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di nanosheet di grafene

	G – A		G - B	
	Sezione		Sezione	
Element	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O K	46.83	55.51	47.74	54.55
Na K	1.45	1.20	1.04	0.82
Al K	9.16	6.44	6.86	4.65
Si K	33.58	22.68	31.62	20.58
C K	8.97	14.17	12.74	19.39

Tabella 24: composizione da spettri EDS della sezione del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di nanosheet di grafene

G - B		
Puntuale		
Element	Weight %	Atomic %
O K	3.90	2.96
Si K	-	-
C K	96.10	97.04

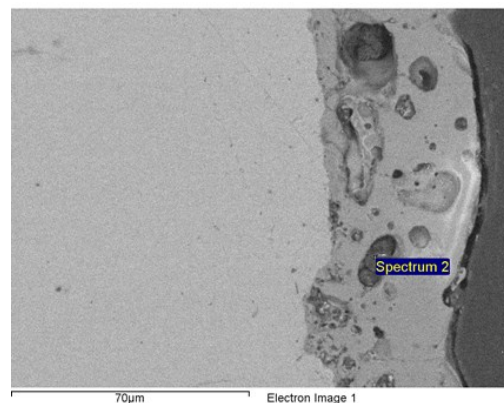


Tabella 25: composizione da spettri EDS delli alcuni punti del rivestimento prodotto a seguito dell'aggiunta di nanosheet di grafene

Figura 30: Posizione puntuale analisi EDS

Considerazioni riassuntive:

In conclusione, è possibile commentare i risultati raccolti in tabella 26. I rivestimenti prodotti si mostrano molto diversi tra loro, variabilmente spessi, porosi, omogenei, compatti e aderenti, nonché marchiati da numerosi difetti microstrutturali.

Riassumendo, i rivestimenti serie A sono generalmente caratterizzati da un minor grado di porosità e da una maggiore compattezza rispettivamente ai campioni serie B, invece tipicamente più spessi. In particolare, i rivestimenti più compromessi per presenza di difetti e macroporosità sono i campioni Base, NaMo, NH₄Mo e TiO₂ – B*. Anche i campioni CeO₂ – B, KMn – B e G - B risultano caratterizzati da un notevole tasso di porosità seppur in modo dissimile ai provini sopra citati. Il campione CeO₂ – B mostra macroporosità soprattutto in sezione e in corrispondenza dell'interfaccia, mentre i campioni prodotti con permanganato di potassio e grafene risultano macroporosi in modo particolare in superficie.

Al contrario, i campioni TiO₂ – A e G – A si dimostrano particolarmente compatti, aderenti e poco porosi sia in superficie che in sezione.

Infine, quasi ogni campione, ad eccezione di quelli prodotti con nanosheet di grafene, mostrano distintamente la presenza di strutture pancake, che disperse in superficie, compromettono l'impermeabilità del rivestimento. Questo tipo di difetti evidenziano come il processo di ossidazione al plasma abbia comportato la formazione di scariche di tipo B che, fortemente energetiche, causano porosità aperte circondate da pozze di materiale fuso.

Campione	Spessore	Porosità	Compattezza	Uniformità	Aderenza	Altro
Base – A	~ 6 μm	Alta	Bassa	Bassa	Bassa	Pancakes, Macroporosità in sezione
Base – B	~ 8 μm	Alta	Media	Bassa	Media	Pancakes, Porosità allineate, Macroporosità in sezione
NaMo – A	~ 6 μm	Alta	Media	Media	Bassa	Pancakes
NaMo – B	~ 4 μm	Alta	Bassa	Bassa	Media	Pancakes
NH ₄ Mo – A	~ 8 μm	Media	Buona	Bassa	Buona	Pancakes, Macroporosità superficiali, porosità allineate
NH ₄ Mo – B	~ 5 μm	Alta	Bassa	Buona	Media	Pancakes, Porosità allineate
KMn – A	~ 7 μm	Bassa	Buona	Buona	Buona	Meno pancakes, porosità allineate
KMn – B	~ 9 μm	Alta	Media	Bassa	Media	Pancakes, Granulari Macroporosità superficiali
CeO ₂ – A	~ 10 μm	Media	Buona	Media	Buona	Più microporoso, più particelle di ceria incorporate
CeO ₂ – B	~ 10 μm	Media	Media	Buona	Bassa	Macroporosità all'interfaccia, solo microporosità in superficie
TiO ₂ – A	~ 10 μm	Scarsa	Alta	Alta	Alta	Pancakes, porosità allineate
TiO ₂ – B*	~ 75 μm	Alta	Media	Scarsa	Scarsa	Macroporosità in sezione e superficie, cricche e distacchi
G – A	~ 30 μm	Bassa	Alta	Alta	Alta	Meno microporosità in superficie, Macroporosità
G – B	~ 45 μm	Alta	Media	Bassa	Alta	Macroporosità in superficie e sezione

Tabella 26: Tabella riassuntiva delle osservazioni microstrutturali dei rivestimenti

3.2 Analisi XRD

Rivestimento Base

Il rivestimento dei campioni base (figura 31, 32) si dimostra, indipendentemente dalle condizioni di processo, composto da diverse fasi in accordo con quelle ritrovate in letteratura. In primo luogo, si possono individuare i picchi corrispondenti all'alluminio e al silicio metallici provenienti dal substrato, seguiti da quelli dell'allumina nelle due forme tipiche del rivestimento PEO: la fase metastabile γ e quella stabile α (corindone). Queste fasi sono state osservate in essenzialmente ogni studio condotto sulla microstruttura di una lega di alluminio sottoposta a trattamento PEO [1]. I nuclei cristallini di allumina γ si formano direttamente dall'ossido che, a partire da una temperatura inferiore a 1473°C , subiscono sotto-raffreddamento. La fase α , al contrario, deriva dalla trasformazione della fase γ qualora le microscariche garantiscano sufficiente energia [40].

In entrambi i campioni è possibile identificare i picchi distintivi della silice SiO_2 , principalmente in forma amorfa ma anche come quarzo e stishovite. La presenza della stishovite, un minerale da impatto, è raro, ma non nuovo nel settore di ricerca dell'ossidazione elettrolitica al plasma. Ad esempio, Mikhail et al. [36] hanno studiato la nascita e lo sviluppo della fase stishovite individuata all'interno di un rivestimento PEO svolto su una lega Al-Si in presenza di nanoparticelle di silice. I ricercatori riportano come, nelle condizioni estreme di alta pressione e temperatura tipiche del processo PEO, la silice possa cristallizzare in questa forma metastabile. Di conseguenza, considerando l'elevata concentrazione di metasilicato di sodio presente in soluzione, la presenza di stishovite è verosimile e giustificata.

Inoltre, tracce di SiO_2 amorfo nel rivestimento sono allo stesso modo riconducibili a Na_2SiO_3 25 g/l che, similmente a ogni altro additivo salino, può venire incorporato nel rivestimento. [37] Una minima parte della SiO_2 proviene infine dal silicio presente nel substrato. Una volta entrato in soluzione, il Na_2SiO_3 si dissocia e si muove verso l'anodo sotto l'effetto del campo elettrico, dove viene incorporato nel rivestimento come SiO_2 o può reagire con l'alluminio fuso per diventare alluminosilicato, cristallizzando come albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Infine, la presenza dell'albite e di SiO_2 come quarzo risulta coerente con altri studi, come quelli prodotti da Pezzato et. al [13,34], e si mantiene comunque in accordo con le quantità di silicio, alluminio e sodio rilevati dagli spettri EDS.

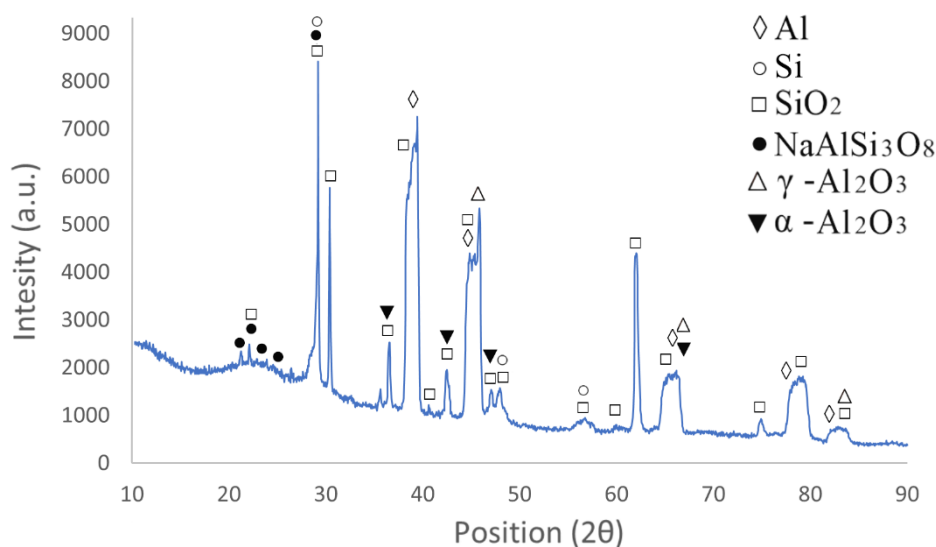


Figura 31: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento BASE - A

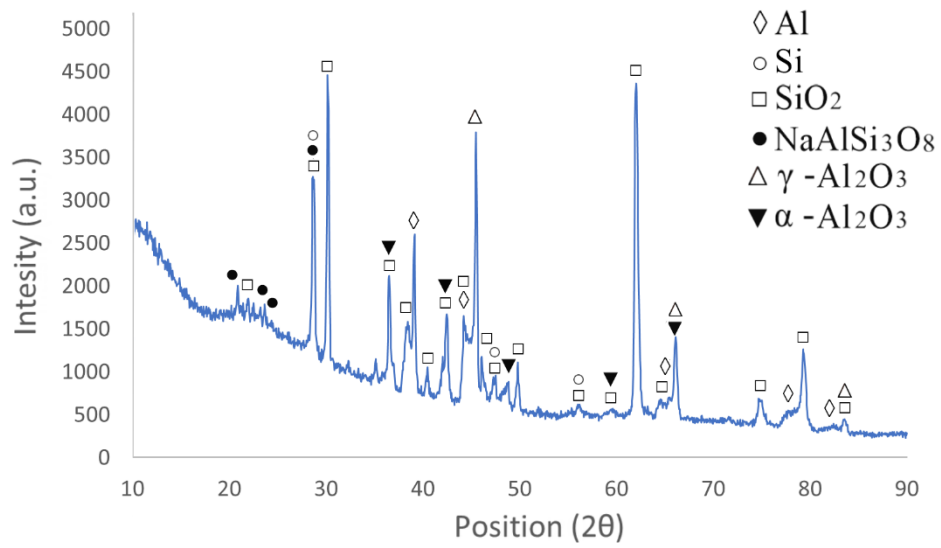


Figura 32: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento BASE – B

Rivestimento con Na_2MoO_4

I pattern compositivi dei rivestimenti formati con una concentrazione di 2,5 g/L di Na_2MoO_4 , indicati come NaMo-A e NaMo-B, sono illustrati rispettivamente in figura 33 e 34. I risultati ottenuti tramite XRD hanno confermato l'incorporazione nei rivestimenti di molibdeno cristallino nella forma di MoO_3 . La presenza di MoO_3 , come già discusso in precedenza, ha infatti origine durante il processo PEO, quando gli ioni MoO_4^{2-} penetrano nei canali di scarica per effetto del potente campo elettrico. Quindi, le elevate temperature e il basso punto di fusione di MoO_3 (795°C), garantiscono la riuscita sinterizzazione in modo inerte e l'incorporazione di questa fase termodinamicamente stabile. [37] Similmente al rivestimento base i pattern individuano inoltre la presenza di alluminio e silicio provenienti dal substrato e di allumina metastabile γ .

La mancanza della fase α potrebbe essere imputata alle temperature estremamente elevate delle scariche che, causando la parziale fusione del layer di ossido e il successivo rapido raffreddamento, favorirebbe una struttura prevalentemente metastabile e amorfa. [1] Tuttavia, è da notare che, anche se non è stata identificata, l' α -allumina potrebbe comunque essere presente, ma in concentrazioni che ne rendono difficile il riconoscimento. Infine, nel pattern sono presenti i picchi distintivi di silice e albite in accordo con quanto rinvenuto nel rivestimento base.

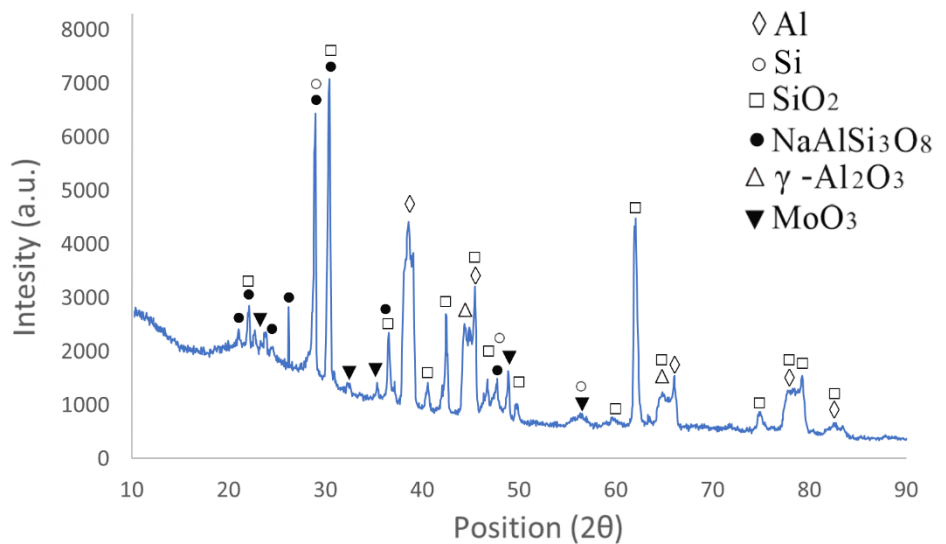


Figura 33: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento NaMo - A

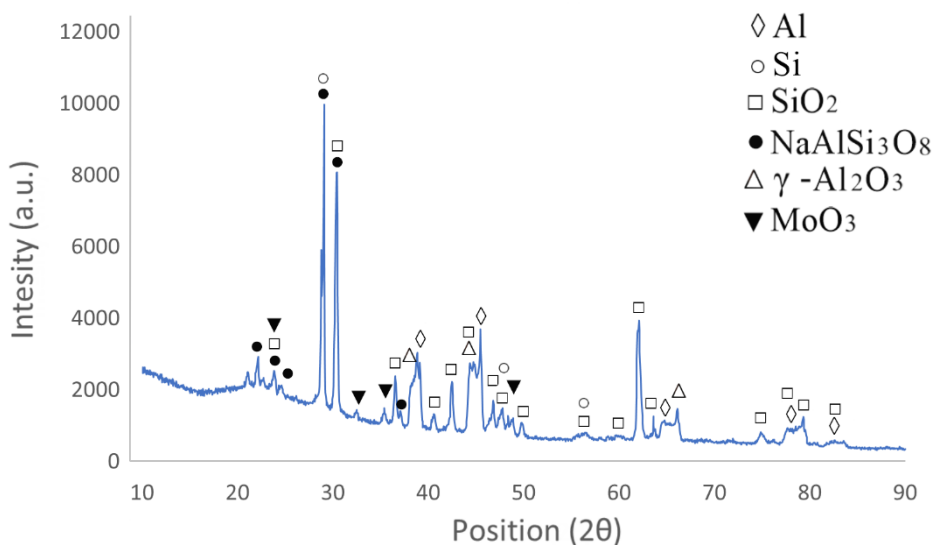


Figura 34: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento NaMo - B

Rivestimento con $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

In figura 35 e 36 sono presenti i pattern di diffrazione XRD relativi ai campioni prodotti aggiungendo 2,5 g/L di ammonio eptamolibdato tetraidrato. I risultati evidenziano la presenza delle principali fasi costituenti del rivestimento base, tra cui alluminio e silicio metallici, allumina α e γ , albite e silice. Infine, i pattern mostrano la presenza di MoO_3 , prodotto dalla riduzione dell'additivo quando sottoposto ad elevate temperature tipiche del processo PEO, e che conferma la presenza del molibdeno rilevato negli spettri EDS.

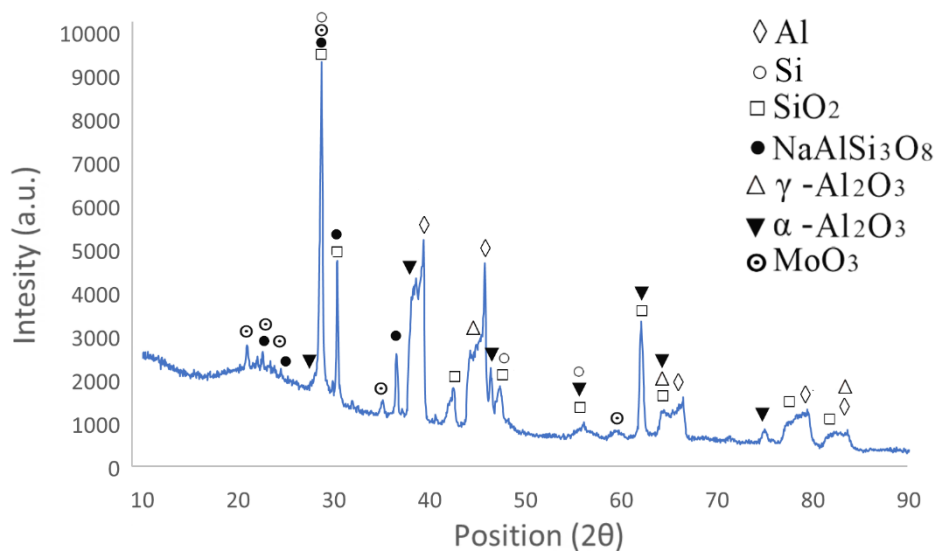


Figura 35: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento $NH_4Mo - A$

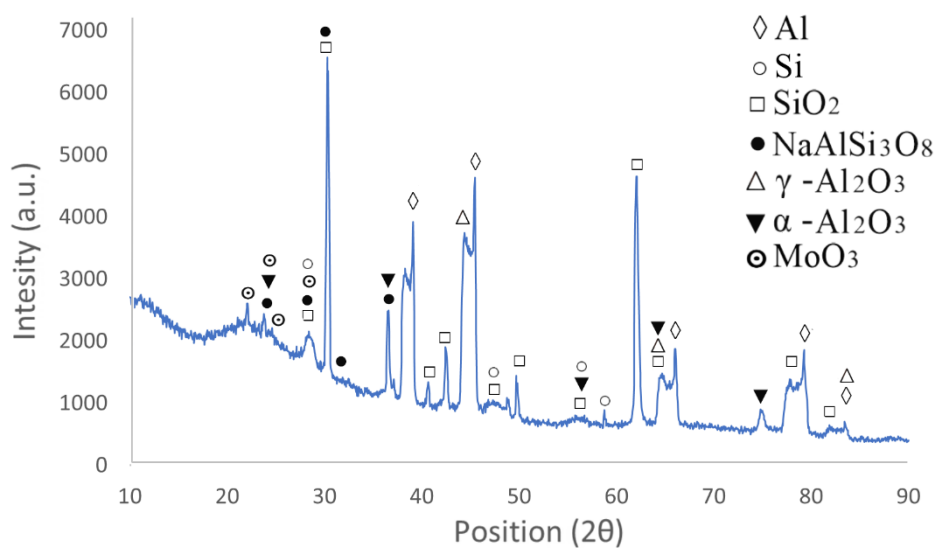


Figura 36: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento $NH_4Mo - B$

Rivestimento con $KMnO_4$

I pattern di diffrazione relativi ai rivestimenti dei campioni Mn-A e Mn-B, prodotti aggiungendo 1g/l di $KMnO_4$, sono mostrati in figura 37 e 38. Dall'osservazione dei pattern è possibile notare come questi confermino la presenza delle stesse fasi rivelate nei campioni base, con l'aggiunta dei picchi relativi a MnO_2 . La presenza di ossidi di manganese (IV), precursore del Mn_2O_3 , conferma l'incorporazione del manganese rilevata dagli spettri EDS. Entrambi i rivestimenti mostrano chiaramente i picchi relativi ad entrambe le fasi dell'allumina, nonché quelli dell'alluminio e del silicio dal substrato, della silice e infine dell'albite.

