



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

**INFLUENZA DI TRATTAMENTI AL PLASMA ATMOSFERICO
COMBINATI CON PROCESSI DI CONVERSIONE SUPERFICIALE
AL CERIO SULLA RESISTENZA A CORROSIONE DI LEGA AA6061**

Relatore: Chia.mo Prof. Manuele Dabalà

Correlatori: Dott.ssa Silvia Gottardello

Ing. Katya Brunelli

Laureanda: Virginia Comazzetto

Matr. n. 621293

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 SCOPO DELLA TESI	1
1.2 L' ALLUMINIO	1
1.2.1 <i>Leghe di alluminio</i>	2
1.2.2 <i>Lega AA6061</i>	2
1.3 LA CORROSIONE	3
1.3.1 <i>Potenziale di equilibrio</i>	4
1.3.2 <i>Diagrammi potenziale vs corrente</i>	5
1.3.3 <i>Passivazione</i>	8
1.3.4 <i>Morfologie di corrosione</i>	8
1.4 CORROSIONE DELL'ALLUMINIO	9
1.4.1 <i>Corrosione per pitting</i>	10
1.4.2 <i>Pitting nell'alluminio</i>	10
1.4.3 <i>Metodi di protezione</i>	13
2. LA CONVERSIONE CHIMICA	15
2.1 ASPETTI GENERALI	15
2.2 LA CERIATURA	15
2.2.1 <i>Superficie ceriata</i>	15
2.2.2 <i>Trattamento usato in laboratorio</i>	17
2.2.3 <i>Lo strato ceriato della lega usata</i>	18
3. IL PLASMA	21
3.1 COS'E' IL PLASMA	21
3.2 PLASMA ATMOSFERICO	23
3.3 ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET (APPJ): DESCRIZIONE	24
3.4 MODALITA' DI TRATTAMENTO	26
4. CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE	29
4.1 MICROSCOPIO OTTICO	29
4.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)	29
4.3 IMMAGINI AL MICROSCOPIO OTTICO	32
4.4 IMMAGINI AL SEM E SPETTRI EDAX	34
4.4.1 <i>Immagini lega 6061</i>	34
4.4.2 <i>Immagini lega 2024</i>	41
5. CURVE DI POLARIZZAZIONE	47
5.1 IL POTENZIOSTATO	47
5.2 SPETTROSCOPIA A IMPEDENZA (EIS)	49
5.3 DATI E ANALISI DELLE PROVE DI CORROSIONE	53
5.3.1 <i>Prove di corrosione in soluzione al 3% di NaCl</i>	53

5.3.2	<i>Prove di corrosione in soluzione all'1% di Na₂SO₄</i>	55
5.3.3	<i>Prove di corrosione in soluzione all'1% di Na₂SO₄ e 0,01% di NaCl</i>	59
5.3.4	<i>Prove di corrosione in soluzione all'1% di Na₂SO₄ e 0,1% di NaCl</i>	62
5.3.5	<i>Altre prove di corrosione in soluzione all'1% di Na₂SO₄ e 0,1% di NaCl</i>	66
5.3.6	<i>Prove di corrosione della lega 2024</i>	69
5.4	PROVE DI IMPEDENZA: ANALISI DEI RISULTATI	70
5.4.1	<i>Prove di impedenza della lega 6061</i>	71
5.4.2	<i>Prove di impedenza della lega 2024</i>	72
6.	CONCLUSIONI	75
7.	BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	77

1. INTRODUZIONE

1.1 SCOPO DELLA TESI

Lo scopo della tesi è quello di determinare se, mediante l'utilizzo congiunto del processo di conversione superficiale con cerio e di quello con plasma atmosferico, la resistenza alla corrosione della lega di alluminio 6061 possa dare risultati migliori rispetto al trattamento soltanto con ciascuno dei due processi. A tale scopo è stato quindi effettuato uno studio con tre tipi di trattamento:

- trattamento solo con plasma atmosferico;
- trattamento di sola conversione superficiale mediante ceriatura;
- trattamento di ceriatura e successivo trattamento con plasma atmosferico.

I risultati sono stati confrontati di volta in volta tra loro e in questo modo si è potuto stabilire in quali condizioni risultava più efficace un trattamento rispetto all'altro, al variare di parametri quali tempo, concentrazione e soluzione per le prove di corrosione.

1.2 L' ALLUMINIO [16]

L'alluminio, dopo silicio e ossigeno, è l'elemento più abbondante sulla terra (8,1%). E' caratterizzato da una bassa densità ($2,71 \text{ g/cm}^3$), basso peso specifico, elevata duttilità, malleabilità, saldabilità, alta conducibilità elettrica e termica, elevata resistenza alla corrosione.

L'alluminio è presente in diversi minerali, ma viene estratto dalla bauxite.

Per migliorare soprattutto le caratteristiche meccaniche viene alligato con altri elementi per costituire una varietà di leghe. Numerosi sono gli elementi solubili nell'alluminio, tra questi Si, Mg, Mn, Cu, Zn: caratteristiche comuni a tutte queste leghe sono basso peso specifico, alta conducibilità termica ed elettrica, bassa temperatura di fusione (tra i 500 e i 650 °C), alto contenuto di alluminio, oltre il 95%.

1.2.1 Leghe di alluminio

La resistenza di un materiale alla corrosione dipende dalla sua struttura e dalla composizione, in particolare dalla presenza di eterogeneità disperse nella matrice che hanno potenziale diverso da questa.

La presenza di queste eterogeneità dà luogo a fenomeni dissipativi per contatto galvanico: in base agli elementi alliganti si hanno effetti diversi sul potenziale di solubilizzazione.

Le leghe di alluminio da deformazione plastica si dividono in base agli elementi presenti; i loro nomi hanno come sigla nXXX, dove n identifica la composizione mentre le X il trattamento termico subito dalla lega.