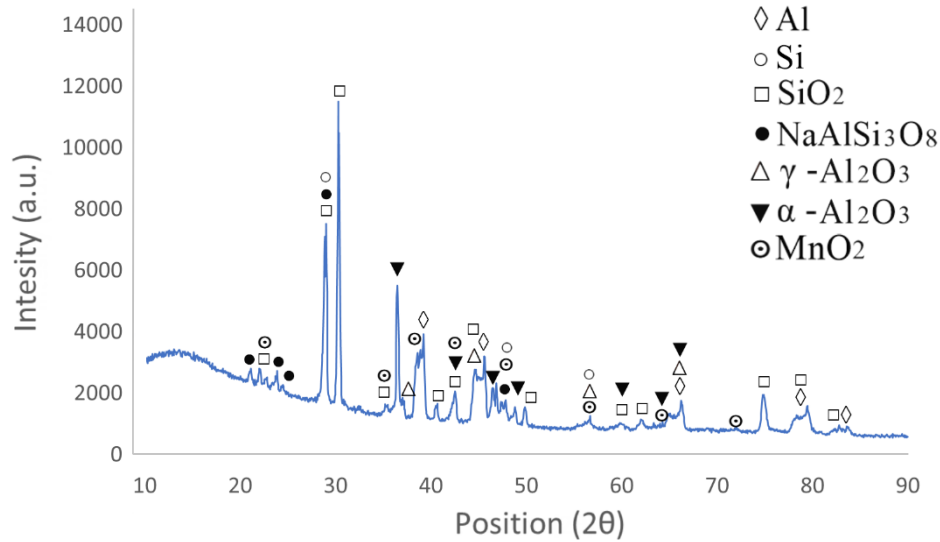


Figura 37: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento Mn - A

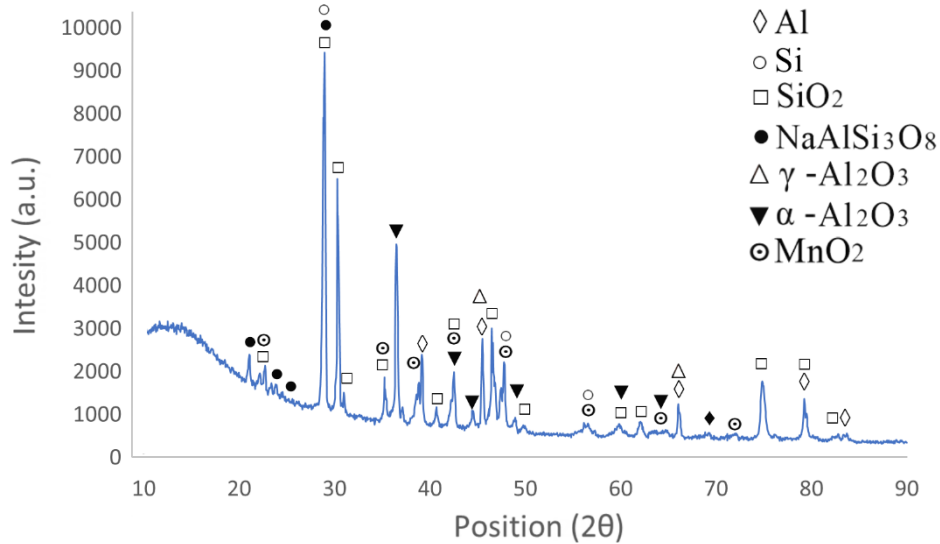


Figura 38: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento Mn - B

Rivestimento con CeO₂

I rivestimenti CeO₂-A e CeO₂-B, preparati aggiungendo 2,5 g/L di nanoparticelle di ceria in soluzione, sono stati analizzati tramite XRD (figura 39 e 40). I risultati hanno mostrato la presenza dei picchi tipici di CeO₂ che ne confermano l'incorporazione nel rivestimento. Inoltre, similmente agli altri rivestimenti è stata rilevata la presenza di alluminio silicio, di allumina α e γ , di silice e albite.

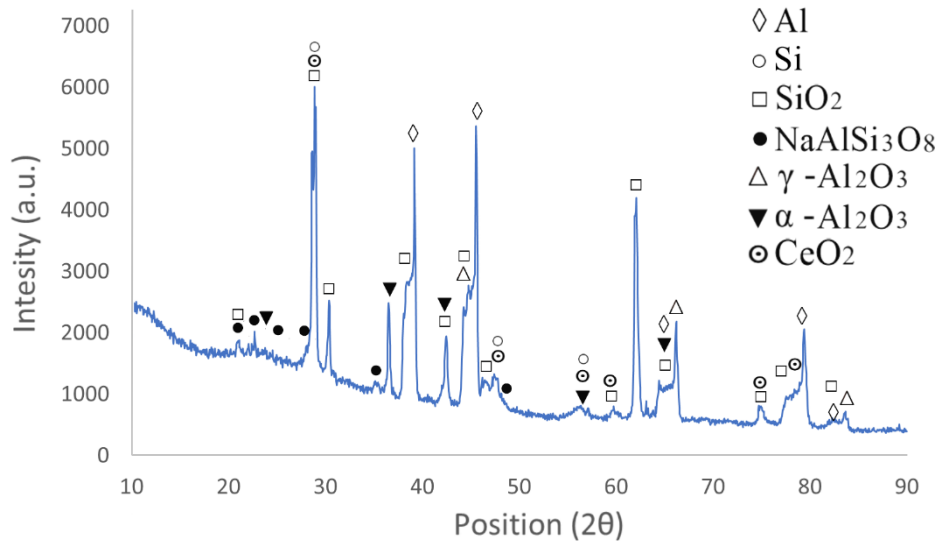


Figura 39: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento CeO₂ - A

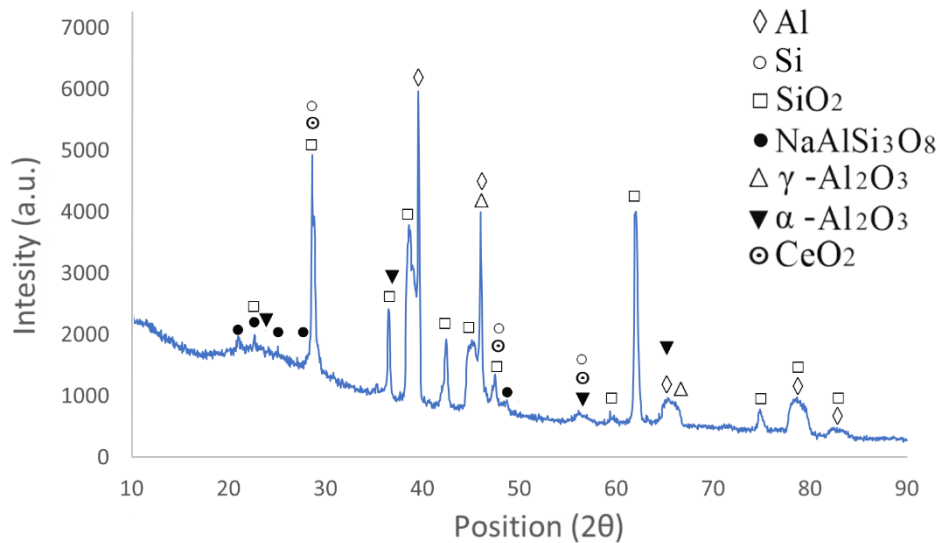


Figura 40: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento CeO₂ - B

Rivestimento con TiO_2

I pattern compositivi dei campioni prodotti con l'aggiunta di nanoparticelle di 3 g/L di TiO_2 sono stati analizzati riportati di seguito in figura 41 ($TiO_2 - A$) e 42 ($TiO_2 - B^*$). I risultati hanno confermato la presenza di tutti i picchi tipici del rivestimento base, ovvero alluminio e silicio metallici, allumina α e γ , silice e albite. Inoltre, è stato rilevato il picco distintivo del rutile, confermando così l'incorporazione di TiO_2 in entrambi i rivestimenti.

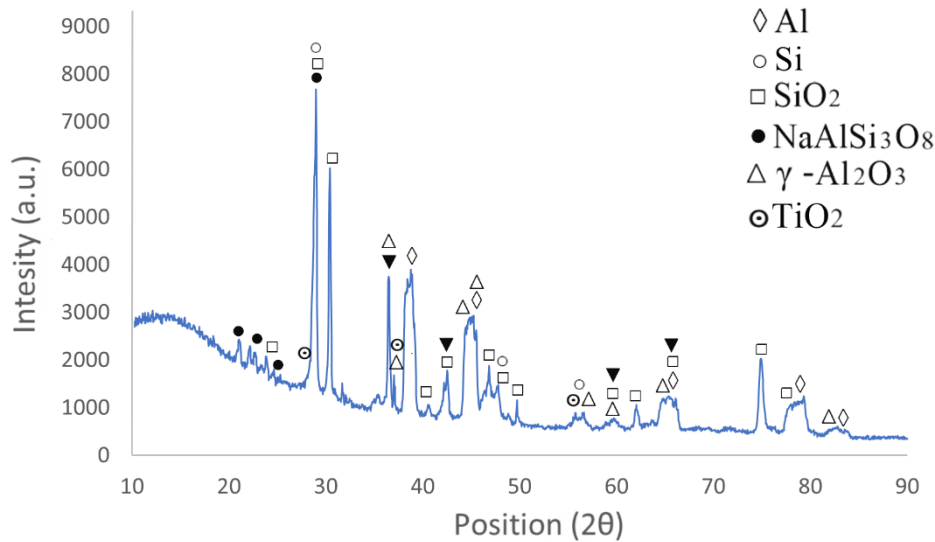


Figura 41: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento $TiO_2 - A$

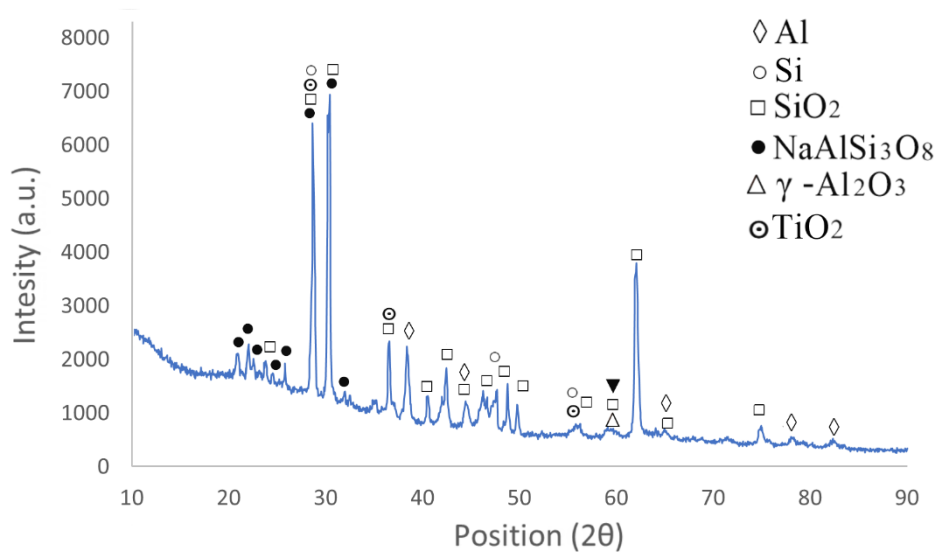


Figura 42: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento $TiO_2 - B^*$

Rivestimento con Grafene

I pattern compositivi dei rivestimenti prodotti tramite l'aggiunta in soluzione di 3 g/L di nanofogli di grafene sono presentati in figura 43 (G – A) e 44 (G – B). Questi mostrano un rivestimento composto da alluminio e silicio metallici, allumina α e γ , silice e albite. Inoltre, la presenza del grafene è garantita dall'identificazione dei picchi relativi alla grafite 3R e 2H, i due componenti principali del grafene commercialmente in vendita [39].

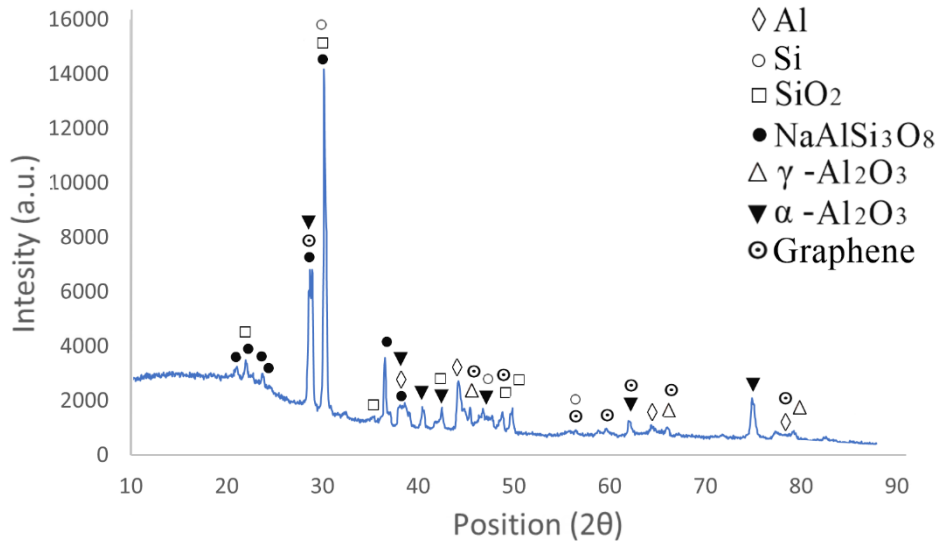


Figura 43: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento G - A

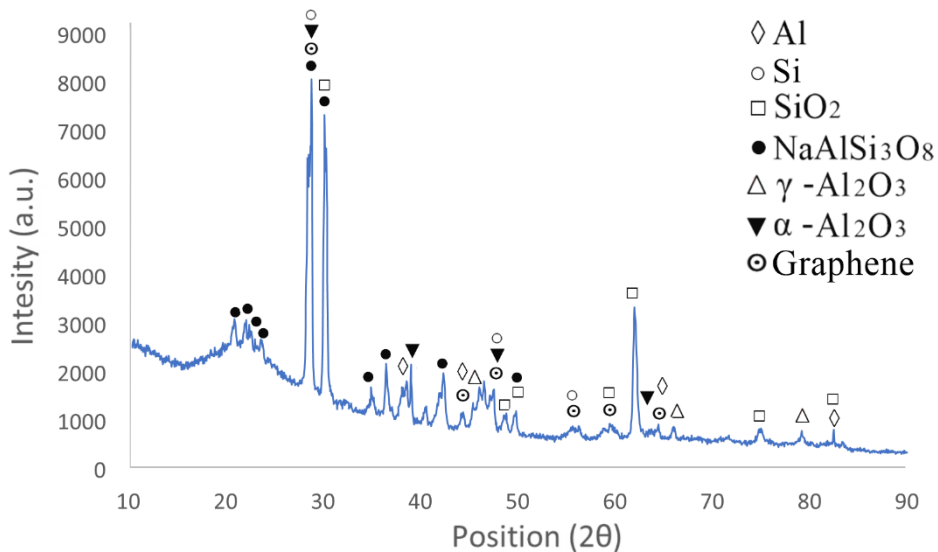


Figura 44: Pattern di diffrazione XRD della superficie del rivestimento G - B

3.3 Prove di spettroscopia d'impedenza

Nel presente capitolo verranno discussi i dati relativi alle prove di spettroscopia ad impedenza svolte sui diversi campioni con il fine di determinarne in modo quantitativo, preciso ed accurato il comportamento a corrosione. I risultati saranno prima presentati comparando il comportamento dei rivestimenti a parità di condizioni di produzione e al variare dell'additivo (Figura 46, 47), mentre in seguito saranno valutati gli effetti delle condizioni di produzione a parità di additivo (Figura 49-54, 57)

I grafici di impedenza sono stati interpretati utilizzando per tutti i campioni i circuiti equivalenti mostrati in figura 45. Il circuito a sinistra descrive il comportamento elettrochimico di un rivestimento a tre costanti di tempo e viene utilizzato per il fitting dei campioni rivestiti, mentre il campione non trattato viene analizzato utilizzando il circuito di destra.

Il circuito di sinistra è caratterizzato da tre paralleli di resistenze ed elementi a fase costante (CPE) a simulare: la resistenza elettrica dell'elettrolita (R_{el}), la risposta elettrica del layer poroso esterno (R_{out} , CPE_{out}) e del layer interno (R_{in} , CPE_{in}). R_p e CPE_p rappresentano invece la resistenza a polarizzazione e la capacitance non ideale caratterizzanti il rivestimento, ovvero la resistenza al trasporto di cariche imposta complessivamente dallo strato di ossidi. Nel caso del circuito di sinistra la resistenza alla polarizzazione totale è quindi rappresentata dalla somma della resistenza a polarizzazione e delle resistenze elettriche dei layer.

Il circuito di destra prevede invece un solo parallelo che identifica la resistenza alla polarizzazione e la capacitance offerta dal solo layer passivo naturalmente formatosi sul campione non rivestito.

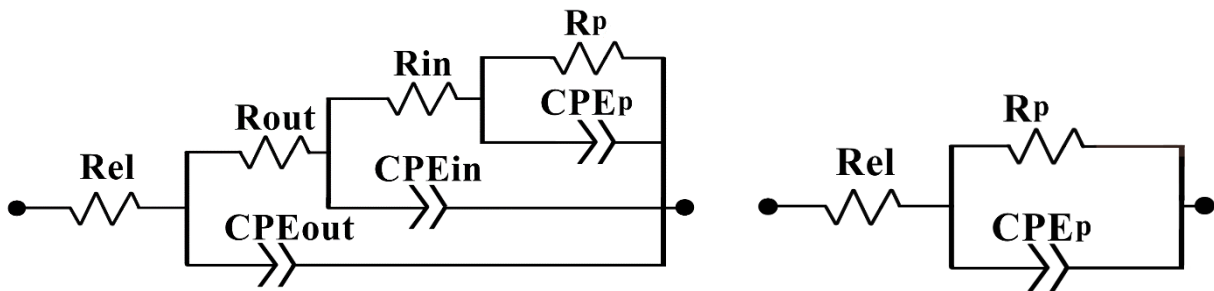


Figura 45: circuiti equivalenti utilizzati per il fitting dei dati EIS. A sinistra il circuito utilizzato per il fitting dei campioni rivestiti, a destra per il fitting del solo substrato.

La scelta di utilizzare questi circuiti si basa su diverse considerazioni. In primo luogo, i circuiti sono coerenti con la forma del diagramma di bode (angolo di fase – frequenza) che per tutti i campioni rivestiti può essere interpretato come caratterizzato da tre costanti di tempo. Quindi, viene notato come questi circuiti consentano di minimizzare l'errore (χ^2) e siano comunque tra i circuiti più comunemente utilizzati in letteratura per il fitting dei rivestimenti PEO. [concettualmente simili a 49,50,28] Infine, la scelta di utilizzare per tutti i campioni lo stesso circuito equivalente è stata fatta con la consapevolezza che questo possa non essere il circuito più adatto per interpretare l'effetto dell'additivo sulle proprietà specifiche di ogni rivestimento, ma bensì colui che permette il maggior livello di confronto mantenendo elevata la qualità del fitting. Circuiti equivalenti alternativi verranno proposti e analizzati in seguito.

In tabella 27 e 28 sono riportati i parametri risultanti dal fitting dei campioni rivestiti, comprendenti l'*inhibition efficiency*, EI (%), ovvero l'aumento percentuale della resistenza a polarizzazione secondo la formula in equazione 24. In tabella 29 sono invece riportati i risultati al fitting del campione non rivestito.

$$EI(\%) = \frac{R_{tot} - R_{tot}^0}{R_{tot}^0} \quad (24)$$

Dove R_{tot} e R_{tot}^0 sono rispettivamente la resistenza alla polarizzazione ottenuta in presenza e in assenza di additivo.