Le categorie sono:

- 1XXX: alluminio puro
- 2XXX: il principale alligante è il rame ed esso determina una minore resistenza alla corrosione per la formazione di particelle che creano coppie galvaniche con la superficie, favorendo la scarica di idrogeno e ossigeno;
- 3XXX: sono le più resistenti alla corrosione per la presenza di manganese che le nobilita;
- 4XXX: l'elemento in lega principale è il silicio;
- 5XXX: magnesio e manganese conferiscono ottima resistenza alla corrosione;
- 6XXX: i principali elementi in lega sono magnesio e silicio;
- 7XXX: esse contengono zinco e sono le più anodiche tra le leghe di alluminio.

Vediamo nel dettaglio le caratteristiche della lega utilizzata in questo progetto.

1.2.2 Lega AA6061

La composizione della lega è stata indicata nella tabella sottostante 1.1.

La caratteristica fondamentale di questa famiglia di leghe (la 6XXX) è quella di contenere silicio e manganese: essi formano dei precipitati di Mg_2Si che, oltre a conferire una maggior durezza, fungono da zone anodiche rispetto alla matrice. Cromo, rame e ferro invece precipitano come intermetallici e fungono da zone catodiche.

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

Tabella 1.1 - Composizione lega 6061: le quantità sono espresse in % in peso

Il silicio ha inoltre la funzione di migliorare la colabilità, il magnesio aumenta la resistenza alla corrosione, il manganese e il rame quella meccanica.

1.3 LA CORROSIONE [1], [2]

A contatto con soluzioni aggressive i materiali metallici subiscono, attraverso una serie di reazioni chimiche e fisiche, un graduale degrado che è denominato *corrosione*. Esso comporta una alterazione delle caratteristiche non solo superficiali, ma anche prestazionali. La corrosione è il processo che riporta il metallo al suo stato naturale di ossido, ma in tal modo anche al suo deterioramento. Questo avviene perché lo stato di ossido è termodinamicamente più stabile; infatti quasi tutti i metalli in natura devono essere estratti dai minerali da cui provengono attraverso processi metallurgici, e per questo la corrosione è definita anche antimetallurgia. Esso è un processo spontaneo solo se rilascia energia: per l'estrazione dei metalli, infatti, ne viene fornita in quantità notevole.

Esistono due tipi di corrosione, a umido o a secco. La seconda avviene ad alte temperature, in assenza di elettroliti ed è di tipo chimico.

La corrosione a umido è invece la più importante: essa è di tipo elettrochimico e comprende due processi, uno catodico e uno anodico.

La reazione anodica porta all'ossidazione del metallo che si sta corrodendo e che rilascia quindi elettroni:



La reazione catodica prevede l'acquisto da parte della specie che si sta riducendo, cioè l'agente aggressivo presente nell'elettrolita, degli elettroni in numero pari a quelli rilasciati dal metallo. Esistono diverse possibilità per quanto riguarda questo processo:

- riduzione di idrogeno: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- riduzione di ossigeno: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$, in ambiente neutro o basico
 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, in ambiente acido
- riduzione di ioni metallici: $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$

Il passaggio degli elettroni all'interno del metallo dall'anodo verso il catodo produce una corrente elettrica che per convenzione viene indicata in verso opposto, cioè dal catodo verso l'anodo. Nell'elettrolita invece il passaggio di corrente è dovuto al movimento degli ioni positivi dall'anodo verso il catodo e in questo modo il circuito si chiude.

L'insieme di anodo, catodo, elettrolita e conduttore metallico costituisce una *cella di corrosione*.

E' ovvio che tutti gli elettroni rilasciati dal metallo devono essere consumati dalla specie riducente, in quanto lo stato elettrico non deve essere modificato perché il sistema deve risultare elettricamente neutro. Si avrà quindi che l'intensità di corrente anodica sarà pari a quella catodica e il loro valore corrisponde a quello della corrente di corrosione:

$$I_{an} = - I_{cat} = I_{corr}$$

dove $I_{an} = A_{an} * i_{an}$ e $I_{cat} = A_{cat} * i_{cat}$

Non sono le densità di corrente ad essere uguali, perché spesso le due aree sono di ampiezza diversa.

1.3.1 Potenziale di equilibrio

Le reazioni anodica e catodica sono di tipo elettrochimico, per questo si può associare una variazione di energia libera data dalla:

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

dove n è il numero di elettroni, F è la costante di Faraday ($9.6487 * 10^4$ coulomb/mole) e ΔE è la forza elettromotrice del processo: essa è pari alla somma delle variazioni dei potenziali delle due semireazioni $\Delta E = E_c - E_a$. Il processo sarà spontaneo quando $\Delta G < 0$, o quando $\Delta E > 0$.

Quando un metallo è immerso in una soluzione contenente i suoi ioni si stabilisce una condizione di equilibrio secondo la seguente equazione di Nernst:

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]}$$

Sulla superficie si ha la formazione di un piccolo condensatore, con le cariche negative nel metallo da una parte e gli ioni positivi rilasciati dal metallo nell'elettrolita dall'altra. Esso ha una certa tendenza a passare in soluzione, finché non raggiunge l'equilibrio dinamico perché ad un certo punto l'attrazione degli elettroni del metallo impedirà la fuoriuscita di altri ioni.



Il potenziale che c'è nel microcondensatore è quindi il potenziale di equilibrio dato dall'equazione di Nernst.

Noti i valori del potenziale, si può dire quindi che si avrà ossidazione sull'elettrodo a potenziale minore (l'anodo) e riduzione in quello a potenziale maggiore (il catodo), o meglio che ci sarà corrosione quando il potenziale di equilibrio della reazione catodica è maggiore di quello della reazione anodica ($E_c - E_a > 0$). Per valori di potenziale maggiori di E_{eq} , il metallo sarà in condizioni di ossidazione e quindi di corrosione mentre se viene portato a valori inferiori sarà in condizioni di immunità, proteggendosi con i suoi ioni che si depositeranno sulla superficie.

Poiché non è possibile calcolare sperimentalmente i valori del potenziale in presenza di un qualsiasi elettrolita, quello che si fa è misurarli facendo riferimento ad un secondo elettrodo.