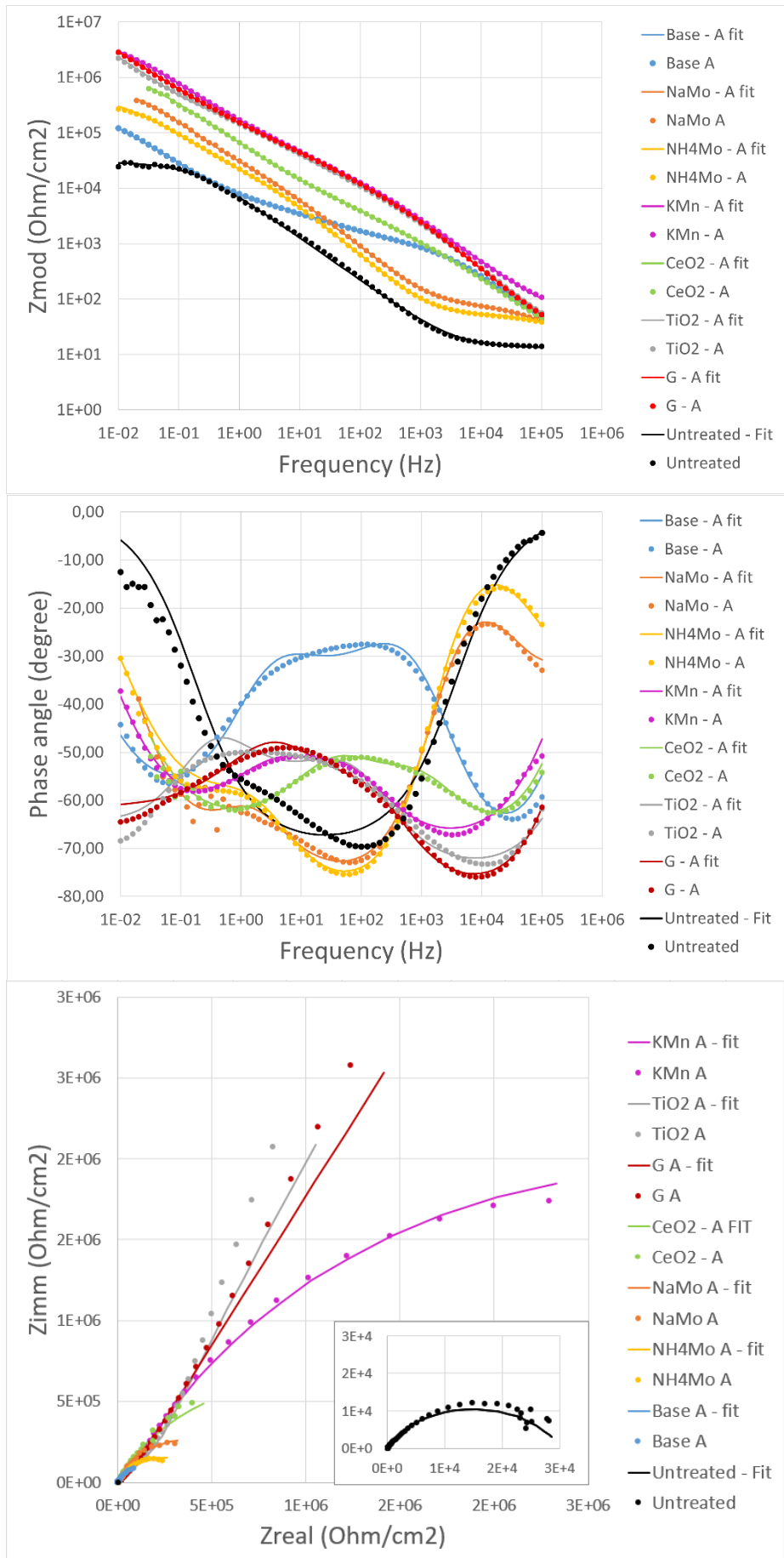


Figura 46: Confronto diagrammi EIS per rivestimenti serie A

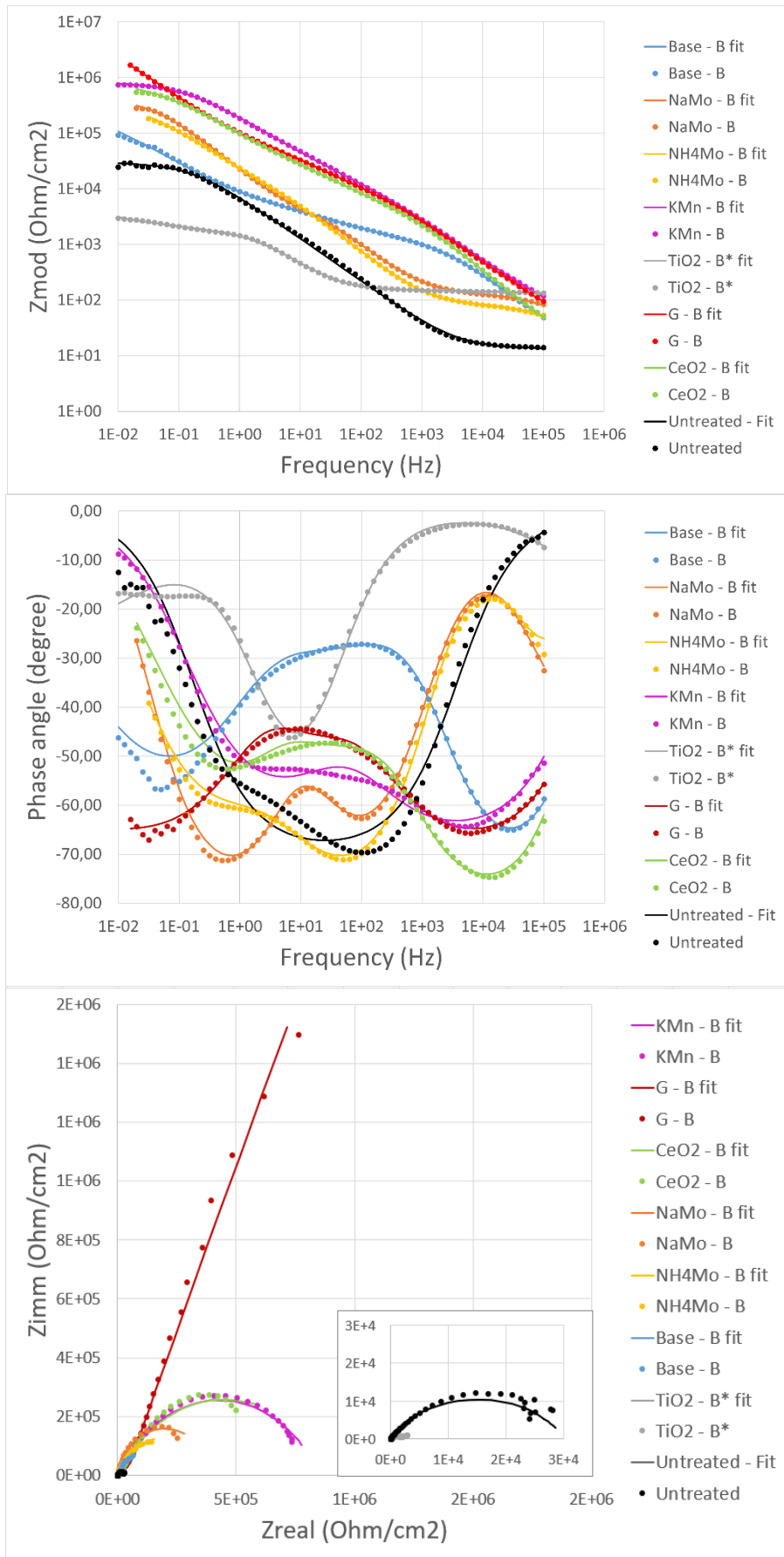


Figura 47: Confronto diagrammi EIS per rivestimenti serie B

	Base – A	NaMo – A	NH4Mo – A	KMn – A	CeO2 – A	TiO2 – A	G – A
Rel (Ω/cm^2)	18,85	15	15	41	15	10	15
Rout (Ω/cm^2)	2,61E+03	90,9	55,64	3,23E+04	1,85E+03	1,79E+04	1,25E+04
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	6,17E-06	1,82E-06	5,84E-07	4,14E-07	6,37E-07	2,98E-07	1,75E-07
Nout -	6,69E-01	6,93E-01	7,51E-01	7,72E-01	7,94E-01	8,28E-01	8,77E-01
Rin (Ω/cm^2)	1,44E+04	5,33E+04	2,19E+04	1,24E+05	1,19E+04	5,28E+05	1,23E+05
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	1,52E-05	3,36E-06	4,78E-06	4,87E-07	1,36E-06	1,41E-06	8,84E-07
Nin -	6,87E-01	8,79E-01	8,95E-01	7,83E-01	7,27E-01	6,44E-01	6,75E-01
Rb (Ω/cm^2)	3,70E+05	6,79E+05	4,75E+05	5,86E+06	1,87E+06	3,64E+10	2,64E+10
Yb ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	3,09E-05	4,23E-06	1,02E-05	9,13E-07	1,97E-06	1,69E-06	1,28E-06
Nb -	8,15E-01	8,11E-01	6,67E-01	6,91E-01	7,19E-01	8,33E-01	6,77E-01
X ²	6,67E-04	8,37E-04	1,01E-03	4,04E-04	1,49E-03	1,82E-03	5,94E-04
Rtot (Ω/cm^2)	3,87E+05	7,33E+05	4,97E+05	6,02E+06	1,89E+06	3,64E+10	2,64E+10
EI (%)	-	89,3	28,5	1450	388	9,41E+06	6,81E+06

Tabella 27: Parametri di fitting delle prove EIS svolte sui campioni serie A

	Base – B	NaMo – B	NH4Mo – B	KMn – B	CeO2 – B	TiO2 -B*	G – B
Rel (Ω/cm^2)	18,9	15,38	36,12	38,58	15	12,15	22
Rout (Ω/cm^2)	1,06E+03	128,4	86,59	1,15E+03	5,73E+03	147	1,78E+04
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,04E-07	1,22E-07	2,00E-07	3,18E-07	1,64E-07	2,61E-07	4,67E-07
Nout -	8,74E-01	8,24E-01	8,29E-01	7,73E-01	8,85E-01	6,31E-01	7,60E-01
Rin (Ω/cm^2)	5,98E+03	8,84E+03	2,06E+04	2,91E+04	1,18E+05	1,65E+03	8,94E+04
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	1,82E-05	4,95E-06	5,31E-06	2,64E-07	2,28E-06	8,32E-05	1,11E-06
Nin -	5,71E-01	8,24E-01	8,54E-01	6,52E-01	6,19E-01	8,15E-01	7,15E-01
Rb (Ω/cm^2)	3,74E+05	3,87E+05	3,86E+05	8,20E+05	7,88E+05	6,20E+03	1,10E+08
Yb ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,87E-05	4,03E-06	7,24E-06	7,80E-07	6,75E-07	2,18E-03	1,73E-06
Nb -	7,00E-01	9,26E-01	6,68E-01	6,80E-01	8,55E-01	5,21E-01	7,54E-01
X ²	3,42E-03	7,15E-04	6,04E-13	8,14E-04	1,43E-03	6,33E-04	3,54E-04
Rtot (Ω/cm^2)	3,81E+05	3,96E+05	4,07E+05	8,50E+05	9,12E+05	8,00E+03	1,10E+08
EI (%)	-	3,95	6,88	123	140	-97,9	2,88E+04

Tabella 28: Parametri di fitting delle prove EIS svolte sui campioni serie B

	Rel (Ω/cm^2)	Rp (Ω/cm^2)	Yp ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	Np -	X ²
Untreated	13,16	29,94e3	31,92e-6	771,3e-3	8,71e-3

Tabella 29: Parametri di fitting delle prove EIS svolte sul campione non rivestito.

Considerazioni generali:

Dall'analisi dei risultati ottenuti, viene evidenziato con forza il ruolo dell'ossidazione elettrolitica al plasma come efficace metodo di protezione alla corrosione. Infatti, quasi tutti i campioni sottoposti a trattamento (ad eccezione di TiO₂ – B*) mostrano una resistenza alla polarizzazione notevolmente aumentata, manifestando di conseguenza una minor suscettibilità al fenomeno corrosivo. Inoltre, è chiaramente visibile come la presenza di additivi abbia considerabilmente alterato le proprietà elettriche del rivestimento migliorandone le capacità isolanti.

Nelle prime fasi di immersione, l'aumento della resistenza alla polarizzazione del rivestimento rispetto al solo substrato è principalmente attribuibile alle proprietà barriera del rivestimento stesso, che rallenta la penetrazione dell'elettrolita impedendone il contatto con il substrato. Infatti, in questa fase l'effetto dell'additivo come inibitore di corrosione contribuirà solo in misura secondaria. Di conseguenza, i risultati delle prove di impedenza si mostrano in accordo con quanto rivelato dalle immagini SEM, dove a rivestimenti più compatti e spessi è associata una maggior resistenza alla polarizzazione, mentre a rivestimenti porosi o distaccati è conseguita una minor resistenza a corrosione.

Riferendosi a questo tipo di considerazioni è possibile sottolineare come in questa prima fase di contatto con la soluzione aggressiva ciò che rende un additivo efficace sia principalmente la sua capacità di intervenire sui parametri elettrici, sulla conducibilità della soluzione, sulla bagnabilità della superficie, sull'evoluzione dei gas, nonché la sua capacità di occludere porosità e canali di scarica. A conferma di quanto appena discusso, l'effetto maggiormente apprezzabile dell'additivo si ripercuote sul valore della resistenza alla polarizzazione, sempre maggiore rispetto alle resistenze elettriche dei singoli layer, a dimostrare come l'efficacia dell'additivo risieda nell'impedire il trasporto di cariche e ridurre la corrente di corrosione.

Sempre soffermandosi su un'analisi generale, è possibile evidenziare una tendenza definita tra le due serie di campioni, osservando come la resistenza a polarizzazione dei campioni serie A sia sempre superiore al corrispettivo campione serie B. Questi risultati possono certamente essere attribuibili alle condizioni di scarica più morbide ottenute dalle condizioni di processo A, che permettono una maggior densificazione e un minor grado di porosità. Riferendoci a quanto riportato in letteratura un'elevata frequenza sarebbe infatti responsabile della formazione di micro-scariche di tipo A e C, che favoriscono la densificazione, e della soppressione delle scariche di tipo B che danneggerebbero altrimenti il rivestimento [1]. Inoltre, un risultato che è sicuramente osservabile dalle prove di impedenza è come il maggior spessore dei rivestimenti prodotti con i parametri B non sia sufficiente per compensare l'effetto derivante da porosità più grandi, che favoriscono la penetrazione dell'elettrolita a contatto con il substrato o con il sottile layer interno.

Il ruolo dei due layer è altresì visibile osservando i risultati del fitting in tabella 27 e 28. È osservabile come la resistenza elettrica e dei distinti layer di ossidi sia sempre maggiore nel layer interno rispetto al layer esterno. Il risultato è completamente in accordo con quanto riportato in letteratura ed è imputato alla maggiore compattezza del layer interno che, nonostante le minori dimensioni, pone maggior resistenza al trasporto di carica. Infatti, osservando i risultati si può notare come Y_{in} sia sempre minore di Y_{out} a conferma delle reciproche dimensioni dei due layer

In figura 48 è graficata la resistenza a corrosione totale dei vari rivestimenti in modo che sia possibile stabilire un confronto immediato sull'efficacia dei singoli additivi.

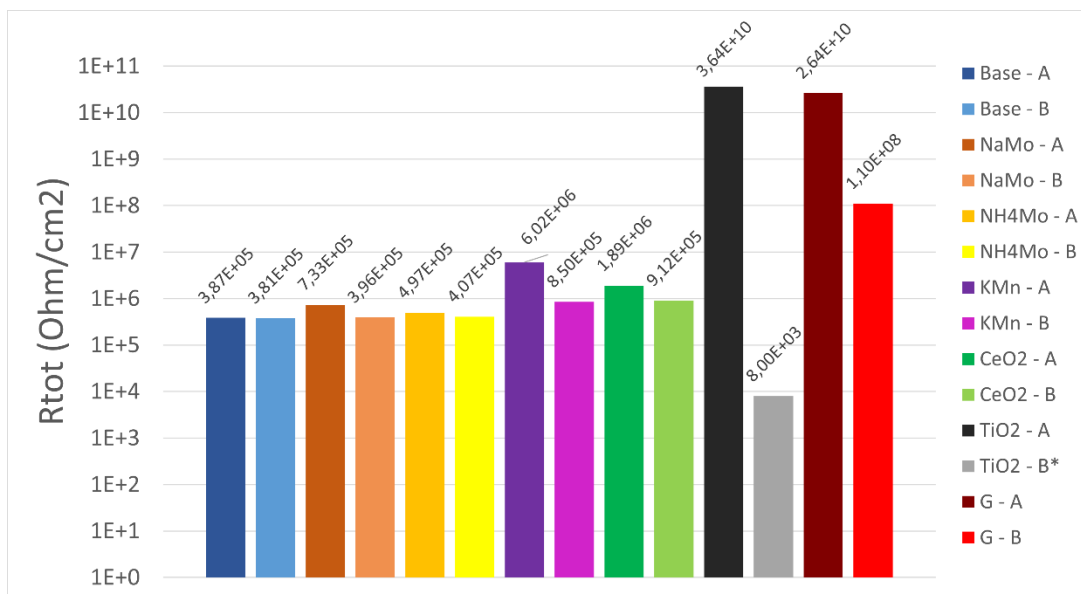


Figura 48: Confronto visivo resistenze di polarizzazione totali

Rivestimento Base

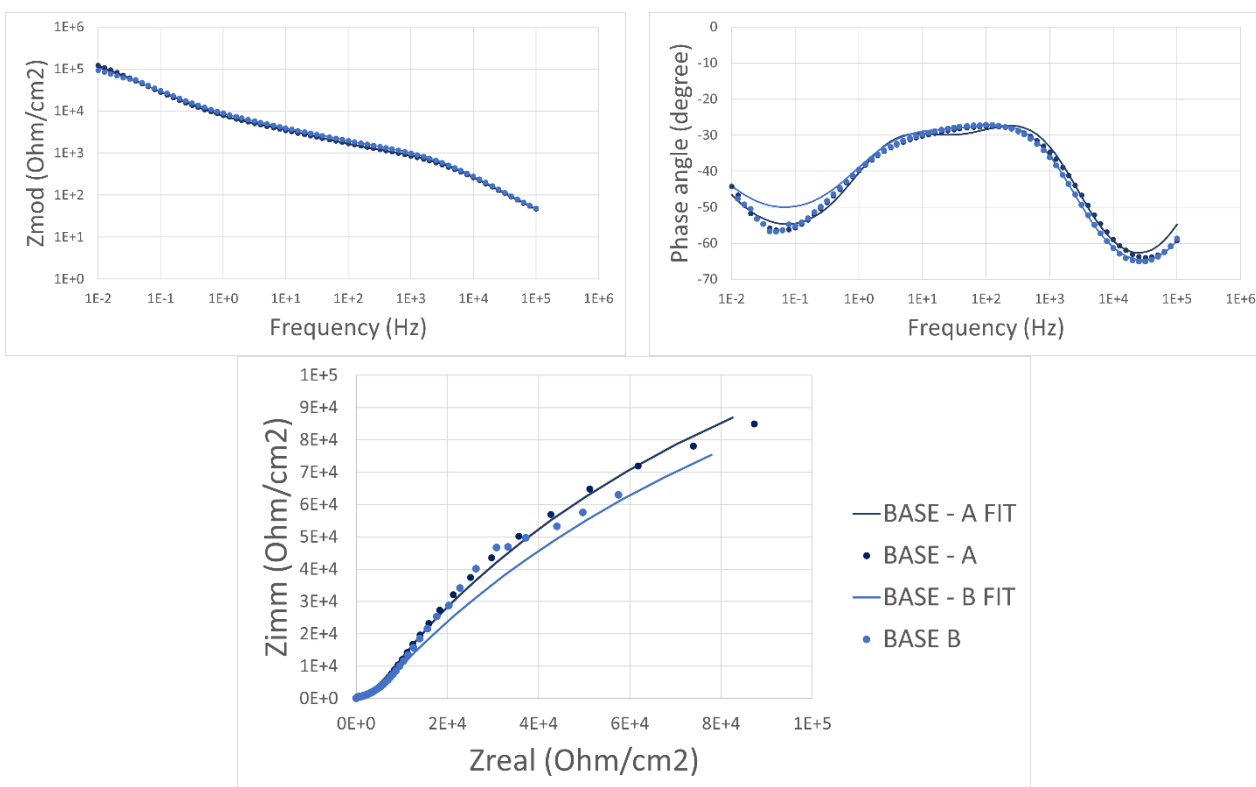


Figura 49: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni Base A e B

Analizzando i risultati delle prove di impedenza per i rivestimenti ottenuti con il solo elettrolita base è possibile osservare come queste siano tra le prove che comportano la minor differenza al variare delle condizioni di produzione, e che in ogni caso sono caratterizzati dalla minore resistenza alla polarizzazione rispettivamente ai campioni trattati. I risultati sono coerenti con quanto osservato nelle micrografie SEM, dove i bassi valori di R_{in} e R_{out} evidenziano un rivestimento mediamente danneggiato e attraversato da difetti. Allo stesso modo, la resistenza alla polarizzazione appare ridotta, sottolineando la presenza di canali di scarica, cricche e strutture pancake che favoriscono la diffusione dell'elettrolita.