L'elettrodo a idrogeno è quello standard ed ha un valore di potenziale nullo per convenzione.

In laboratorio, essendo questo elettrodo scomodo dal punto di vista pratico, ne vengono usati altri. In figura sono elencati i principali elettrodi di riferimento.

Elettrodo di riferimento	Descrizione	Reazione	E (V vs SHE)
Standard a idrogeno (SHE)	$\text{H}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(a=1)$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
Calomelano	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (\text{sat})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,244
Argento/cloruro di argento (0,1M)	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl} (0,1\text{M})$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,288
Argento/argento cloruro/acqua mare	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{acqua mare}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,250
Rame/solfato di rame satturo	$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 (\text{sat})$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,318

Figura 1.1 - Lista elettrodi di riferimento

1.3.2 Diagrammi potenziale vs corrente [20]

Per descrivere bene il fenomeno della corrosione è utile riportare i valori della corrente e del potenziale nei diagrammi proposti da Ulick Richardson Evans, per formare le curve anodica e catodica ottenute per via sperimentale a partire dal potenziale di equilibrio della reazione.

All'aumentare della corrente il potenziale anodico e catodico si discostano da quello di equilibrio di un valore detto sovratensione e indicato con η : esso rappresenta il termine dissipativo speso al procedere della reazione e cresce all'aumentare della velocità di reazione seguendo un andamento logaritmico.

Riportando sullo stesso grafico i due andamenti delle curve caratteristiche si possono individuare il potenziale di corrosione E_{corr} e la corrente di corrosione i_{corr} dati dal punto di intersezione delle due curve, come si vede in figura 1.2. Il potenziale E_{corr} è direttamente misurabile. In generale i grafici sono di tipo semilogaritmico, cioè E vs $\log i$, per avere le caratteristiche lineari.

La differenza tra $E_{\text{eq,c}}$ ed $E_{\text{eq,a}}$ dà l'energia totale dissipata per vincere la resistenza mentre vengono definite sovratensione anodica la quantità $E_{\text{corr}} - E_a$ e sovratensione catodica la quantità $E_{\text{corr}} - E_c$. Le sovratensioni anodiche hanno segno positivo e sono indicate con η_a , mentre quelle catodiche hanno segno negativo e sono indicate con η_c .

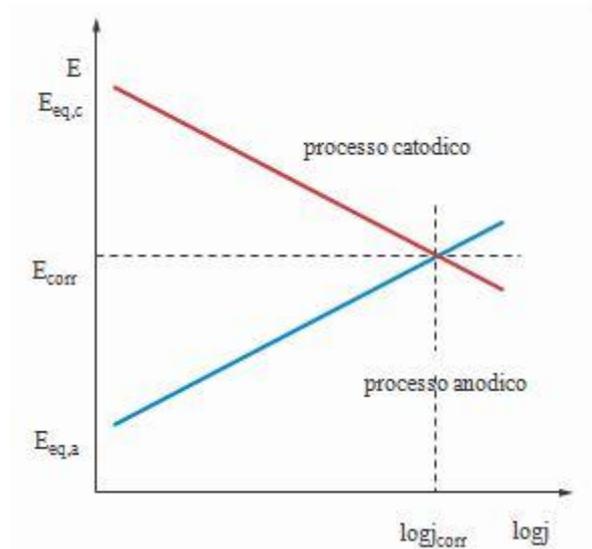


Figura 1.2 - Diagramma di Evans

Nei processi corrosivi esistono due tipi di sovratensione: la sovratensione di attivazione o di trasferimento di carica e la sovratensione di concentrazione.

La prima è connessa a quelle reazioni d'elettrodo che coinvolgono il trasferimento di carica ed essa assume il significato di energia di attivazione analoga a quella delle reazioni chimiche, segue cioè l'equazione di Arrhenius:

$$k(T) = Z e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

dove E_a è l'energia di attivazione riferita a una mole, R la costante dei gas, T la temperatura termodinamica e Z una costante.

L'espressione generale della densità di corrente in funzione della sovratensione è data dalla Butler-Volmer

$$i = i_0 \left(e^{\frac{(1-\beta)zFn}{RT}} - e^{\frac{-\beta zFn}{RT}} \right)$$

dove, come già detto, η è la sovratensione $|E - E_{eq}|$, i_0 la densità di corrente di scambio, β è il fattore di simmetria tra il ramo anodico e catodico (in genere vale 0,5), F la costante di Faraday, z è l'equivalenza della reazione (cioè il numero di elettroni della reazione elettrochimica considerata). L'equazione di Butler-Volmer stabilisce che lo scambio di corrente alla superficie di un elettrodo avviene solo se si supera un'energia di attivazione, cioè dissipando parte del lavoro motore disponibile.

Quando la sovratensione di attivazione è molto grande, anche per bassi valori della corrente scambiata, l'equazione si riduce ad una espressione lineare data dalla legge di Tafel:

$$\eta = a \pm b \log i$$

Il segno + è per i processi anodici, quello - per quelli catodici; a dipende dalla corrente di scambio i_0 e b è la pendenza della retta.

La sovratensione di attivazione dell'idrogeno è legata alla corrente di scambio dell'equazione di Tafel ed è legata alla natura del materiale metallico.

Il problema principale è legato a quella di riduzione dell'ossigeno che è, in generale, il processo catodico più importante.