Rivestimento con Na_2MoO_4 :

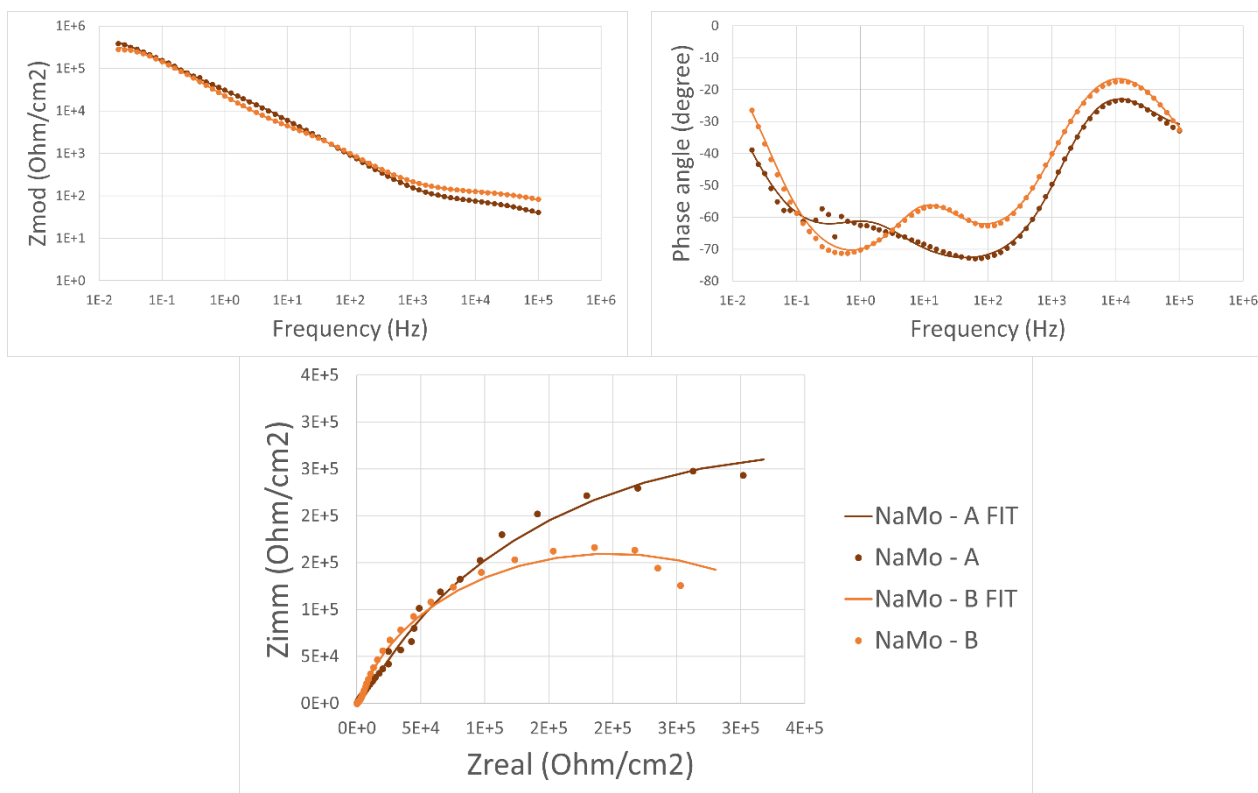


Figura 50: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni NaMo A e B

Confrontando i risultati ottenuti tramite l'aggiunta di Na_2MoO_4 alla soluzione elettrolitica base, appare confermato il ruolo degli additivi rispettivamente alla microstruttura del rivestimento. Allo stesso modo, i parametri di processo hanno determinato un discreto impatto sulla resistenza a corrosione dei campioni, sottolineando la centralità della potenza delle scariche sulle proprietà barriera del rivestimento. Di conseguenza, il campione prodotto con i parametri B mostra solo un leggero aumento della resistenza a polarizzazione, mentre il campione A presenta un miglioramento più marcato.

In generale, entrambi i rivestimenti evidenziano, coerentemente all'elevato grado di porosità osservato, una resistenza del layer esterno quasi irrisoria, ma un'augmentata resistenza del layer interno e in generale una discreta resistenza alla polarizzazione. Questo risultato è coerente con il ruolo del sale di molibdeno, che depositandosi negli strati più interni come MoO_3 contribuisce ad aumentare la stabilità di questa parte del rivestimento. Difatti, l'ossido di molibdeno dispone di un elevato rapporto di Pilling-Bedworth (3,38 per MoO_3 contro Al_2O_3) che permette di aumentare la resistenza fisica al trasporto delle specie aggressive e quindi l'effetto barriera. D'altra parte, essendo il molibdeno in quantità non particolarmente elevate, permette di migliorare il rivestimento senza introdurre tensioni eccessivamente dannose.

Infine, è noto come gli ossidi di molibdeno siano caratterizzati da una maggiore stabilità alle condizioni acide sviluppatasi nei siti anodici e possano pertanto aumentare così la complessiva stabilità del rivestimento.

Rivestimento con $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

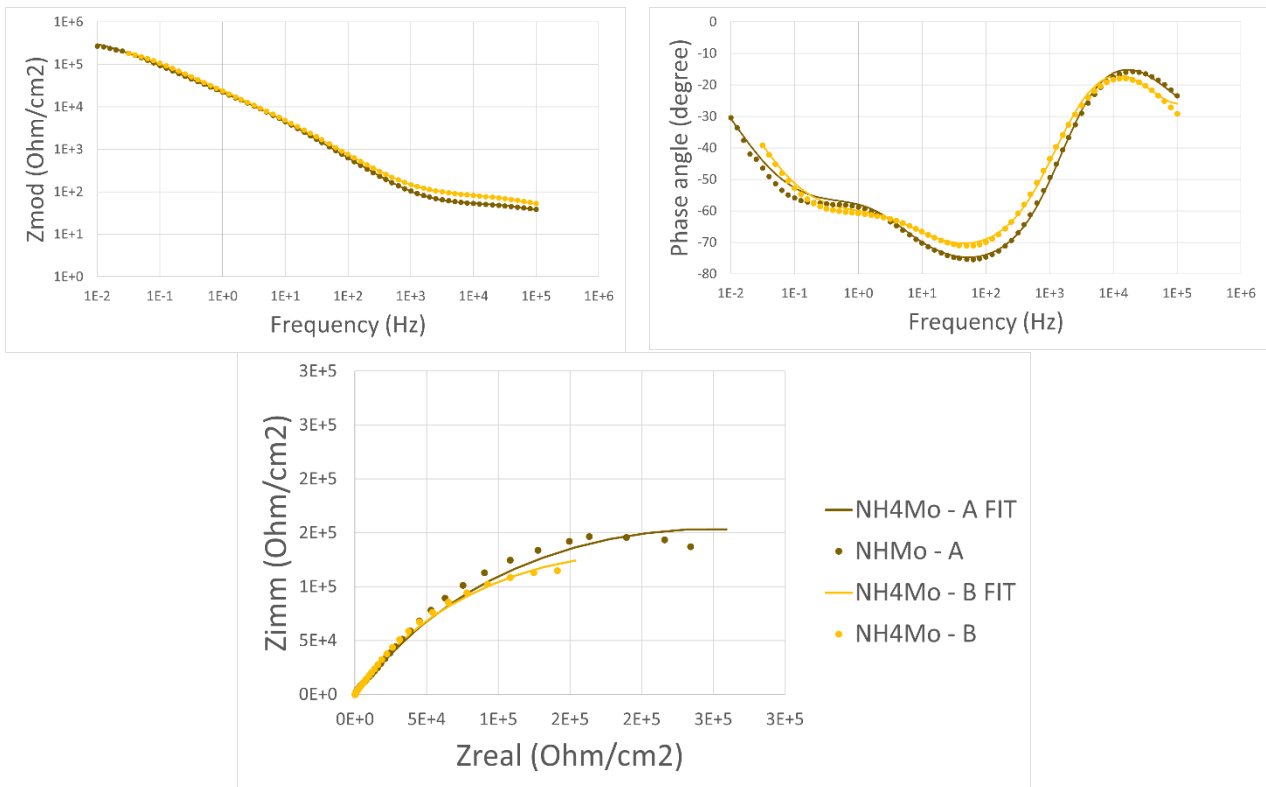


Figura 51: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni NH_4Mo A e B

Il rivestimento prodotto tramite l'aggiunta di etamolibdato d'ammonio presenta, similmente al rivestimento base, una variazione di comportamento a corrosione estremamente ridotta dipendentemente dai parametri di processo. In questo caso i risultati possono essere imputabili ad un effetto di bilanciamento tra le differenti microstrutture dei campioni.

Il rivestimento A, caratterizzato da una maggiore compattezza, si dimostra certamente più abile nel rallentare la penetrazione dell'elettrolita e impedirne il contatto con il substrato, ma le porosità allineate e di grandi dimensioni possono aver danneggiato le proprietà barriera del rivestimento.

Al contrario, il rivestimento B, più sottile e poroso, recupera terreno se si tiene conto nelle dimensioni inferiori delle porosità, che comparativamente sfavoriscono la diffusione degli ioni aggressivi. Di conseguenza, i campioni denominati NH_4Mo determinano solo un minimo aumento di resistenza alla corrosione rispetto al campione base, dimostrando valori di resistenza alla polarizzazione non molto dissimili.

Rivestimento con $KMnO_4$

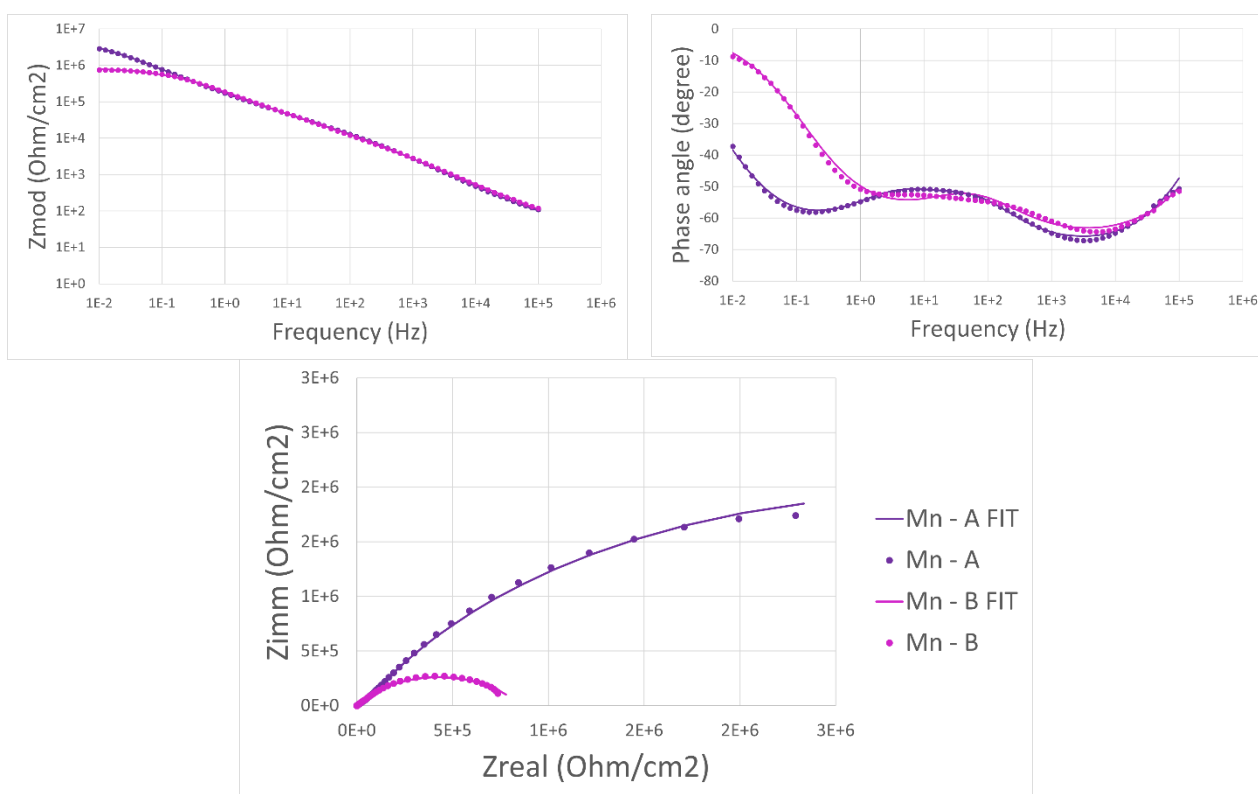


Figura 52: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni KMn A e B

I campioni di tipo KMn mostrano una notevole variazione della resistenza a corrosione dipendentemente dai parametri di processo, con il campione KMn-A che possiede una resistenza alla polarizzazione superiore di un ordine di grandezza rispetto alla controparte. Inoltre, entrambi i campioni mostrano un'ottima resistenza alla corrosione, migliorando la performance del rivestimento base di oltre dieci volte per caso A e 2 volte per il campione B. Questi risultati sono ancora una volta riconducibili alla microstruttura del rivestimento, che per i campioni prodotti con l'aggiunta di permanganato si dimostra compatta e spessa. Il ruolo del permanganato è dunque evidente, poiché l'aumento della conducibilità dell'elettrolita, unito all'effetto fortemente ossidante del permanganato, determinano la produzione di rivestimenti che si rivelano particolarmente efficaci nell'impedire la diffusione degli ioni Cl^- e SO_4^{2-} . Di conseguenza, non stupiscono i risultati riguardanti la resistenza alla polarizzazione, ovvero quello associato all'effetto barriera, che in entrambi i casi è molto elevata. Inoltre, anche i risultati relativi alla resistenza elettrica dei singoli layer sono particolarmente soddisfacenti e anche questi superiori di almeno un ordine di grandezza rispetto ai corrispettivi valori nei campioni base.

Infine, sempre in accordo con le osservazioni microstrutturali, vi è anche la peggiore performance del rivestimento B, dove le scariche ad elevata energia, causate dalla maggiore frequenza e tempo di processo, si rendono responsabili di cricche e porosità dalle dimensioni maggiori. Di conseguenza, il rivestimento KMn - B è caratterizzato da una minore resistenza a corrosione, a significare come attraverso questi difetti l'elettrolita riesca penetrare più favorevolmente, diminuendo la resistenza a corrosione del rivestimento.

Rivestimento con CeO₂

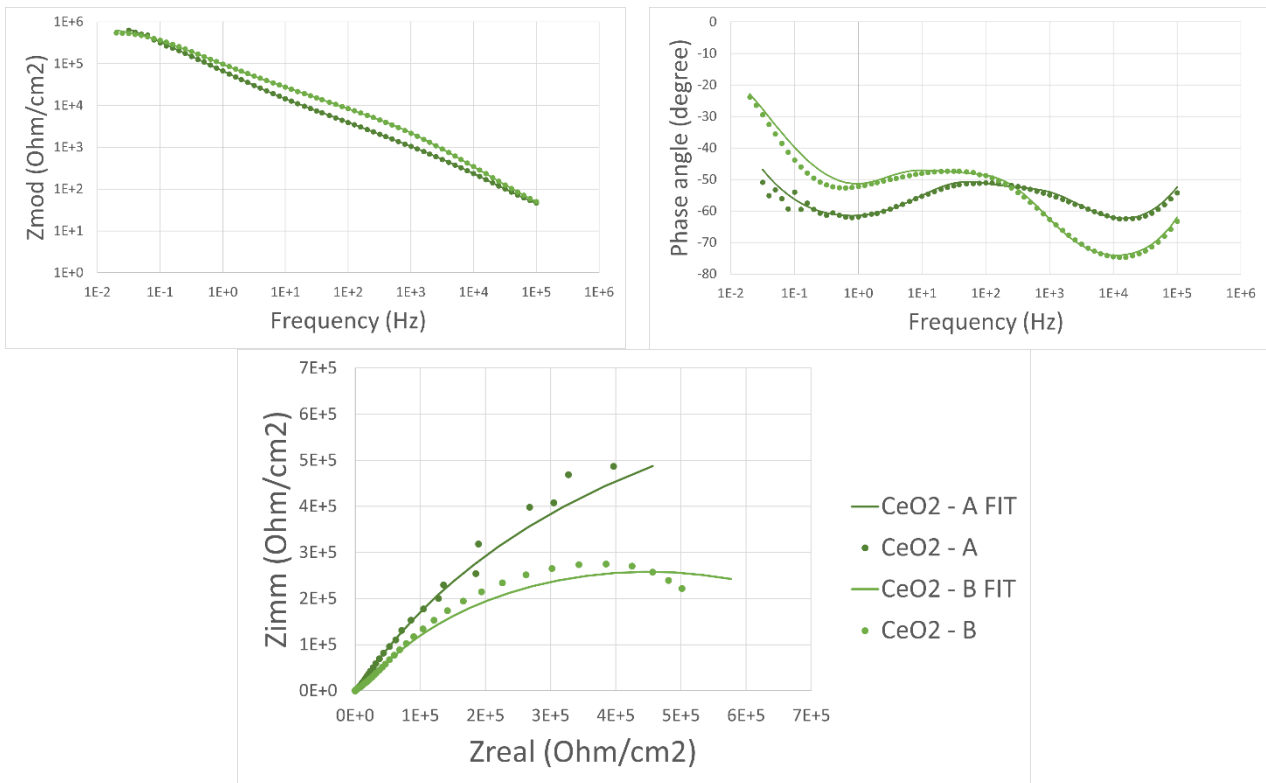


Figura 53: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni CeO₂ A e B

Per quanto riguarda i campioni prodotti aggiungendo nano polveri di ceria, i risultati si mostrano anche in questo caso dipendenti dai parametri di processo. In particolare, il rivestimento prodotto con i parametri A migliora la resistenza a polarizzazione di circa il doppio rispetto al campione trattato con i parametri B, e in generale entrambi i campioni migliorano la resistenza del rivestimento base di oltre un ordine di grandezza. Inoltre, i due campioni confermano il ruolo positivo dell'additivo sulla microstruttura, determinando un maggior spessore e un minor grado di porosità aperte, e quindi una maggiore resistenza alla diffusione dell'elettrolita corrosivo.

Inoltre, il cerio potrebbe garantire ulteriore protezione agendo come inibitore catodico. Infatti, le particelle di CeO₂ sarebbero in grado di formare un film insolubile sui siti catodici, limitando così il trasporto di cariche e la corrente di corrosione. Di conseguenza, le migliori prestazioni del campione CeO₂ - A possono essere attribuite, oltre che al minor grado di porosità all'interfaccia, alla maggiore concentrazione di ceria, che assorbita in quantità elevata in questo campione, garantisce un maggiore effetto di protezione superficiale.

Rivestimento con TiO₂

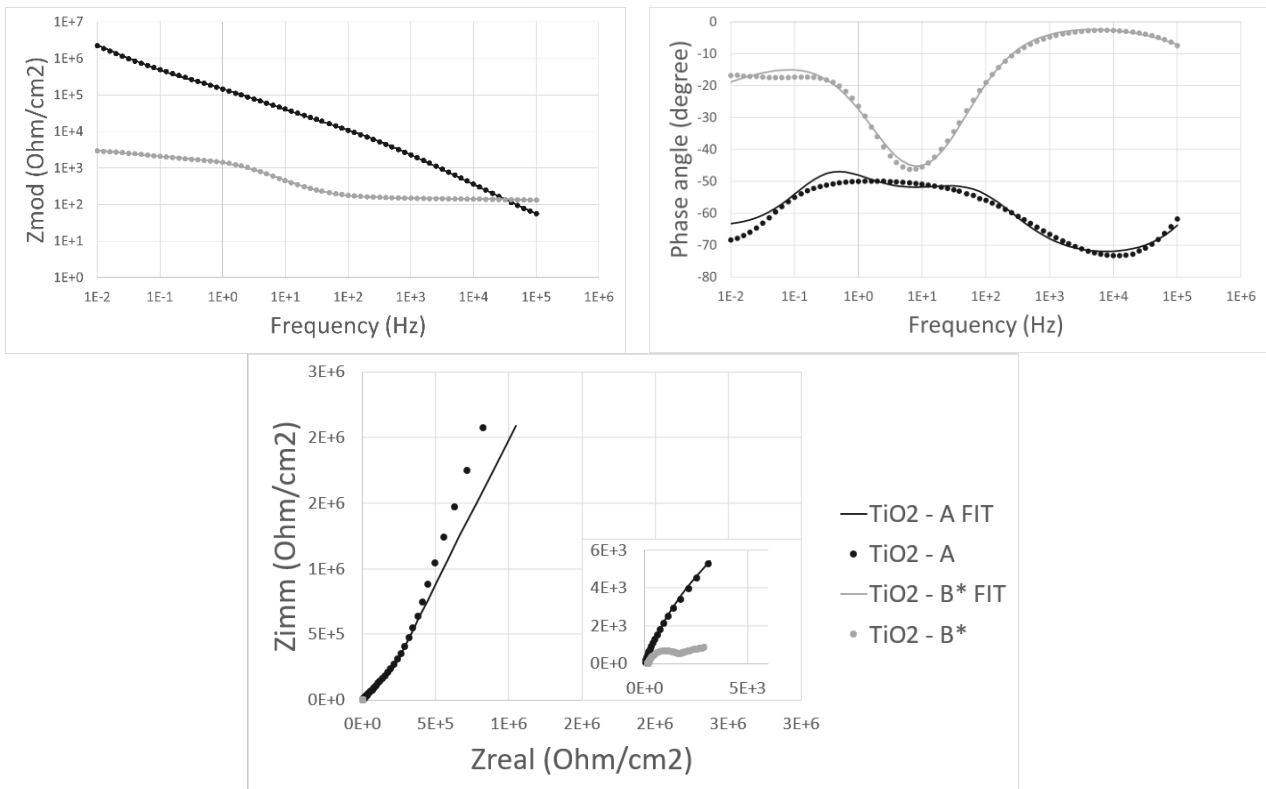


Figura 54: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni TiO₂ A e B*

I rivestimenti ottenuti introducendo nanoparticelle di TiO₂ mostrano, come prevedibile, un comportamento molto dissimile, ma allo stesso tempo coerente con le osservazioni microstrutturali. Il rivestimento A superiormente compatto, spesso e aderente mostra il miglior risultato per resistenza a corrosione, presentando una resistenza alla polarizzazione di cinque ordini di grandezza superiore al rivestimento base. Al contrario, TiO₂ – B* si conferma un rivestimento fallimentare con una resistenza a corrosione inferiore non solo al rivestimento base ma anche al campione non rivestito.

Di conseguenza, è certamente possibile affermare come il campione serie A abbia giovato della presenza dell'additivo che, influenzando le dinamiche di evoluzione gassosa, ha permesso la formazione di un rivestimento estremamente compatto e impermeabile alla diffusione dell'elettrolita. Inoltre, la presenza di TiO₂, stabile in ambiente acquoso neutro, contribuisce ulteriormente all'effetto barriera del rivestimento.