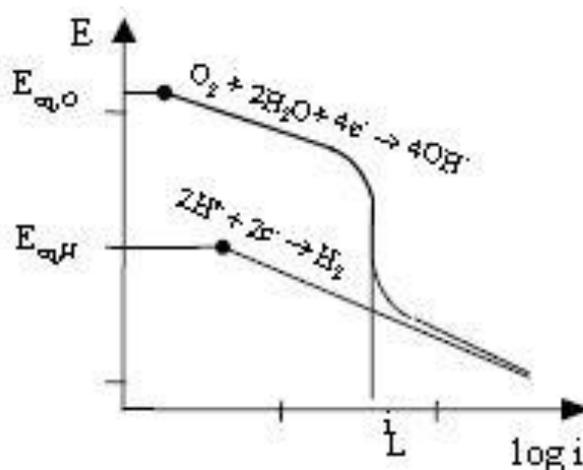


Figura 1.3 - Curve catodiche per l'idrogeno e l'ossigeno

Nel primo tratto della curva si ha un andamento lineare dato dalla legge di Tafel, poi, raggiunto un certo potenziale, essa subisce un brusco calo in corrispondenza della corrente limite di diffusione i_L , dovuto al fatto che l'ossigeno in acqua è presente in forma molecolare e dunque è elettricamente neutro. Muovendosi cioè solo per effetto della diffusione, quando tutto l'ossigeno all'interfaccia metallo-elettrolita è stato consumato, perché la reazione catodica proceda è necessario che arrivi altro ossigeno in sostituzione. I diagrammi di Evans sono molto utili per avere informazioni sull'influenza di vari fattori sul funzionamento del processo corrosivo.

1.3.3 Passivazione

Alcuni metalli hanno la caratteristica di formare in superficie uno strato di ossido che impedisce alla corrosione di procedere in profondità e che risulta quindi protettivo nei confronti del metallo sottostante: si dice in tal caso che il metallo si trova in condizioni di passività. Se lo strato viene in qualche modo danneggiato, esso si ricrea nuovamente. Metalli che presentano questo comportamento sono ad esempio nichel, cromo, alluminio, ferro, titanio.

Non è sempre così, perché spesso lo strato è poroso o comunque non ricopre totalmente il metallo e quindi in questi casi lo strato non è protettivo. Nel caso dell'alluminio infatti, anche se lo strato aumenta molto la resistenza alla corrosione (esso è di circa 5 nm), spesso presenta dei difetti, ad esempio in prossimità degli intermetallici dove è più sottile.

1.3.4 Morfologie di corrosione

Esistono varie morfologie della corrosione, ma possono essere raggruppate in due principali categorie:

- corrosione generalizzata
- corrosione localizzata

La prima può essere uniforme o disuniforme, ma in entrambi i casi essa coinvolge l'intera superficie del metallo: comporta il graduale assottigliamento del materiale ed è possibile calcolare la perdita in peso del metallo nel tempo.

La seconda invece coinvolge solo piccole zone e può assumere diverse morfologie in base alla forma del difetto che provoca: questo tipo di corrosione è molto pericoloso perché può

portare alla rottura di un pezzo prima ancora di aver avuto una perdita in peso apprezzabile. Essa avviene in presenza di H₂S e cloruri in modo particolare.

In base alla morfologia del danno, la corrosione localizzata assume nomi diversi: ci sono le cricche (transgranulari o intergranulari), la vaiolatura o pitting (penetrante o cavernizzante) e le ulcere.

1.4 CORROSIONE DELL'ALLUMINIO

L'alluminio ha un comportamento anfotero. La corrosione avviene cioè sia in ambienti acidi, con formazione di Al³⁺ secondo la reazione $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{e}^-$, che in ambienti alcalini, con formazione di AlO₂⁻ secondo la reazione $\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$. La zona di stabilità dell'idrossido che protegge il metallo è limitata a valori di pH vicini alla neutralità, tra 4 e 9, come risulta dal diagramma di Pourbaix di figura 1.4.

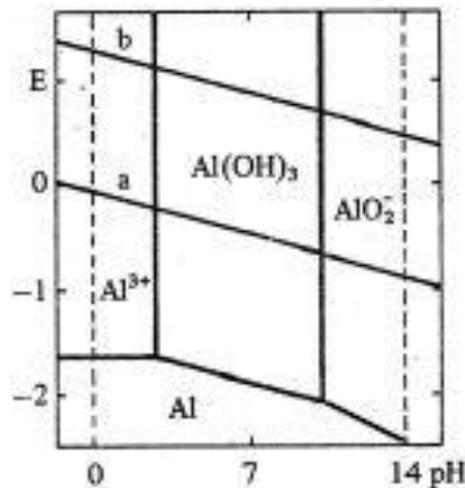


Figura 1.4 - Diagramma di Pourbaix dell'alluminio.

In realtà l'alluminio resiste bene anche in ambienti acidi solo se questi sono sufficientemente ossidanti da permettere al film protettivo di riformarsi.

Per aumentarne la resistenza a corrosione, soprattutto negli ambienti acidi, ci si può servire di diverse alternative tra cui trattamenti di conversione chimica superficiale oppure trattamenti che creino uno strato di ossido più spesso.

1.4.1 Corrosione per pitting

L'utilizzo dello strato di conversione con cerio ha lo scopo di rendere il metallo più resistente alla corrosione, in particolare, per pitting. Questo è un tipo di corrosione localizzata e penetrante: il pit, infatti, è una fessura dal diametro di pochi millimetri e può avere una velocità di penetrazione di millimetri per anno.

Essa è tipica dei materiali con strati di protezione passivi in ambienti ossidanti o contenenti cloruri.

L'attacco è molto veloce: una volta rotto lo strato passivante, ha luogo la rapida dissoluzione anodica del metallo. All'interno della cavità avviene la reazione di idrolisi $M^{Z+} + H_2O = M(OH)_z + H^+$ che comporta un aumento di acidità della soluzione e di concentrazione di cloruri perché la diffusione dell'ossigeno è molto lenta e non c'è possibilità quindi per il film di riformarsi.

La parte circostante il pit viene protetta dai prodotti di corrosione, dove invece l'ossigeno riesce a scaricarsi, per questo l'attacco è molto aggressivo solo all'interno della cavità.

Si può quindi dire che il processo avviene in due fasi: l'innescò, cioè la rottura locale del film passivo da parte dei cloruri, favorito in condizioni stagnanti; l'avanzamento che, come già detto, è molto rapido, anche perché la zona anodica è molto più piccola di quella catodica e quindi la reazione di dissoluzione è molto veloce, per soddisfare l'uguaglianza

$$I_{an} = A_{an} * i_{an} = - A_{cat} * i_{cat} = - I_{cat} .$$

1.4.2 Pitting nell'alluminio

Per i metalli con comportamento attivo-passivo come l'alluminio la caratteristica anodica ha un andamento come quello di figura 1.5, non lineare come quello rappresentato in figura 1.2.

Analizzando la curva si vede come la corrente anodica aumenti fino ad un certo valore, che è la corrente critica di corrosione (i_{cr}) a cui corrisponde un valore di potenziale detto di passivazione primaria (E_p), per poi calare bruscamente fino a valori molto bassi. Aumentando ulteriormente il potenziale, questo non provoca effetti sulla corrente fino a quando si raggiunge il potenziale di transpassività (E_t o E_{pit}) ed essa ritorna a salire. E' appunto al di sopra di questo valore che si innesca il pitting, oltre allo sviluppo di ossigeno e alla dissoluzione del film passivo.

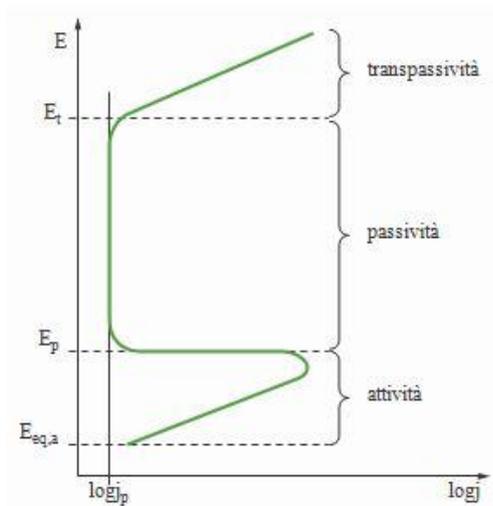


Figura 1.5 - Caratteristica anodica di metalli a comportamento attivo-passivo

L'intervallo di potenziale di protezione passiva è ridotta in presenza di cloruri. Il potenziale E_t dipende dal tipo di ambiente. E' basso in presenza di alogenuri (cloruri) che reagendo con la superficie formano sali che si idrolizzano facilmente: il pH si abbassa e non si riforma più lo strato protettivo.

Se si mantiene il potenziale ad un valore inferiore della zona di passivazione e si rimuove lo strato di ossido, si osserva un veloce aumento di corrente che però torna quasi subito al valore precedente: questo significa che la superficie si è ripassivata spontaneamente.

Più si va verso potenziali anodici, più tempo ci mette questo processo ad avvenire finché si raggiunge una tensione detta di ripassivazione (E_{pro}) alla quale il film non si forma più.

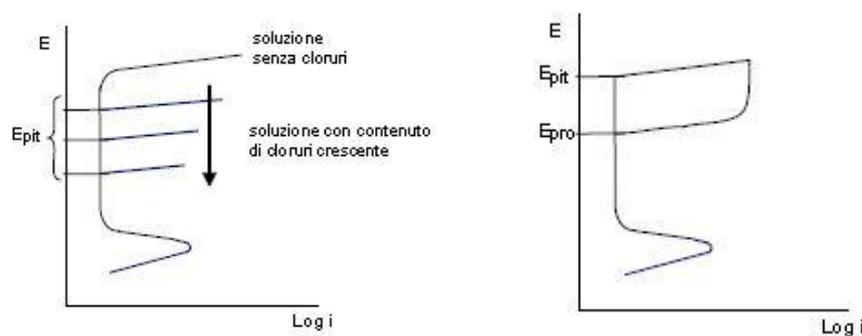


Figura 1.6 - Diagrammi potenziale-corrente per un materiale passivabile in presenza di diversa concentrazione di cloruri a sinistra mentre in quello a destra è indicato il potenziale di protezione.

Se ci si pone in una zona di potenziali tra la prima passivazione E_p e quello di ripassivazione si ha sicuramente la protezione del metallo; se ci si trova invece tra E_{pro} e E_{pit} si osserva una continua oscillazione della corrente, perché c'è un continuo instaurarsi di pits metastabili perché il film continua a riformarsi. Oltre ai cloruri, anche Br^- , I^- e SO_4^{2-} sono ioni pericolosi per la passivazione dei metalli.

Come detto precedentemente il processo di pitting è autocatalitico. Vediamo in figura 1.7 nel dettaglio quello che avviene all'interno del pit in presenza di ioni cloruro.

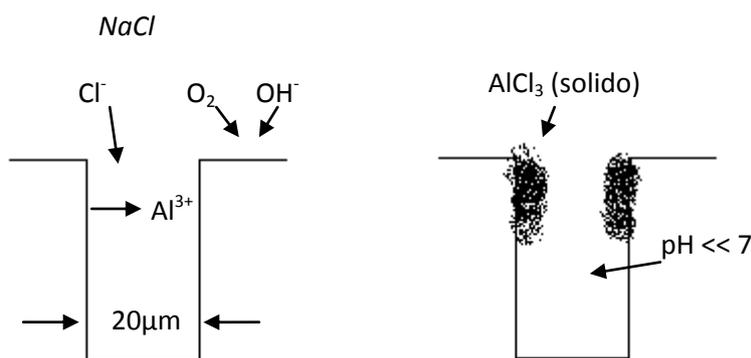


Figura 1.7 - Pitting nell'alluminio

Come si vede dalle immagini l'alluminio libera ioni Al^{3+} che per compensare lo squilibrio richiamano ioni Cl^- . Se la concentrazione degli ioni supera la solubilità degli stessi nella soluzione si avrà la formazione di un precipitato $AlCl_3$ che intasa il foro: l'idrolisi di $AlCl_3$ libera HCl e questo aumenta il pH.

In base al potere ossidante di una soluzione si possono distinguere cinque diverse curve catodiche come illustrato in figura 1.8.

La curva 1 è la caratteristica relativa allo sviluppo di idrogeno, le curve 2 e 3 al processo di riduzione di ossigeno a diverse concentrazioni, la numero 4 è relativa ad un processo caratterizzato da un forte potere ossidante e la numero 5 ad uno ancora più ossidante.