Queste eccellenti capacità isolanti del rivestimento A possono essere ulteriormente evidenziate se si considera un fitting alternativo svolto introducendo l'elemento di Warburg bounded. (figura 55)

In accordo con quanto riportato da Dilimon e colleghi [43], questo particolare elemento di Warburg consentirebbe di interpretare il comportamento di un rivestimento completamente impermeabile all'elettrolita. Questa interpretazione alternativa, per quanto falsi il confronto riferito alle resistenze alla polarizzazione, permette il miglioramento dell'accuratezza del fitting fino ad un X² particolarmente basso e dell'ordine di 10⁻⁴. Infatti, in questo caso, possono essere eliminati gli elementi relativi alla proprietà barriera del rivestimento, purché venga imposto come fenomeno limitante l'impossibilità al trasporto di ioni all'interno dello strato isolante. Il fitting alternativo, nonostante non sia totalmente realistico, escludendo a priori ogni possibilità di diffusione e quindi la presenza di difetti, è comunque utile per confermare le straordinarie capacità di questo rivestimento.

Il confronto tra i due possibili fitting è rappresentato in figura 56, mentre i parametri sono raccolti in Tabella 30.

Al contrario, il campione prodotto con i parametri B*, ovvero 200Hz e 2 minuti di processo, appare come preannunciato completamente incapace di garantire alcuna protezione al campione, riducendone anzi la resistenza a polarizzazione. Le potenti scariche, mai veramente stabilizzate, hanno comportato un rivestimento così danneggiato, poroso e distaccato da non garantire quasi alcuna resistenza alla diffusione. Al contrario, il substrato stesso appare danneggiato dalle elevatissime temperature e pressioni associate alle scariche, che hanno aumentato la suscettibilità del materiale al fenomeno corrosivo.

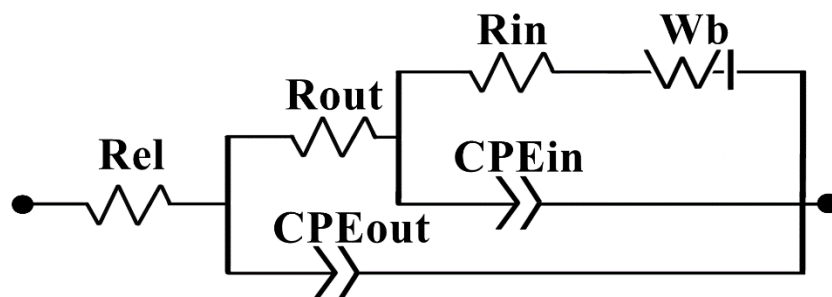


Figura 55: Circuito equivalente utilizzato per il fitting alternativo di TiO2 - A

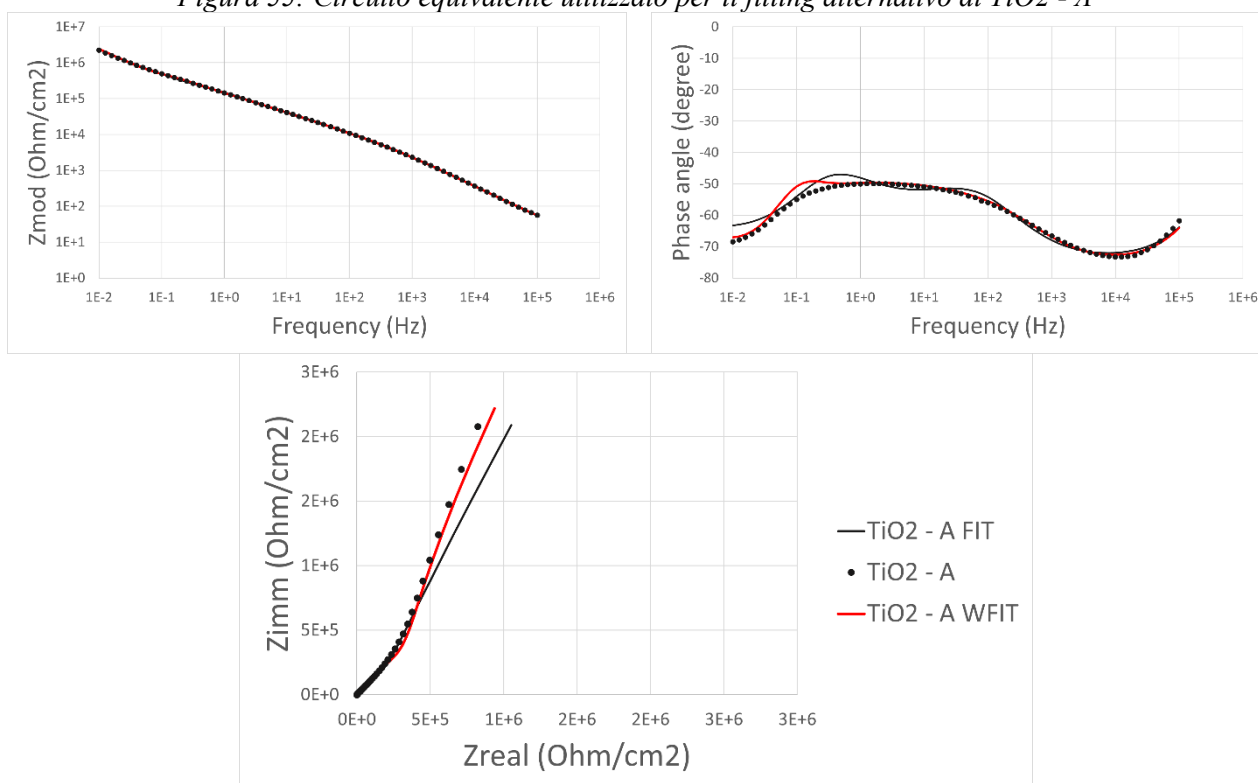


Figura 56: Fitting alternativo TiO2 - A

TiO2 -A WFIT										
Rel	Rout	Yout	Nout	Rin	Yin	Nin	Yw	Bw	X2	Rp
Ω/cm^2	Ω/cm^2	$\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$	-	Ω/cm^2	$\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$	-	$\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$	-	-	Ω/cm^2
11,82	1,07 E+04	2,41 E-07	8,46 E-01	9,43 E+04	1,25 E-06	6,11 E-01	1,18 E-06	2,376	8,28 E-04	1,05 E+05

Tabella 30: Parametri fitting alternativo TiO2 - A

Rivestimento con Grafene:

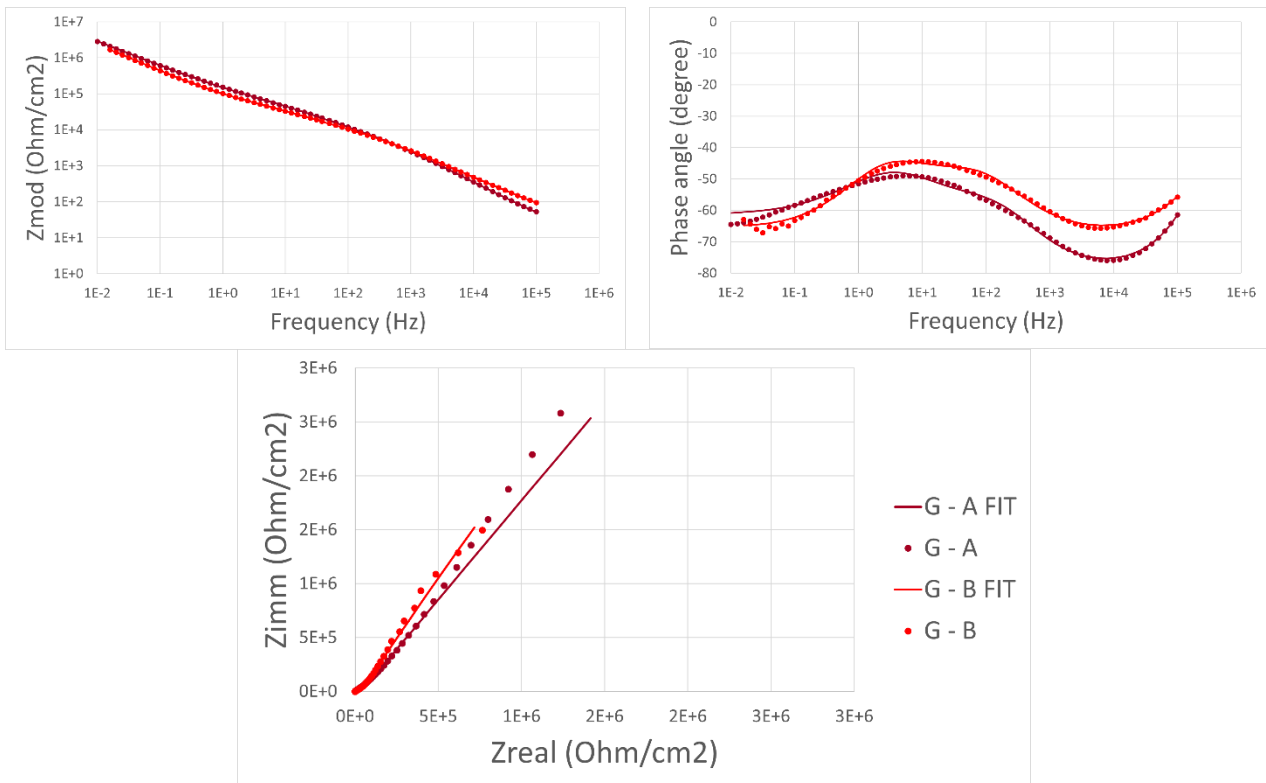


Figura 57: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni G A e B

Infine, i campioni prodotti tramite l'aggiunta di 3 g/l di nanosheet di grafene confermano gli ottimi risultati intuibili osservando la microstruttura. In particolare, il rivestimento prodotto con i parametri A ha ottenuto il secondo miglior risultato per resistenza alla polarizzazione, con valori comparabili al rivestimento TiO₂ – A e superiori al campione base di 5 ordini di grandezza. Similmente, il rivestimento G – B sembra anch'esso in grado di fornire un'elevata resistenza a corrosione, che seppur minore rispetto alla controparte G – A è comunque il risultato più notevole rispetto alla serie B.

Entrambi i campioni non paiono mostrare un'eccessiva differenza nelle modalità di protezione in quanto, entrambi i rivestimenti sembrano caratterizzati da un'eccellente capacità barriera. Il rivestimento A, che seppur meno spesso appare certamente più compatto, ritarda la penetrazione dell'elettrolita e delle specie corrosive a contatto con il substrato. Questa eccellente capacità può essere sicuramente imputabile all'elevato spessore del rivestimento, caratteristica confermata anche dai bassi valori di Y_{in} e Y_{out} , e alla presenza del grafene, che depositandosi all'interno dei canali di scarica e delle porosità rende il fenomeno di trasporto più complesso.

Inoltre, parte della protezione può essere attribuita al ruolo del grafene come inibitore di corrosione anodico che favorendo il processo di passivazione naturale stabilizza layer di ossidi di alluminio.

Considerazioni riassuntive:

In conclusione, osservando i risultati relativi all'inhibition efficiency (Figure 58, 59) è possibile ribadire quanto precedentemente espresso. Tutti i rivestimenti prodotti, ad eccezione di TiO₂ - B* che risultando in un valore di EI negativo e pari a -98% non può essere graficato in scala logaritmica, si dimostrano efficaci nell'aumentare la resistenza a corrosione dei campioni trattati.

Comparativamente alla serie B, i campioni serie A mostrano i maggiori IE% a dimostrazione dell'importanza dei parametri di processo rispettivamente al modo in cui gli additivi interferiscono sulla dinamica di accrescimento dei rivestimenti. Nei campioni serie A il ruolo dell'additivo sui parametri di processo diviene più marcato dimostrando una maggiore distinzione tra le resistenze a polarizzazione dei singoli campioni. In particolare, e ad eccezione di TiO₂ - B*, l'effetto degli additivi sembra mantenere una gerarchia di risultati. I campioni prodotti con l'aggiunta di sali di molibdeno mostrano in entrambe le serie i minori risultati di inhibition efficiency, mentre i campioni G si confermano particolarmente promettenti. I campioni prodotti con CeO₂ e KMnO₄ si mostrano sempre mediamente prestanti, livellando la differenza nella serie B.

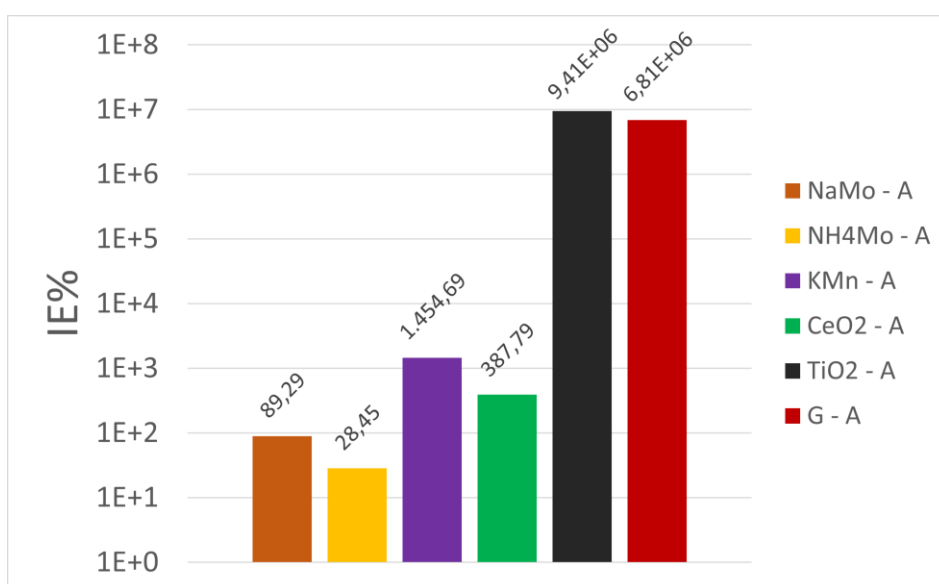


Figura 58: Confronto Inhibition efficiency campioni serie A

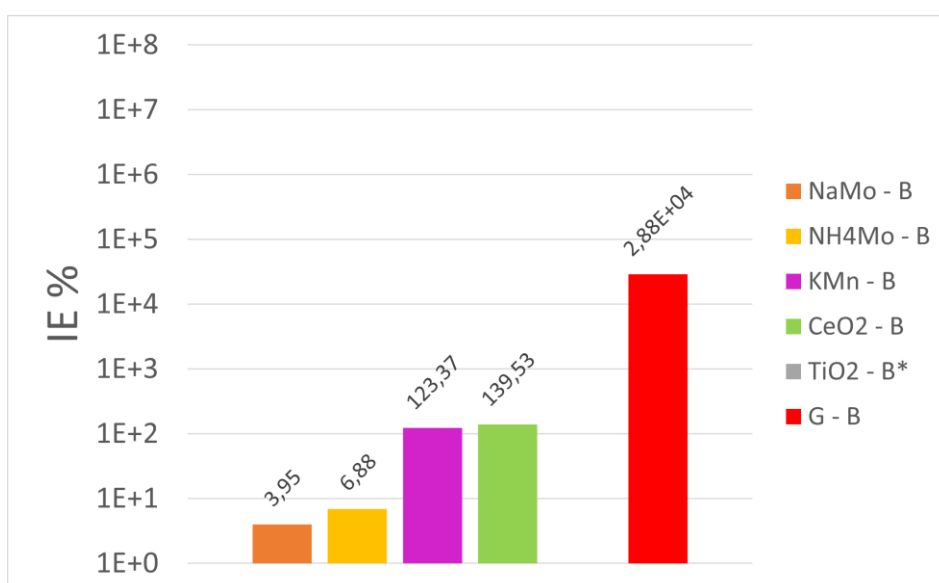


Figura 59: Confronto Inhibition efficiency campioni serie B

3.4 Prove di immersione

I test di immersione sono un utile strumento per valutare la suscettibilità dei materiali a corrosione nel tempo. Ricordando come questi test non forniscono previsioni precise del comportamento dei materiali in condizioni di servizio, in questo capitolo verranno presentati i risultati delle prove EIS svolte dopo l'immersione dei campioni in una soluzione corrosiva (0.1 M di Na_2SO_4 e 0.05 M di NaCl) per 24, 48 e 168 ore.

Forti delle prestazioni globalmente migliori dei rivestimenti prodotti a 500Hz e 8min, si è scelto di sottoporre solamente i campioni serie A ai test di corrosione accelerata.

Durante questo periodo, è attesa una riduzione della resistenza alla corrosione dei campioni a causa della progressiva degradazione dello strato di ossidi, che risulta nel tempo meno efficace nella protezione del substrato. L'attacco corrosivo ha origine presso i difetti del rivestimento (porosità, cricche, pancake) per effetto degli ioni Cl^- e SO_4^{2-} dissolti in soluzione. Questi ioni diffondono attraverso il rivestimento fino ad entrare in contatto con il substrato; quindi, reagiscono con gli ossidi all'interfaccia determinando reazioni di idrolisi e la produzione di idrossidi metallici $\text{Al}(\text{OH})_3$. Nelle zone anodiche si verifica un aumento dell'acidità e il film protettivo si dissolve progressivamente. Gli ioni idrossidi reagiscono infatti per formare complessi solubili come AlCl_3 e AlOCl , che disperdendosi nell'elettrolita, aumentano l'area esposta a corrosione. [42]

Volendo tenere conto di come, a seguito della permanenza prolungata in soluzione, il processo corrosivo sia controllato da fenomeni di trasporto delle specie aggressive attraverso le intricate porosità del rivestimento, i circuiti equivalenti utilizzati per il fitting sono stati modificati introducendo l'elemento di Warburg *porous bounded*. Questo particolare elemento di Warburg è stato scelto tenendo in considerazione la morfologia dei rivestimenti e la forma dei diagrammi di Nyquist, in affidamento con quanto riportato da Dilimon e colleghi.[43]

Il circuito equivalente utilizzato prevede due sole costanti di tempo e la distinzione tra gli elementi relativi alle proprietà del layer interno (R_{in} e CPE_{in}) e quelli relativi al layer esterno (R_{out} , CPE_{out}).

La resistenza alla polarizzazione e il relativo elemento a fase costante non sono più necessari in questo modello i quanto l'elettrolita viene considerato permeato fino al substrato.

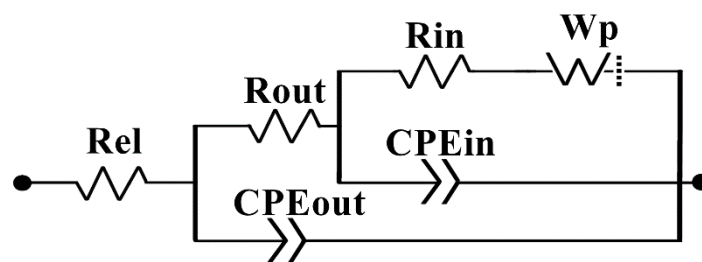


Figura 60: Circuito equivalente utilizzato per il fitting delle prove dopo EIS di immersione.

Nelle figure 61 - 67 sono presentati i diagrammi di bode e Nyquist relativi ai vari additivi e per diversi tempi di immersione. Nelle tabelle 31 - 38 sono invece presentati i risultati relativi al fitting.

Discussione:

I risultati ottenuti mostrano con decisione l'effetto sulla resistenza a corrosione della prolungata esposizione all'ambiente corrosivo. In particolare, all'aumentare del tempo di permanenza in soluzione, i campioni vedono un repentino calo della resistenza a corrosione, seguita da una fase di stabilizzazione verso valori nell'ordine di $10^4 \Omega/\text{cm}^2$. La decrescita della velocità di degradazione è un risultato coerente con le aspettative teoriche, ed è associato all'elevata stabilità alla corrosione dei rivestimenti. Invece, come precedentemente discusso, l'inizialmente alto valore di resistenza sarebbe dovuto alla compattezza di questi, che ritardano ma non impediscono la penetrazione dell'elettrolita. Sarebbero infatti le porosità superficiali a determinare il drammatico calo della resistenza, consentendo all'elettrolita di raggiungere il substrato.

Una volta instaurato il processo corrosivo la resistenza offerta del rivestimento (R_c) cala velocemente ma, in particolare, il layer maggiormente compromesso pare essere il layer esterno, che poroso risulta più suscettibile.

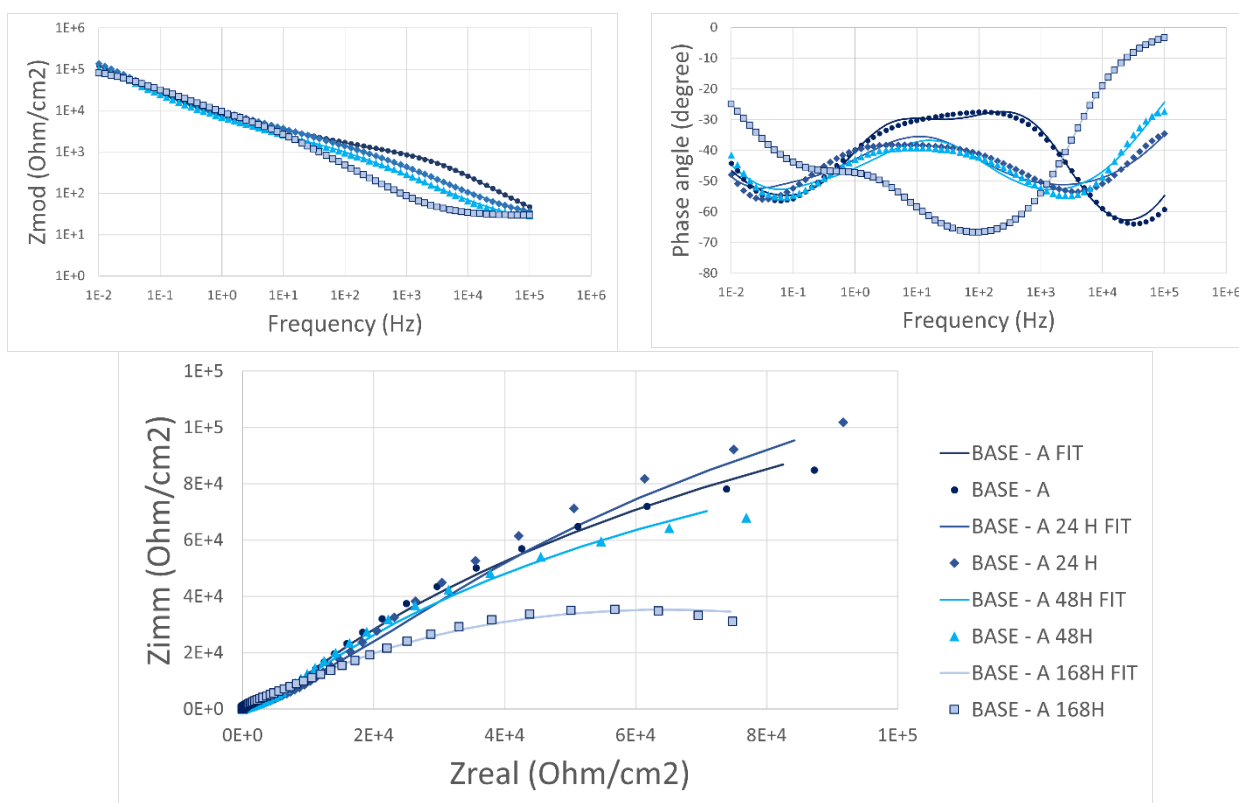


Figura 61: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni Base - A dopo 24, 48, 168 h

	Base – A 24h	Base – A 48h	Base – A 168h
Rel (Ω/cm^2)	15	17,88	28,74
Rout (Ω/cm^2)	4,43E+03	2,33E+03	8,29E+03
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	9,66E-06	9,35E-06	1,13E-05
Nout	6,27E-01	6,78E-01	8,09E-01
Rin (Ω/cm^2)	1,37E+04	1,09E+04	1,20E+03
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,52E-05	3,60E-05	3,31E-05
Nin	6,53E-01	6,35E-01	6,37E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	1,08E-05	1,10E-05	3,56E-07
Bw	5,35E+00	3,523	4,15E-02
X ²	2,96E-03	2,59E-03	3,55E-03
Rtot (Ω/cm^2)	1,81E+04	1,32E+04	9,52E+03

Tabella 31: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione Base – A

Il campione che più sembra soffrire l'attacco delle specie corrosive è, come si può vedere schematizzato in figura 64, il rivestimento Base – A che, probabilmente mancando l'azione di uno stabilizzante, raggiunge il valore più basso di resistenza a polarizzazione. Questo risultato, minore persino rispetto al campione non trattato, è plausibile e giustificabile. Infatti, la presenza di un rivestimento isolante risulta deleterio qualora si verificano fenomeni di corrosione localizzata, dove le zone esposte all'elettrolita e che risentono di una insufficiente areazione si dissolvono preferenzialmente e ad elevata velocità. Il campione base si caratterizza inoltre di un risultato peculiare, ovvero un iniziale innalzamento della curva di Nyquist dopo le prime 24 ore di immersione. Tale fenomeno non è estraneo alla letteratura, che riporta come talvolta l'accumularsi di prodotti di corrosione possa risultare in falsamente elevate resistenze alla polarizzazione.

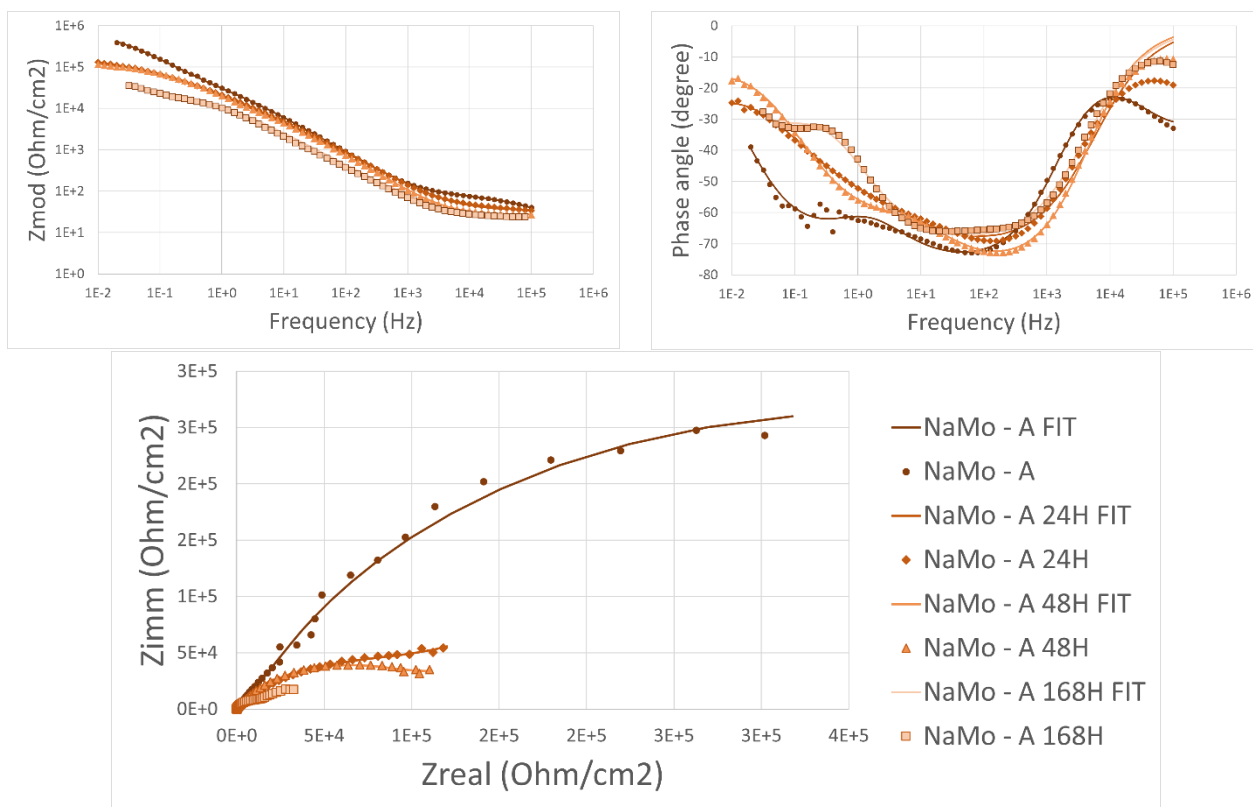


Figura 62: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni NaMo - A dopo 24, 48, 168 h

	NaMo – A 24h	NaMo – A 48h	NaMo – A 168h
Rel (Ω/cm^2)	34	27,18	22,47
Rout (Ω/cm^2)	2,07E+04	8,10E+03	2,21E+04
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	7,03E-06	4,82E-06	1,47E-05
Nout	7,96E-01	8,72E-01	7,85E-01
Rin (Ω/cm^2)	1,08E+05	1,03E+05	3,40E+04
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	9,80E-06	8,65E-06	1,07E-04
Nin	5,88E-01	6,75E-01	9,06E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	6,99E-05	1,52E-04	7,03E-04
Bw	1,08E+03	154,1	6,156
X ²	4,00E-03	9,75E-04	1,39E-03
Rtot (Ω/cm^2)	1,28E+05	1,11E+05	5,61E+04

Tabella 32: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione NaMo – A

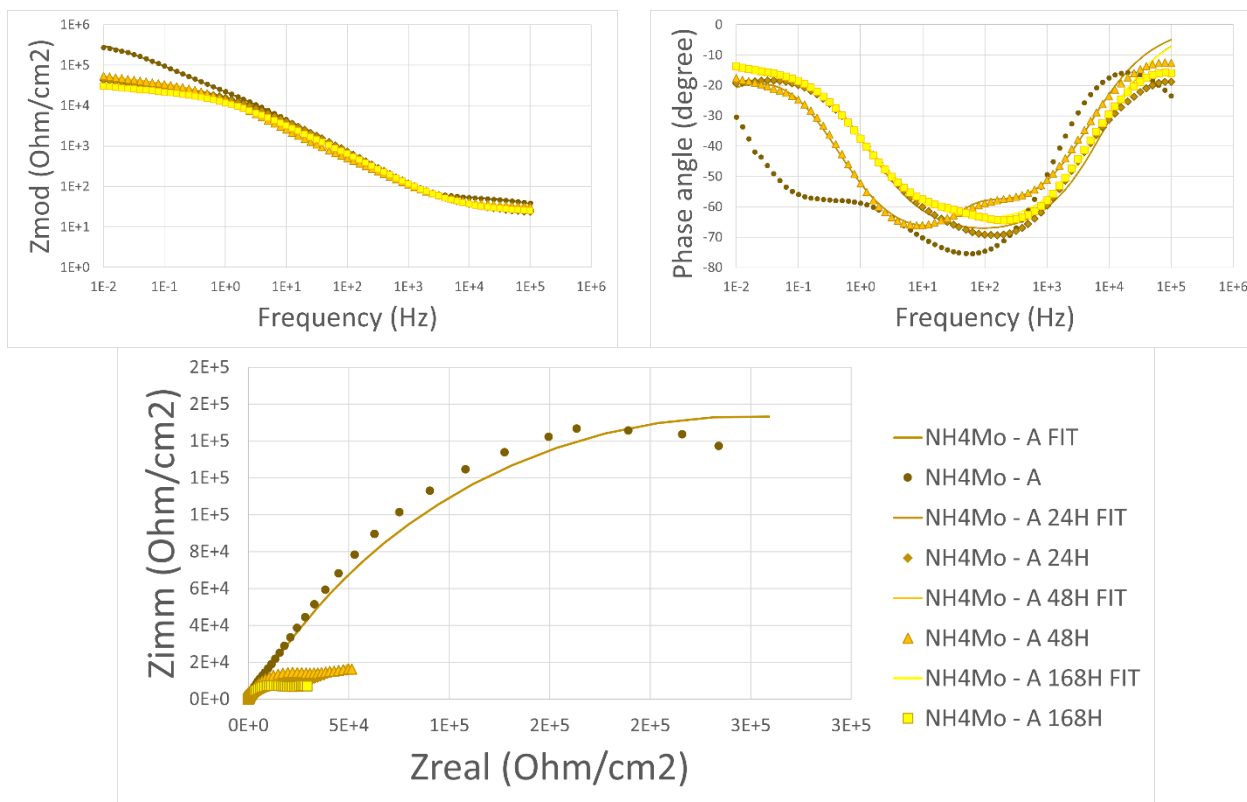


Figura 63: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni NH4Mo - A dopo 24, 48, 168 h

	NH4Mo – A 24h	NH4Mo – A 48h	NH4Mo – A 168h
Rel (Ω/cm^2)	23,33	31,81	23,54
Rout (Ω/cm^2)	2,36E+04	2,31E+03	1,54E+04
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	9,08E-06	1,31E-05	1,30E-05
Nout	7,81E-01	7,57E-01	7,49E-01
Rin (Ω/cm^2)	5,94E+04	3,58E+04	1,15E+04
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	1,24E-04	1,58E-06	1,22E-04
Nin	5,23E-01	9,91E-01	2,55E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	6,60E+00	1,75E-04	-7,89E-08
Bw	4,86E+01	33,12	3,71E-01
X ²	4,05E-03	1,27E-03	1,51E-03
Rtot (Ω/cm^2)	8,31E+04	3,81E+04	2,69E+04

Tabella 33: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione NH4Mo – A

I campioni NaMo – A e NH4Mo – A mostrano valori di resistenza alla corrosione comparativamente più alti del campione base, e una velocità di degradazione molto minore.

Un comportamento simile è stato osservato anche da Ghorbani et al. [37] in rivestimenti prodotti aggiungendo 3 g/L di Na_2MoO_4 e svolti sulla lega di alluminio AA7075. Secondo gli autori, questa riduzione della velocità di degradazione sarebbe attribuibile alla presenza di ossidi di molibdeno MoO_3 . Infatti, a bassi pH (~ 4), la stabilità degli ossidi di alluminio viene compromessa e questi, dopo sufficiente tempo di esposizione, si dissolvono rendono il rivestimento più ricco in composti di Mo (IV), MoO_3 e $\text{Mo}(\text{OH})_2$. Saranno quindi questi ossidi, più stabili in soluzioni acide, a determinare una minor velocità di degradazione rispettivamente al rivestimento che ne è privo.

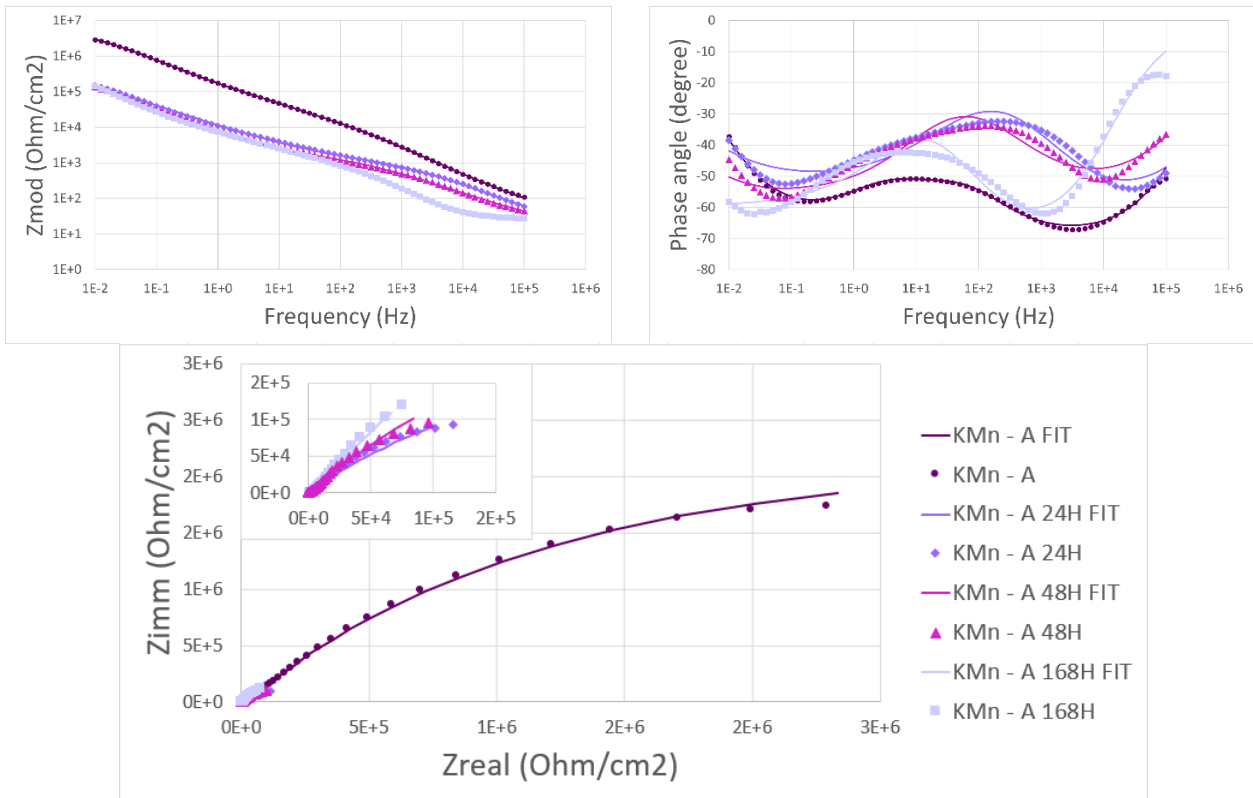


Figura 64: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni KMn - A dopo 24, 48, 168 h

	KMn – A 24h	KMn – A 48h	KMn – A 168h
Rel (Ω/cm^2)	10	16,72	23,8
Rout (Ω/cm^2)	1,47E+03	1,72E+03	2,19E+03
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,70E-06	7,11E-06	5,75E-06
Nout	6,57E-01	6,25E-01	7,88E-01
Rin (Ω/cm^2)	8,68E+05	4,16E+05	4,22E+04
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,92E-05	3,34E-05	4,66E-05
Nin	5,70E-01	6,38E-01	6,38E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	-1,00E-05	4,37E-06	-2,99E-06
Bw	8,07E+00	2,26E+00	1,38E+01
X ²	3,74E-03	4,50E-03	4,66E-03
Rtot (Ω/cm^2)	8,69E+05	4,18E+05	4,44E+04

Tabella 34: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione KMn – A

Il campione KMn – A mostra anch'esso un comportamento in linea con le aspettative. I rivestimenti mostrano un moderato calo della propria resistenza a corrosione a significare come, una volta penetrato a contatto con il substrato, l'elettrolita determini la corrosione del metallo sottostante.

Per lunghi tempi di esposizione l'effetto del permanganato di potassio diviene quindi meno marcata ma, nonostante ciò, la maggiore compattezza del rivestimento consente comunque di migliorare la resistenza a corrosione a lungo termine se confrontata con il campione base.

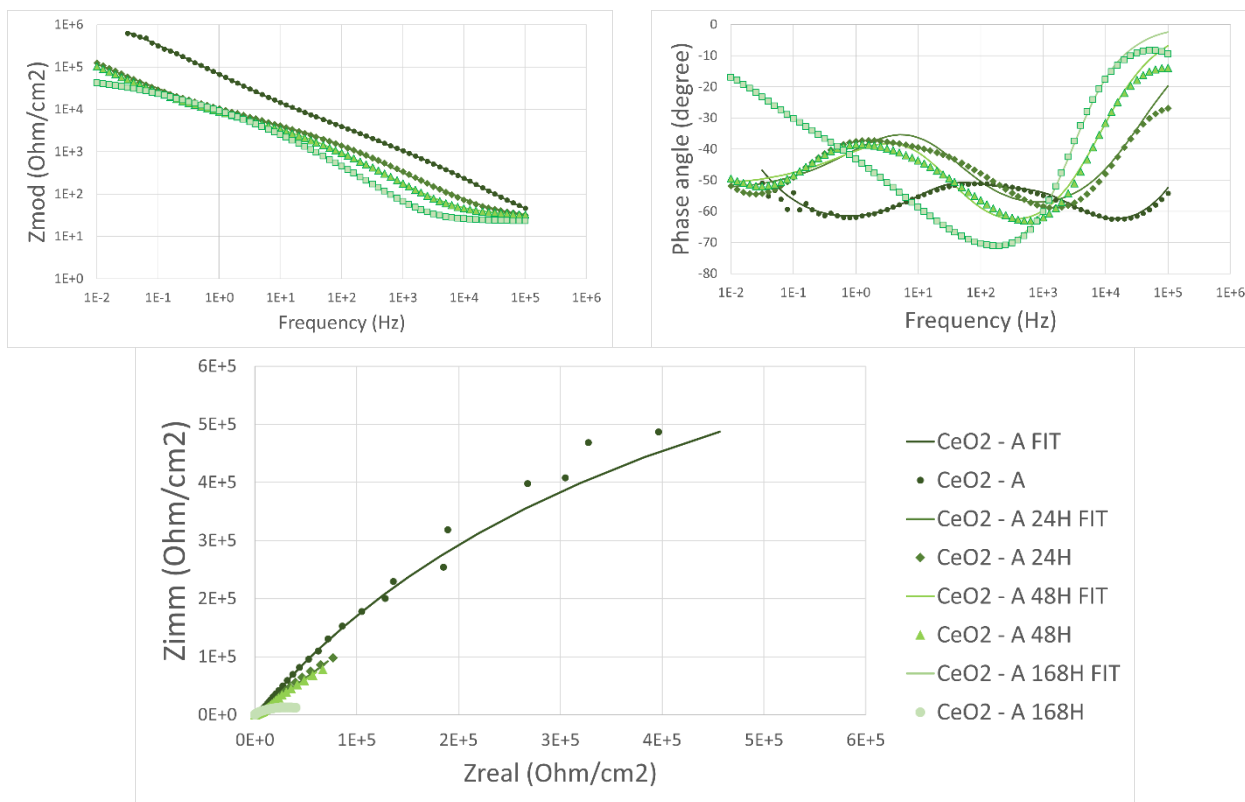


Figura 65: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni CeO₂ - A dopo 24, 48, 168 h

	CeO ₂ - A 24h	CeO ₂ - A 48h	CeO ₂ - A 168h
Rel (Ω/cm^2)	25	32,18	27,59
Rout (Ω/cm^2)	5,02E+03	4,04E+03	3,18E+01
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	6,23E-06	5,69E-06	4,14E-06
Nout	7,10E-01	7,96E-01	9,37E-01
Rin (Ω/cm^2)	1,00E+06	9,52E+04	6,89E+04
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	3,98E-05	4,66E-05	3,62E-05
Nin	5,89E-01	5,77E-01	4,42E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	7,33E-07	3,26E-06	3,74E-02
Bw	5,13E+00	1,60E+01	-6,08E-02
X ²	3,64E-03	2,74E-03	1,09E-04
Rtot (Ω/cm^2)	1,01E+06	9,92E+04	6,90E+04

Tabella 35: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione CeO₂ - A

Il rivestimento CeO₂ - A, diversamente dagli altri campioni, non mostra una così brusca diminuzione della resistenza a corrosione nei primi stadi di immersione, bensì un'iniziale modesta stabilità, poi infranta.