Si può dedurre quindi che in assenza di ossigeno o di altre specie ossidanti l'unico processo catodico è lo sviluppo di idrogeno; in presenza di ossigeno le condizioni di processo sono date dai punti di intersezione B e C, cioè se il metallo non è ancora in stato passivo esso si trova in condizioni attive (punto B), se invece è stato prima passivato esso si troverà in modo stabile al punto C; aumentando il tenore di ossigeno la corrente limite cresce e quindi interseca la curva nel tratto passivo (D) o in presenza di specie più ossidanti

interseca a valori più elevati di potenziale, ma ancora nel tratto passivo (E); se la soluzione è particolarmente ossidante si raggiunge il tratto transpassivo (F) e la velocità di corrosione ricomincia a salire.

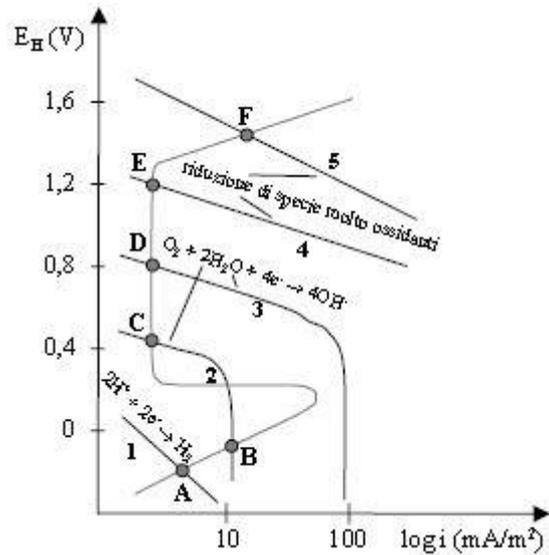


Figura 1.8 - Intersezione della caratteristica anodica di un metallo a comportamento attivo-passivo con curve catodiche di soluzioni a diverso potere ossidante

1.4.3 Metodi di protezione

I principali metodi di protezione per la corrosione dell'alluminio sono l'anodizzazione e la conversione chimica.

Il primo è un processo elettrochimico e ha lo scopo di aumentare lo strato di ossido di alluminio, oltre che per aumentarne la resistenza alla corrosione, anche per aumentare quella all'abrasione, per migliorare le caratteristiche estetiche o per ottenere un film con precise caratteristiche elettriche, elettrochimiche o dielettriche.

Il materiale deve essere preparato superficialmente, poi viene anodizzato e infine sigillato.

Le proprietà del film dipendono dalla composizione del bagno e dalle condizioni operative di temperatura e densità di corrente.

Lo strato di ossido che si ottiene è poroso: il processo di sigillatura porta all'idratazione dell'ossido di alluminio che, rigonfiandosi, chiude i pori.

Lo strato finale può arrivare ad avere uno spessore di 60 µm.

Una alternativa all'anodizzazione è il trattamento di conversione chimica: in questo caso si tratta di reazioni di ossido-riduzione che avvengono sulla superficie senza l'utilizzo di una corrente impressa. Lo strato protettivo che si forma è composto da ossidi o idrossidi.

I trattamenti più classici sono quelli di cromatazione e fosfocromatazione, ma essi, pur essendo molto efficaci, presentano problemi di smaltimento dei bagni. Per questo si preferiscono usare dei trattamenti alternativi come la fluozirconatura, la fluotitanazione e, tra i più innovativi, quelli che fanno uso di terre rare.

2. LA CONVERSIONE CHIMICA

2.1 ASPETTI GENERALI

Il processo di conversione chimica avviene immergendo il materiale metallico in una precisa soluzione: sulla sua superficie avvengono delle reazioni elettrochimiche che portano alla formazione di uno strato di conversione. Questo può costituire la base per una successiva pittura, ma soprattutto è usato come trattamento anticorrosivo e come finitura superficiale.

Prima di effettuare trattamenti di conversione è utile preparare la superficie del campione attraverso immersione in un acido per effettuare uno sgrassaggio e mordenzatura che permettano una migliore adesione dello strato.

2.2 LA CERIATURA [3]

Il trattamento superficiale di ceriatura sull'alluminio è stato studiato, insieme ad altri processi di conversione che utilizzano terre rare, per la sostituzione della tradizionale cromatazione che, oltre ad essere nociva per l'uomo, lo è anche per l'ambiente perché i bagni di cromo sono di difficile smaltimento. Le terre rare non sembrano invece dare problemi di questo genere e il film che formano protegge bene il metallo sottostante.

Il cerio è un metallo appartenente al gruppo dei lantanidi. Il numero atomico è 58 e il peso atomico 140,13. Il numero di ossidazione può variare tra +3 e +4.

Esso è, tra le terre rare, quello più abbondante nella crosta terrestre (0,0046%).

L'idea di utilizzare le terre rare è nata dall'osservazione che un pezzo di alluminio immerso per qualche settimana in una soluzione contenente solo cloruro di sodio si corrodeva per pitting mentre non si corrodeva, o si corrodeva molto meno, se nella soluzione erano presenti dei sali di terre rare [7].

2.2.1 Superficie ceriata [4], [6]

Il film di cerio non è uniforme, ha una colorazione giallo oro: il processo inizia prima sugli intermetallici e poi coinvolge le zone circostanti. Lo spessore varia infatti da poco più di 1 μm in queste, meno (circa 0,2 μm) nel resto.

Il trattamento, che usa un bagno di cloruro di cerio e acqua ossigenata, sfrutta la capacità fortemente ossidante del cerio IV, che è più efficace in ambiente acido. Si vuole che, durante l'ossidazione dell'alluminio nel bagno, esso incorpori sullo strato di ossido che va formandosi una certa quantità di cerio. Esso precipita sotto forma di ossido-idrato sui siti catodici della superficie, inibendo in questo modo la reazione catodica, quindi il passaggio di elettroni verso l'esterno e la diffusione dell'ossigeno in superficie.