Il risultato può essere attribuito a diversi fattori, ad esempio, come nel caso base alla presenza di alcuni prodotti di corrosione precipitati a protezione del rivestimento, oppure al ruolo del cerio come inibitore catodico. Difatti, secondo Mohedano e colleghi [28], le nanoparticelle di ceria potrebbero aver indotto un effetto *self healing* sui rivestimenti.

Presso i siti catodici, dove il pH cresce localmente per effetto dei processi corrosivi, potrebbe avvenire la conversione di CeO₂ a Ce(OH)₃ che, depositandosi sul substrato, determinerebbe un migliorato effetto barriera. Di conseguenza, questi depositi potrebbero aver indotto una stabilizzazione del layer interno del rivestimento e aver rallentato, almeno in una prima fase, la velocità di degradazione di questo.

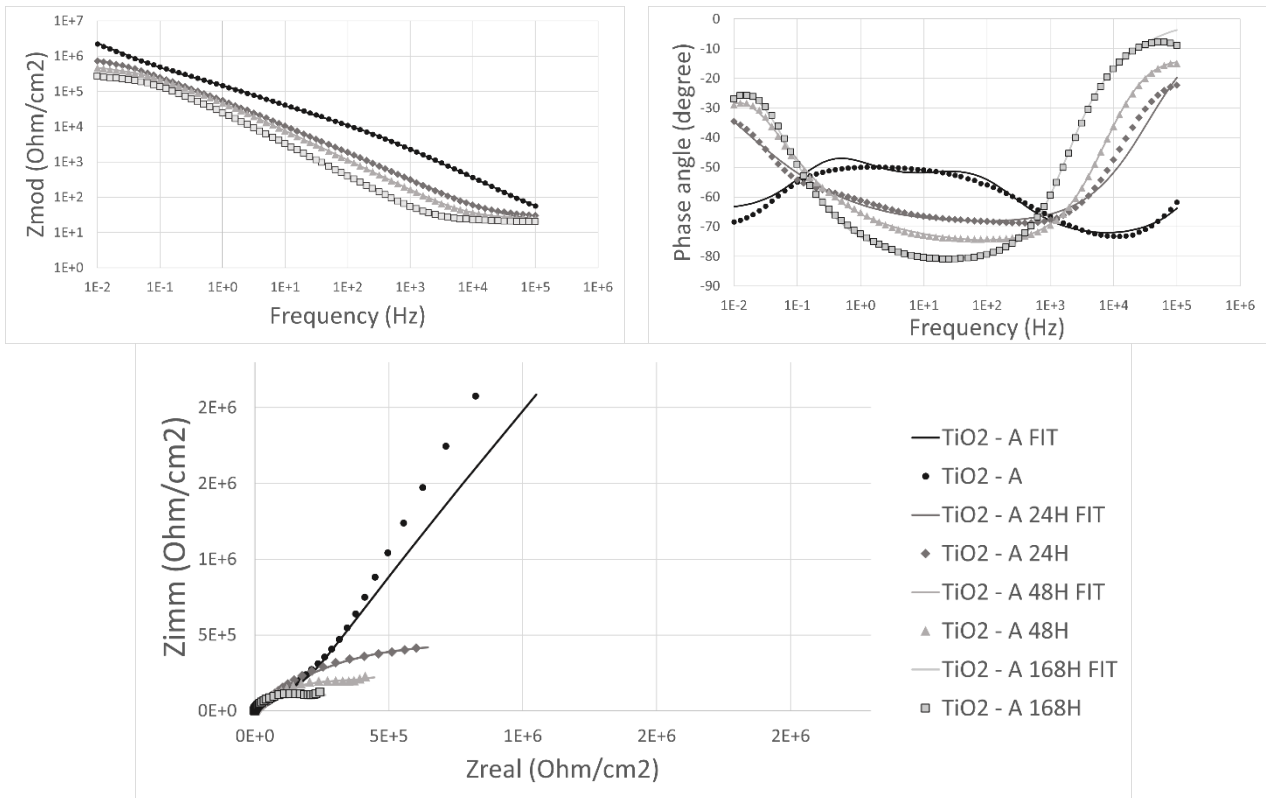


Figura 66 : Diagrammi di bode e nyquist per i campioni TiO2 - A dopo 24, 48, 168 h

	TiO2- A 24h	TiO2- A 48h	TiO2- A 168h
Rel (Ω/cm^2)	25	25	24
Rout (Ω/cm^2)	2,04E+04	100	56,41
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	3,31E-06	2,99E-06	5,45E-06
Nout	7,89E-01	8,66E-01	9,38E-01
Rin (Ω/cm^2)	3,49E+06	5,09E+05	2,77E+05
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,27E-06	2,11E-06	2,99E-06
Nin	4,18E-01	5,94E-01	6,44E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	-3,03E-06	2,40E-05	5,84E-05
Bw	4	8,649	9,784
X ²	1,31E-03	1,10E-03	6,14E-04
Rtot (Ω/cm^2)	3,51E+06	5,09E+05	2,77E+05

Tabella 36: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione TiO2 - A

	TiO2- A 24h	TiO2- A 48h	TiO2- A 168h
Rel (Ω/cm^2)	25,89	20	56,46
Rout (Ω/cm^2)	30,67	29,09	30
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,82E-06	2,72E-06	4,34E-06
Nout	5,72E-01	6,22E-01	7,54E-01
Rin (Ω/cm^2)	1,50E+06	5,68E+05	2,65E+05
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,22E-06	2,48E-06	3,86E-06
Nin	8,20E-01	8,85E-01	9,65E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	3,46E-05	3,23E-05	5,31E-05
Bw	2,976	3,21	3,634
X ²	6,37E-04	1,71E-04	4,92E-04
Rtot (Ω/cm^2)	1,50E+06	5,68E+05	2,65E+05

Tabella 37: Fitting alternativo prove EIS a diversi tempi di immersione per campione TiO2 - A, ottenuto utilizzando l'elemento di Warburg bounded

Le prove di immersione condotte sul campione TiO₂ – A dimostrano, in accordo con i test precedenti, come l'aggiunta delle nanoparticelle di TiO₂ sia estremamente vantaggiosa per il miglioramento delle proprietà di resistenza alla corrosione di un rivestimento PEO, permettendo di ottenere i migliori risultati di resistenza alla corrosione nel tempo. In particolare, le nanoparticelle di TiO₂ incorporate nella spessa e compatta struttura del layer di ossido, hanno dimostrato di poter agire come inibitori di corrosione, impedendo il trasporto degli ioni di cloruro attraverso i micro-pori e riducendo il rischio di corrosione del substrato metallico. Questo comportamento è stato attribuito alla capacità delle nanoparticelle di TiO₂ di sostituirsi con le molecole d'acqua nell'interfaccia superficie/coating, creando una barriera chimica contro l'attacco degli ioni corrosivi. [23]

Inoltre, similmente alle prove svolte a tempo di immersione 0h, il rivestimento TiO₂ – A può essere fittato con successo utilizzando il circuito in figura 56 e che prevede l'utilizzo di un elemento di Warburg bounded piuttosto che un elemento poroso. Questo fitting alternativo è particolarmente interessante perché risulta notevolmente più accurato rispetto al fitting ufficiale, permettendo di ridurre il X² di un ordine di grandezza.

Il risultato dimostra come anche per tempi di immersione pari a 168 ore il rivestimento abbia mantenuto le sue proprietà barriera e sia risultato efficace nell'impedire la diffusione dell'elettrolita. Tuttavia, un calo della resistenza risulta comunque evidente, soprattutto relativamente al layer esterno che sembra perdere ogni capacità di rinforzo lasciando a protezione il solo layer interno, più ricco in nanoparticelle.

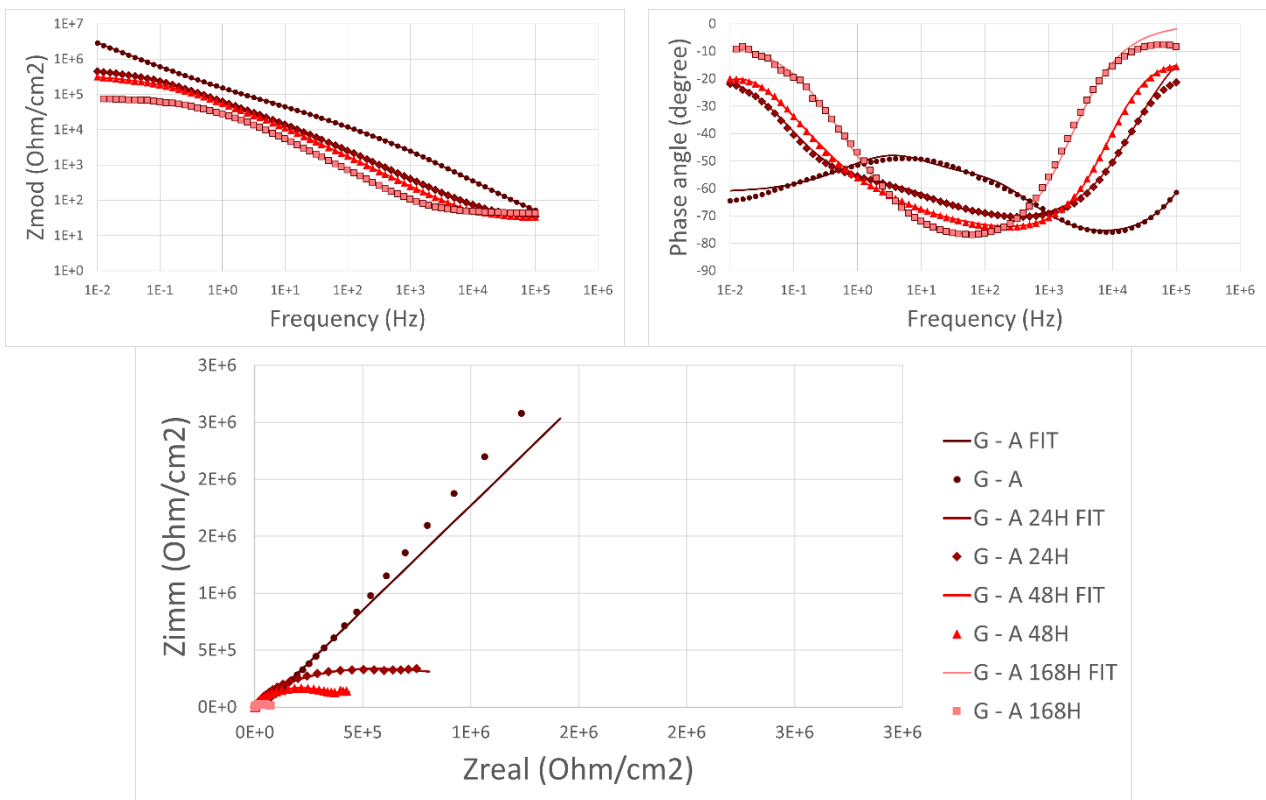


Figura 67: Diagrammi di bode e nyquist per i campioni G - A dopo 24, 48, 168 h

	G – A 24h	G – A 48h	G – A 168h
Rel (Ω/cm^2)	25	25	43,09
Rout (Ω/cm^2)	1,50E+03	114,9	2,06E+04
Yout ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	2,13E-06	3,09E-06	4,16E-06
Nout	8,23E-01	8,77E-01	9,00E-01
Rin (Ω/cm^2)	1,12E+06	3,77E+05	5,46E+04
Yin ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	7,50E-07	4,69E-14	8,18E-06
Nin	4,03E-01	4,90E-04	5,17E-01
Yw ($\text{F}\cdot\text{Hz}^{1-N}$)	3,06E-05	3,46E-05	3,68E-04
Bw	28,35	7,68E+00	104,2
X ²	1,80E-03	1,48E-03	1,25E-03
Rtot (Ω/cm^2)	1,12E+06	3,77E+05	7,53E+04

Tabella 38: Fitting prove EIS a diversi tempi di immersione per campione G - A

Il campione G – A, contrariamente agli ottimi risultati mostrati nelle prove di polarizzazione ed EIS a tempo di immersione 0, vedono la più alta velocità di degradazione con una diminuzione della resistenza di polarizzazione di 4 ordini di grandezza in sole 24 ore. Per tempi di esposizione di 168 ore la resistenza a corrosione decresce ancora, fino a rassomigliare a quella dimostrata dal campione CeO₂ – A.

Per quanto in letteratura non siano ancora molti gli studi che hanno svolto prove di immersione simili, Sabouri e colleghi [44], hanno valutato la resistenza alla polarizzazione di rivestimenti PEO svolto su alluminio CP e utilizzando nanotubi di grafene come additivo. I ricercatori hanno riscontrato un comportamento simile per quanto riguarda l'iniziale ed estremamente brusca diminuzione della resistenza a corrosione. Una possibile spiegazione al fenomeno può essere ritrovata nel ruolo del grafene in quanto inibitore anodico. È risaputa la capacità del grafene, grazie al carbonio ibridato sp² di accelerare la reazione di passivazione creando su un substrato di alluminio un layer di ossido resistente alla corrosione. Eppure, il grafene, depositandosi in modo maggioritario all'interno dei difetti del rivestimento, i luoghi più facilmente soggetti alla permeazione delle specie aggressive e all'attacco corrosivo, potrebbe, a causa del suo potenziale estremamente nobile, creare un fenomeno di corrosione galvanica. L'ipotesi è supportata da uno studio sull'effetto del grafene sulla protezione catodica garantita da un rivestimento epossidico ricco in zinco, dal quale risulta come la presenza ad alte concentrazioni di grafene sia deleterio per il rivestimento causando coppie galvaniche.

Considerazioni riassuntive:

In conclusione, in figura 68 e 69 sono graficate le resistenze alla polarizzazione al variare del tempo, mentre in tabella 39 sono riportati i tassi di degradazione, calcolati come tangenti delle rette.

Dal diagramma è possibile confermare come tutti i campioni prodotti tramite l'aggiunta di additivi dimostrino un'aumentata stabilità alle condizioni di prova rispettivamente al campione base. Inoltre, ogni campione mostra una brusca diminuzione della resistenza a polarizzazione nelle prime 24h a comprova dell'avvenuta penetrazione dell'elettrolita all'interno delle porosità fino al contatto con il substrato. Di conseguenza, il rivestimento perde l'iniziale effetto barriera e cede al fenomeno corrosivo; la resistenza alla polarizzazione dei rivestimenti cala gradualmente fino al raggiungimento di un valore plateau dello stesso ordine di grandezza del campione non rivestito. La stabilizzazione della resistenza a polarizzazione presso tale valore indica come il rivestimento risulti degradato al punto da non garantire più alcuna protezione.

Il ruolo dell'additivo si palesa nella diversa tendenza alla degradazione dei campioni funzionalizzati. Infatti, è possibile notare come i campioni Base - A, NaMo - A, NH₄Mo - A, coerentemente al valore minore di resistenza alla polarizzazione iniziale, siano caratterizzati dalla minor velocità di degradazione a significare come il valore di resistenza alla polarizzazione fosse già in partenza simile al plateau. Invece, i campioni che più risentono della permanenza in soluzione sono i campioni inizialmente più prestanti, ovvero coloro in cui l'effetto barriera rappresenta inizialmente il principale punto di forza. Infatti, i campioni G - A e TiO₂ - A, soffrono molto la diffusione dell'elettrolita, che almeno per il caso G - A comporta quasi immediatamente la perdita dell'iniziale vantaggio rispetto agli altri additivi. Il campione TiO₂ - A si conferma invece l'additivo più prestante, quello che maggiormente mantiene la stabilità alle condizioni aggressive di prova.

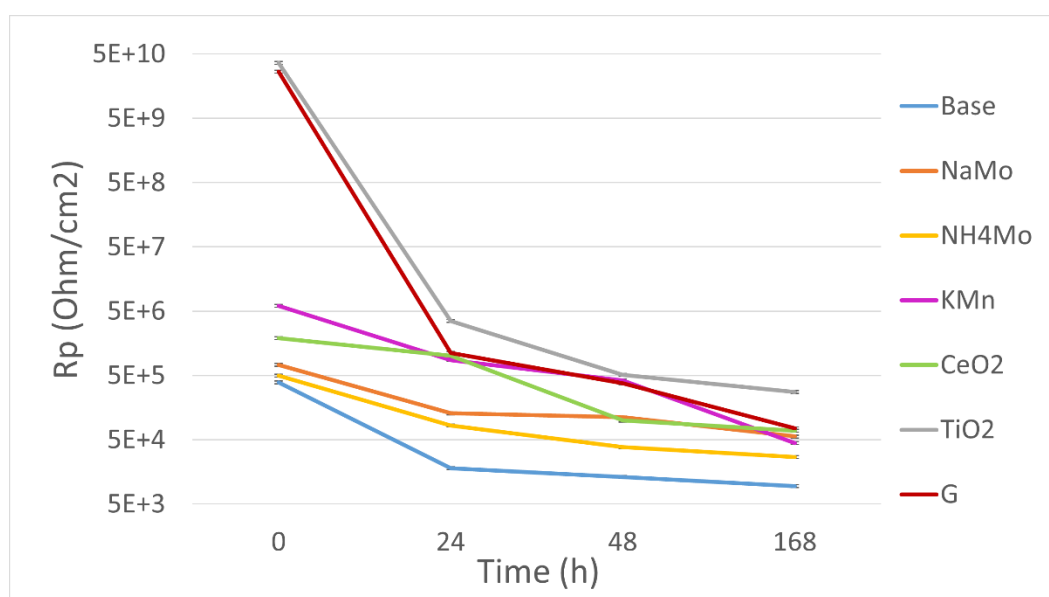
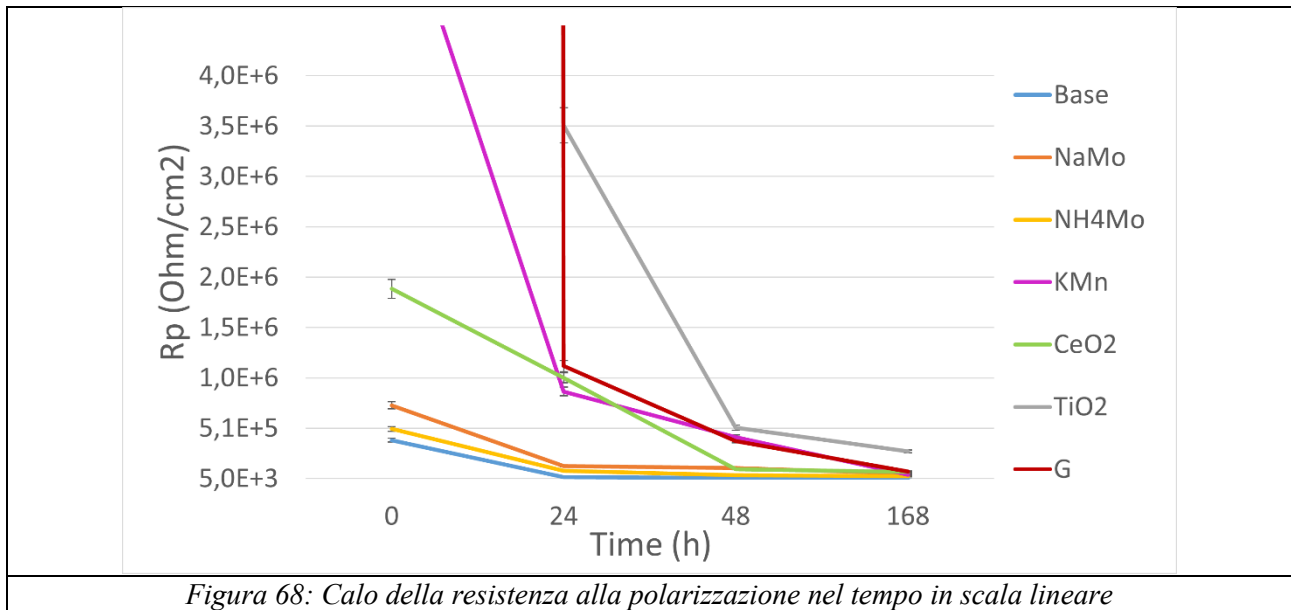


Figura 68: Calo della resistenza alla polarizzazione nel tempo in scala logaritmica



Velocità di degradazione			
Campione	24h	480h	168h
Base – A	1,54E+04	203	30,9
NaMo – A	2,52E+04	712	460
NH4Mo – A	1,73E+04	1870	93,2
KMn – A	2,14E+05	1,88E+04	3,11E+03
CeO2 – A	3,68E+04	3,77E+04	2,52E+02
TiO2 – A	1,52E+09	1,25E+05	1,93E+03
G – A	1,10E+09	3,10E+04	2,52E+03

Tabella 39: Velocità di degradazione

Capitolo 4

Conclusioni

Nel presente elaborato di tesi è stata valutata l'efficacia di alcuni additivi sulla resistenza a corrosione di rivestimenti PEO (plasma electrolytic oxidation) svolti su lega di alluminio AlSi10Mg prodotta SLM. Gli additivi investigati sono stati: sali di Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e KMnO_4 , nanoparticelle di CeO_2 e TiO_2 , e nanosheet di grafene.