La figura 2.1 illustra le reazioni che avvengono durante la ceriatura:

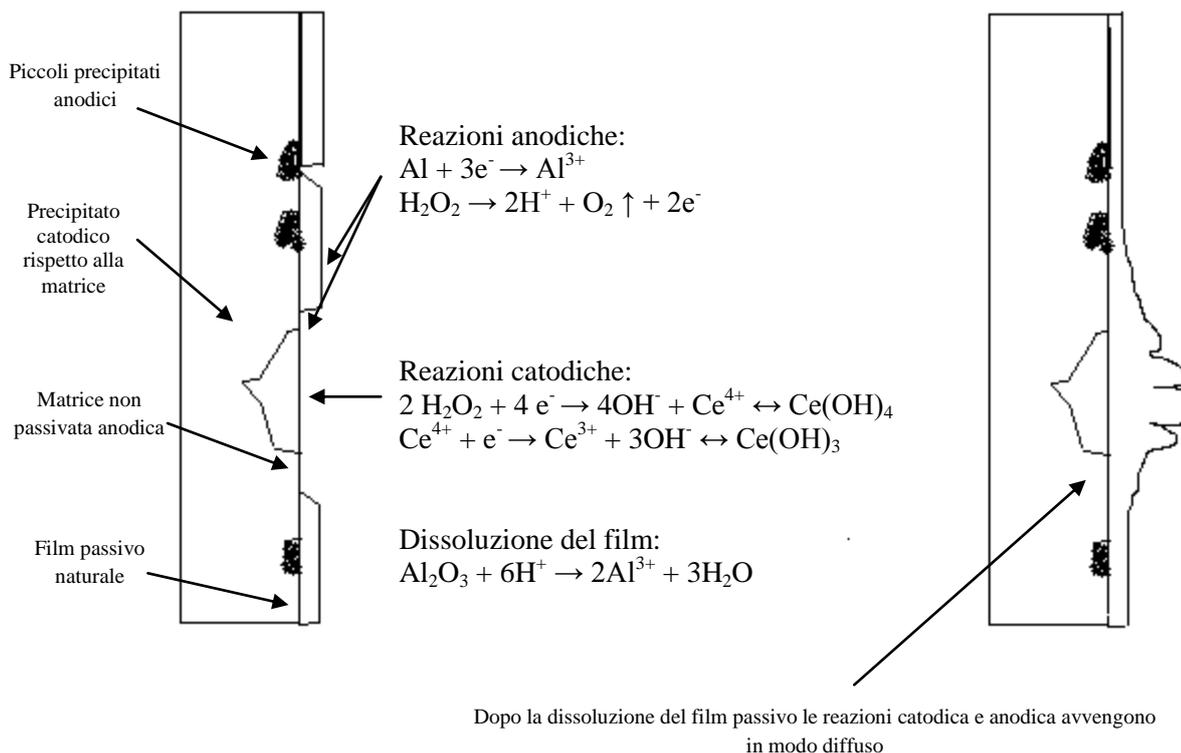


Figura 2.1 - Processo di ceriatura: meccanismo di reazione

Lo strato naturale di ossido dell'alluminio è quasi inesistente sugli intermetallici più grandi e catodici rispetto alla matrice: per questo, quando viene immerso il pezzo in soluzione per riduzione dell'acqua ossigenata si ha la seguente reazione:



Nel resto della superficie si ha invece la dissoluzione dell'alluminio e la reazione di formazione di ossigeno:



Il film diventa sempre più spesso nelle aree catodiche e comincia a fratturarsi; quando lo strato di ossido naturale si è dissolto, gli ossidi-idrati iniziano a precipitare anche nelle altre zone sotto forma di particelle sferoidali e sempre più piccole man mano che ci si allontana

(si ha un graduale calo del pH perché l'effetto della riduzione del perossido di idrogeno non è più rilevante).

Visto in sezione lo strato è composto da cerio IV in superficie e un misto cerio III e IV nelle zone sottostanti.

2.2.2 *Trattamento usato in laboratorio*

In letteratura si trovano diverse modalità di trattamento: si possono effettuare bagni in soluzioni bollenti contenenti $Ce(NO_3)_3$ per un tempo che va dai 40 minuti alle 2 ore. In questo caso lo strato di conversione che si produce è uniforme, ma l'interesse è rivolto verso processi che richiedono basse temperature e minor tempo.

In tabella 2.1 è descritto il trattamento utilizzato per questo studio.

Trattamento	Composizione bagno	Tempo	Temperatura
Ceratura	CeCl ₃ 0,5 g H ₂ O ₂ 5 cc H ₂ O 50 cc	6' e 10'	Temperatura ambiente

Tabella 2.1 - Ceratura: modalità di trattamento

Oltre ai componenti presenti in tabella vengono aggiunte 2 gocce di acido cloridrico perché in ambiente acido, come già accennato, il processo è più efficace: in questo modo il pH diventa pari a 2.

Il campione, opportunamente lucidato e mordenzato, viene immerso nella soluzione e viene lasciato per il tempo stabilito. Lo sgrassaggio viene fatto in una soluzione contenente Bonder Gardacid 10 Al (miscela di acido solforico tra 35 e 40%, acido fosforico tra 5 e 10% e acido fluoridrico tra 3 e 5%) secondo le modalità descritte in tabella 2.2.

Trattamento	Composizione bagno	Temperatura	Tempo
Sgrassaggio e mordenzatura	Bonder Gardacid 10 Al 30 g/l H ₂ O deionizzata 100 ml	20-30°C	3 minuti

Tabella 2.2 - Modalità di sgrassaggio e mordenzatura

Il campione, alla fine del tempo di trattamento, è stato sciacquato con acqua deionizzata e lasciato asciugare all'aria. Successivamente è stato trattato con il plasma e infine preparato per le prove di corrosione.