Per garantire un confronto il più equo possibile e cercare di isolare l'effetto dell'additivo dai parametri di processo ogni additivo è stato aggiunto alla soluzione in concentrazione ottimizzata e i rivestimenti sono stati prodotti con due serie di parametri differenti, denominate serie A e B. Le due serie differiscono per frequenza di pulsazione (500Hz A e 200Hz B) e tempo di processo (8 min A e 20 min B). Le conclusioni sull'efficacia dell'additivo sono state tratte attraverso l'analisi della microstruttura, svoltasi mediante osservazioni SEM, XRD, EDS, e sull'analisi del comportamento a corrosione, ottenuto attraverso test EIS svolti a diversi intervalli di tempo (0h, 24h, 48h e 168h) dopo immersione una soluzione aggressiva.

Ruolo dei parametri di processo:

In primo luogo, è stato osservato come la serie di campioni A, indipendentemente della composizione, abbia dimostrato le migliori proprietà a corrosione. L'analisi SEM ha confermato questi risultati, evidenziando come i rivestimenti della serie A siano in media caratterizzati da una maggiore compattezza e una minore porosità, mentre i rivestimenti serie B sono tipicamente più spessi. Inoltre, i rivestimenti A sono risultati i più favorevoli per esaltare le qualità degli additivi. Le prove EIS hanno dimostrato una maggiore differenza tra le resistenze a polarizzazione dei campioni serie A al variare dell'additivo, piuttosto che nella serie B dove le differenze sembrano essere meno marcate.

Questi risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura e sono probabilmente causati dal regime di scarica più morbido ottenuto aumentando la frequenza e diminuendo il tempo di trattamento. Aumentando la frequenza sarebbe infatti possibile indurre una maggiore instabilità del campo elettrico, che genera scariche di minore potenza e tempo di vita, favorendo la densificazione. Al contrario, un maggior tempo di esposizione è associato a un rivestimento di maggior spessore ma anche alla formazione di scariche di elevata potenza e limitata mobilità che possono danneggiarlo.

Analisi XRD e EDS:

I risultati delle analisi XRD e EDS mostrano che in tutti i casi gli additivi sono stati incorporati con successo. I sali sono stati incorporati a seguito di un processo di dissoluzione, migrazione all'anodo e riduzione, mentre le nanoparticelle sono state incorporate per elettroforesi. I pattern XRD risultano composti da: alluminio e silicio presenti nel substrato, allumina nelle forme α e γ , silicati (silice amorfa, quarzo e stishovite) e alluminio silicati (albite). Relativamente all'additivo aggiunto sono poi stati identificati MoO_3 per i sali di molibdeno, MnO_2 per il permanganato e le nanoparticelle incorporate qualora aggiunte.

Ruolo degli additivi:

Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$:

I campioni prodotti con l'aggiunta di sali di molibdeno (Na_2MoO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) non sembrano migliorare in modo significativo le proprietà del rivestimento, almeno secondo le prove EIS a tempo di immersione nullo, producendo risultati solo di poco superiori al campione base. L'analisi SEM mostra come entrambi gli additivi, in entrambe le condizioni di processo, producano un rivestimento poroso, poco aderente e sottile ($< 10\mu\text{m}$), probabilmente a causa degli ioni molibdato che occludono i canali di scarica e interferiscono nell'evoluzione

dei gas. Per cui, nonostante l'incorporazione del molibdeno sia stata confermata dalle analisi XRD, questo non sembra essere sufficiente a garantire alcun marcato effetto barriera sulle proprietà a corrosione. Tuttavia, se si considerano le prove di immersione dopo 24, 48, 168 ore gli ossidi di molibdeno permettono di ridurre notevolmente la velocità di degradazione del rivestimento forti della maggiore stabilità ai pH acidi.

KMnO₄:

I campioni prodotti con l'aggiunta di permanganato di potassio vedono una notevole variazione della resistenza a corrosione dipendentemente dai parametri di processo, con il campione KMn – A che possiede performance superiori di un ordine di grandezza rispetto KMn – B. Entrambi i rivestimenti consentono di migliorare le proprietà a corrosione rispetto al rivestimento base e di diminuire la velocità di degradazione della resistenza nel tempo. Infatti, il permanganato si conferma efficace nel suo ruolo di forte ossidante permettendo la formazione di un rivestimento di maggiore spessore (~ 10µm) e compattezza rispetto al rivestimento base.

Nanoparticelle di CeO₂:

L'aggiunta di CeO₂ si conferma positiva per innalzare le performance del rivestimento, determinando maggiore resistenza a corrosione, anche nel tempo, rispetto al campione base. In particolare, il rivestimento CeO₂ – A dimostra una ridotta velocità di degradazione per lunghi tempi di immersione. Le buone performance del rivestimento, soprattutto CeO₂ – A, sarebbero imputate ad un discreto spessore (~ 10µm), alla capacità di CeO₂ di depositarsi all'interno delle porosità occludendole e al suo ruolo di come inibitore catodico.

Nanoparticelle di TiO₂:

I rivestimenti con nanoparticelle di TiO₂ prodotti in condizioni A e B differiscono notevolmente. Il rivestimento A si presenta mediamente spesso (~ 10µm) ma eccezionalmente denso, compatto e aderente, mentre il rivestimento B risulta completamente fallimentare distaccandosi totalmente. Per confronto e con finalità di indagine è stato prodotto un campione alternativo B*, trattato a 200Hz per soli 2 minuti. Questo rivestimento è apparso molto spesso (~ 75µm), ma già parzialmente distaccato. Di conseguenza, il fallimento del rivestimento B viene imputato a scariche eccessivamente potenti ed a elevati stress interni.

Relativamente alle prove di corrosione, il rivestimento A mostra il miglior risultato per resistenza a polarizzazione, mantenendo un'ottima resistenza anche dopo una settimana di immersione. Al contrario, il rivestimento B* che è stato comunque testato, mostra i peggiori risultati per resistenza a corrosione, con valori inferiori non solo rispetto al rivestimento base, ma anche al campione non rivestito.

Gli ottimi risultati del rivestimento A confermano il ruolo di TiO₂ come eccellente additivo, ma da ottimizzare con cura. Infatti, l'ossido si dimostra sia in grado di occludere le porosità depositandovisi all'interno sia di agire come surfactante anodico, modificando l'evoluzione del gas e il grado di porosità, ma risulta anche dannoso qualora le condizioni di processo non siano ottimali, determinando un fenomeno plasmatico estremamente violento e deleterio.

Nanoparticelle di Grafene:

Infine, i rivestimenti prodotti con nanosheet di grafene si dimostrano spessi (~ 30µm per serie A e ~ 45µm per la serie B), compatti e con un relativamente basso tasso di porosità, soprattutto all'interfaccia. L'aggiunta di 3 g/L di nanosheet di grafene determina risultati notevoli, rendendo i campioni tra i più performanti della loro serie. Tuttavia, la loro resistenza a corrosione cala considerabilmente a valori comparabili con gli altri additivi se mantenuti in immersione.

Gli ottimi risultati precedenti all'immersione suggeriscono l'efficacia dell'additivo nel favorire la crescita del rivestimento. Il grafene aumenta la conducibilità e diminuisce il breakdown potential determinando un regime di scarica morbido e quindi un rivestimento più compatto. Inoltre, dalle analisi EDS pare confermato come il grafene contribuisca ad occludere le porosità depositandovisi all'interno.

Bibliografia

- [1] Mosab Kaseem, Siti Fatimah, Nisa Nashrah, Young Gun Ko, Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance, *Progress in Materials Science* 117 (2021) 100735
- [2] Trattamenti di conversione PEO Martini
- [3] Hussein RO, Nie X, Northwood DO, Yerokhin A, Matthews A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *J Phys D Appl Phys* 2010;43:105203.
- [4] Cheng YL, Xue ZG, Wang Q, Wu XQ, Matykina E, Skeldon P, et al. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation Coatings from study of an Al-Cu- Li alloy. *Electrochim Acta* 2013;107:358–78.
- [5] Reihane Aliramezani, Keyvan Raeissi, Monica Santamaria, Amin Hakimizad, Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing KMnO₄ additive, *Surface and Coatings Technology*, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.056>
- [6] Run Liu, Jie Wu, Wenbin Xue, Yao Qu, Chaolin Yang, Bin Wang, Xianying Wu, Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy, *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 284e292
- [7] Snizhko LO, Yerokhin AL, Pilkington A, Gurevina NL, Misnyankin DO, Leyland A, et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochim Acta* 2004;49:2085–95.
- [8] Soumya Sikdar, Pramod V. Menezes, Raven Maccione, Timo Jacob, Pradeep L. Menezes, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. *Nanomaterials* 2021, 11, 1375. <https://doi.org/10.3390/nano11061375>
- [9] Lord Famiyeh, Xiaohu Huang, Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications. *Modern Concepts in Material Science*, Novembre 2019
- [10] Sowa, M.; Simka, W. Effect of DC plasma electrolytic oxidation on surface characteristics and corrosion resistance of zirconium. *Materials* 2018, 11, 723. [CrossRef]
- [11] Akbar, A.; Qaiser, M.A.; Hussain, A.; Mustafa, R.A.; Xiong, D. Surface modification of aluminum alloy 6060 through plasma electrolytic oxidation. *Int. J. Eng. Work.* 2017, 4, 114–123.
- [12] Ewa Wierzbicka, Bahram Vaghefinazari, Marta Mohedano, Peter Visser, Ralf Posner, Carsten Blawert, Mikhail Zheludkevich, Sviatlana Lamaka, Endzhe Matykina and Raúl Arrabal, Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: Part II—PEO and Anodizing, *Materials* 2022, 15, 8515. <https://doi.org/10.3390/ma15238515>
- [13] L. Pezzatoa, M. Dabalà, Silvia Gross, K. Brunelli, Effect of microstructure and porosity of AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting on the corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings, *Surface & Coatings Technology* 404 (2020) 126477.
- [14] A Sharma, YJ Jang, JP Jung (2017) Effect of KOH to Na₂SiO₃ ratio on microstructure and hardness of plasma electrolytic oxidation coatings on AA 6061 alloy. *J Mater Eng Perform* 26(10): 5032-5042.
- [15] A Ayday, M Durman (2015) Growth characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys. *Acta Physica Polonica* 127(4): 886-887.
- [16] M Kaseem, HW Yang, YG Ko (2017) Toward a nearly defect-free coating via high-energy plasma sparks. *Sci Rep* 7(1): 2378.

- [17] Wang, S.; Liu, X.; Yin, X.; Du, N. Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2020, 381, 125214. [CrossRef]
- [18] Wang R qiang, Wu Y kang, Wu G rui, Chen D, He D lei, Li D, et al. An investigation about the evolution of microstructure and composition difference between two interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al. *J Alloys Compd* 2018;753:272–81.
- [19] Sah SP, Tatsuno Y, Aoki Y, Habazaki H. Dielectric breakdown and healing of anodic oxide films on aluminium under single pulse anodizing. *Corros Sci* 2011; 53:1838–44.
- [20] M. Kaseem, Y.H. Lee, Y.G. Ko, Incorporation of MoO₂ and ZrO₂ particles into the oxide film formed on 7075 Al alloy via micro-arc oxidation, *Mater. Lett.* 182 (2016) 260e263.
- [21] M. Kaseem, Y.G. Ko, Electrochemical response of Al₂O₃-MoO₂-TiO₂ oxide films formed on 6061 Al alloy by plasma electrolytic oxidation, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) C587eC592.
- [22] M. Kaseem, M.P. Kamil, Y.G. Ko, Electrochemical response of MoO₂-Al₂O₃ oxide films via plasma electrolytic oxidation, *Surface & Coatings Technology* 322 (2017) 163–173
- [23] M. Kaseem, J. H. Min, Y. G. Ko, Corrosion behavior of Al-1wt% Mg-0.85wt%Si alloy coated by microarc-oxidation using TiO₂ and Na₂MoO₄ additives: Role of current Density, *Journal of Alloys and Compounds* 723 (2017) 448e455
- [24] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimizad, An investigation of the characteristics of Al₂O₃/TiO₂ PEO nanocomposite coating. *Applied Surface Science* 351 (2015) 13-26
- [25] R. Aliramezani, et al., Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing KmnO₄ additive, *Surf. Coat. Technol.* 329 (2017) 250–261
- [26] F. Shamsi, M. Khorasani*, S.M. Lari Baghal, Effect of potassium permanganate on corrosion and wear properties of ceramic coatings manufactured on CP-aluminum by plasma electrolytic oxidation, *Surface & Coatings Technology* 346 (2018) 63–72, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.050>
- [27] T. Arunnellaiappan, M. Ashfaq, L. Rama Krishna, N. Rameshbabu, Fabrication of corrosion resistant Al₂O₃-CeO₂ composite coating on AA7075 via plasma electrolytic oxidation coupled with electrophoretic deposition, *Ceramics International* 42(2016)5897–5905, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.136>
- [28] M. Mohedano, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy, *Materials and Design* 86 (2015) 735–744, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.132>
- [29] W. Liu, Y.Liu, Y. Lin, Z. Zhang, S. feng, M. Talha, Y. Shi, T. Shi, Effects of graphene on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on D16T Al alloy, *Applied Surface Science* 475 (2019) 645–659
- [30] Y. Zong, R.G. Song, T.S. Hua, S.W. Cai, C. Wang, Effects of graphene additive on microstructure and properties of MAO ceramic coatings formed on AA7050, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 056558, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0779>
- [31] Francesca Valentini, Selective laser melting di rame e sue leghe, tesi di laurea, Alma Mater Studiorum, 2020, Lorella Ceschini
- [32] Anna Pantarelli, Trattamenti termici della lega AlSi10Mg realizzata mediante Additive Manufacturing: microstruttura e proprietà meccaniche, Tesi di Laurea Magistrale, Università di Torino, 2019, Prof. Claudio Francesco Badini, Dott.ssa Elisa Padovano, Ing. Fabio D’Aiuto

- [33] Francesco Trevisan, Flaviana Calignano, Massimo Lorusso, Jukka Pakkanen, Alberta Aversa, Elisa Paola Ambrosio, Mariangela Lombardi, Paolo Fino, Diego Manfredi, On the Selective Laser Melting (SLM) of the AlSi10Mg Alloy: Process, Microstructure, and Mechanical Properties, *Materials* 2017, 10, 76; doi:10.3390/ma10010076
- [34] L. Pezzato, C. Gennari, M. Franceschi, K. Brunelli, Influence of silicon morphology on direct current plasma electrolytic oxidation process in AlSi10Mg alloy produced with laser powder bed fusion, *Scientific Reports* (2022) 12:14329, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18176-x>
- [35] Azad Mohammed, Avin Abdullah, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW, *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics – HERVEX*, ISSN 1454 - 8003
- [36] Mikhail M. Krishtal, Alexander V. Katsman, Anton V. Polunin, Effects of silica nanoparticles addition on formation of oxide layers on Al–Si alloy by plasma electrolytic oxidation: The origin of stishovite under ambient conditions, *Surface & Coatings Technology* 441 (2022) 128556
- [37] Ghorbani, R.; Rahmati, M.; Raeissi, K.; Hakimizad, A.; Santamaria, M. Effect of Molybdate on Corrosion Performance of Oxide Coating Produced on 7075 Al Alloy Using PEO. *Coatings* 2022, 12, 184. <https://doi.org/10.3390/coatings12020184>
- [38] In Jun Hwang, Byung Uk Lee, Young Gun Ko, Dong Hyuk Shin, Corrosion response of annealed oxide film of pure Mg via plasma electrolytic oxidation in an electrolyte containing KMnO₄, *Journal of Alloys and Compounds* 509S (2011) S473–S477
- [39] Seehra MS, Geddam UK, Schwegler-Berry D, Stefaniak AB. Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials. *Carbon* N Y. 2015 Dec;85:818-823. doi: 10.1016/j.carbon.2015.08.109. Epub 2015 Sep 4. PMID: 28316338; PMCID: PMC5354470.
- [40] Ramesh Babu Nagumothu, Arunnellaiappan Thangavelu, Arun Mohan Nair, Arun Sukumaran, Tomson Anjilivelil, Development of Black Corrosion-Resistant Ceramic Oxide Coatings on AA7075 by Plasma Electrolytic Oxidation, *Trans Indian Inst Met* (2019) 72(1):47–53 <https://doi.org/10.1007/s12666-018-1459-9>
- [41] Kazem Babaei, Arash Fattah-alhosseini, Maryam Molaei, The effects of carbon-based additives on corrosion and wear properties of Plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Aluminum and its alloys: A review, *Surfaces and Interfaces* 21 (2020) 100677, <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100677>
- [42] A. Sobolev, D. Bograchev, M. Zinigrad, K. Borodianskiy, Evolution of corrosion on microstructure of ceramic coating produced by plasma electrolytic oxidation in molten salt, *Ceramics International* 48 (2022) 10990–10998, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.318>
- [43] V. S. Dilimon, S. M. A. Shibli, A Review on the Application Focused Assessment of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy
- [44] M. Sabouri, S.M. Mousavi Khoei, Plasma electrolytic oxidation in the presence of multiwall carbon nanotubes on aluminum substrate: Morphological and corrosion studies, *Surface & Coatings Technology* 334 (2018) 543–555, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.10.045>
- [45] Parisa Fathi, Mohsen Mohammadi, Xili Duan, Ali M. Nasiri, A comparative study on corrosion and microstructure of direct metal laser sintered AlSi10Mg_200C and die cast A360.1 aluminum, *Journal of Materials Processing Technology* 259 (2018) 1-14, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.04.013>
- [46] Marina Cabrini, Sergio Lorenzi, Tommaso Pastore, Simone Pellegrini, Diego Manfredi, Paolo Fino, Sara Biamino, Claudio Badini, Evaluation of corrosion resistance of Al–10Si–Mg alloy obtained by means of Direct Metal Laser Sintering, *Journal of Materials Processing Technology* 231 (2016) 326–335, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.12.033>
- [47] Standard reference G3 -14

- [48] Amir Dehghanhadikolaei, Enhance its corrosion behavior of additively manufactured NiTi by micro arcoxidation coating, Master thesis, University of Toledo, 2017, Dr. Mohammad Elahinia
- [49] M. Aliofkhaezrai, R. Shoja Gharabagh, M. Teimouri, M. Ahmadzadeh, Ghasem Barati Darband, H. Hasannejad, Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium, *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016) 376e383, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.315>
- [50] Tae Seop Lim, Hyun Sam Ryu, Seong-Hyeon Hong, Electrochemical corrosion properties of CeO₂-containing coatings on AZ31magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science* 62 (2012) 104–111, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.043>

Ringraziamenti

Vorrei prendermi questo spazio per esprimere i miei più sentiti ringraziamenti a tutti coloro che mi hanno aiutato e supportato durante questo lungo percorso accademico.

In primo luogo, vorrei ringraziare il mio relatore l'Ing. Luca Pezzato per avermi dato l'opportunità di lavorare a questo progetto, per avermi seguito e consigliato durante la redazione dell'elaborato di tesi. Quindi, vorrei ringraziare tutti i PhD e i collaboratori che mi hanno assistito nell'interpretazione dei risultati e in particolare un grande ringraziamento va ad Alessio per la sua infinita disponibilità.

Ci tengo a ringraziare anche la mia famiglia, per avermi supportato economicamente, emotivamente e per non avermi ancora cacciato di casa. Grazie a mio padre Vittorio, per i cui sacrifici sarò sempre riconoscente, a mia madre Arianna e mio fratello Alberto. Grazie anche al mio moroso Giacomo per essere un dispenser umanoide di serotonina.

Grazie anche a tutti i miei amici preferiti per aver reso questi anni speciali. Grazie ai miei amici da Ravenna (Carlo, Matteo I, Matteo II, Riccardo, Margherita, Marianna, Luca, Alessandro), ai miei amici bolognesi (Arianna, Dalia, Erica, Davide, Mirko, Josafath, Yaroslav), ai miei amici di Pavullo e dintorni (Elia, Michele, Ilenia, Tommaso) e infine agli amici sparsi in giro per l'Italia (Giorgia e Benedetta). Grazie anche a Fabio che ha insistito molto per essere inserito in questi ringraziamenti. Vi voglio bene.