2.2.3 *Lo strato ceriato della lega usata [5]*

Dai trattamenti di questo tipo già studiati con la lega 6061, lo strato di cerio non dava un sensibile cambiamento di colore superficiale. Si formano dei depositi con una morfologia “dry-mud”, cioè come fango secco. Principalmente questo è dovuto al fatto che la lega, rispetto ad altre, ha una percentuale minore di intermetallici catodici.

In particolare, anche con i campioni usati in questo caso, non è stato possibile ottenere uno strato uniforme di cerio. Il problema sembra nascere però anche dal fatto che essa è segregata: il cerio si è depositato solo sulle aree catodiche che non sono distribuite in modo omogeneo sulla superficie, e non sembra abbia reagito con il resto della matrice. Il film non ha cioè avuto modo di accrescere dappertutto, ma non si esclude il fatto che se ne sia formato comunque uno molto sottile, che con le analisi successive al SEM non è stato possibile individuare perché va oltre la sensibilità dello strumento. Nelle aree catodiche, più nobili della sola matrice, la riduzione di idrogeno e ossigeno a OH^- è favorita: di conseguenza il pH aumenta localmente e questo induce la precipitazione dell'ossido idrato di cerio. Sono queste le zone responsabili della corrosione delle leghe di alluminio: essendo quindi che il cerio vi si deposita preferenzialmente, questo determina di conseguenza una protezione maggiore.

Il problema non può essere risolto facendo il trattamento per tempi più lunghi di quelli indicati, perché il processo diventerebbe corrosivo: studi precedenti, infatti, hanno dimostrato che la resistenza alla corrosione in questo caso peggiorava.

Nella parte finale dello studio sono state fatte alcune prove di confronto con una seconda lega di alluminio, la 2024. In questa, la presenza di rame e la formazione di coppie galvaniche in superficie, come detto precedentemente, ha favorito la scarica di ossigeno e idrogeno, quindi il processo di ceriatura, che avviene secondo i meccanismi di corrosione, ha dato un risultato visivo più evidente. Questa lega di per sé ha una resistenza alla corrosione per pitting minore della 6061.

Di seguito la composizione di questa lega.

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

Tabella 2.3 - Composizione lega 2024

3. *IL PLASMA* [8], [9], [11], [19]

3.1 *COS'E' IL PLASMA*

Il plasma è un gas ionizzato costituito da elettroni, ioni e specie neutre: per questa sua natura costituisce il quarto stato della materia. Il 99% dell'universo è composto da plasma.

Macroscopicamente il gas è neutro ma, poiché contiene portatori di carica liberi, è conduttore elettrico e può quindi essere influenzato da campi elettromagnetici.

Il plasma è ottenuto fornendo energia ad un gas, che può essere termica, elettrica o radiazione elettromagnetica.

In base al tipo di sorgente cambiano le proprietà del plasma, in particolare la densità e la temperatura elettronica - figura 3.1.

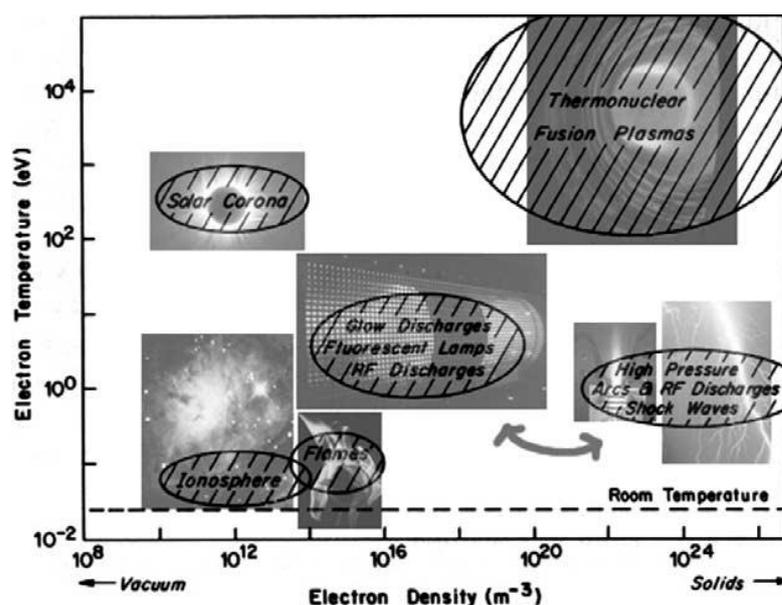


Figura 3.1 - Classificazione del tipo di sorgente del plasma.

Una distinzione viene fatta tra:

- plasma a equilibrio termico locale (LTE)
- plasma non a equilibrio termico locale (non-LTE)

Il primo richiede che le temperature delle tre specie presenti nel plasma, cioè gli elettroni, gli ioni e le specie neutre, siano in equilibrio tra loro: si ha che $T_e \approx T_i \approx T_n$. Esso è generalmente un plasma 'caldo', con una temperatura dell'ordine delle migliaia di gradi: per questo motivo è considerato distruttivo e non può essere utilizzato per molte

applicazioni. L'energia per ionizzare e attivare il gas proviene da riscaldamento termico e può raggiungere i 10000°C. Un esempio di questo tipo di plasma è quello che si trova nella corona solare. Questo tipo di plasma viene usato per saldature o plasma spray.

Nella maggior parte dei casi il plasma è di tipo non-termico: in esso cioè la temperatura delle specie neutre e degli ioni è molto inferiore a quella degli elettroni ($T_e \gg T_i \approx T_n$). Questi ultimi raggiungono facilmente i 30000°C e l'ionizzazione è mantenuta dall'impatto tra loro e le specie neutre, che vengono in questo modo ionizzate e attivate. Queste collisioni non aumentano però la temperatura delle specie più pesanti, che rimane circa quella ambiente, perché gli elettroni sono troppo veloci e non riescono a cedere calore. Globalmente la temperatura del plasma è bassa, circa 100°C. Per generare il campo elettrico e per creare il plasma, sono richiesti il vuoto o comunque pressioni basse: se questa fosse troppo alta ci sarebbero troppe collisioni e le specie attive non si formerebbero o avrebbero vita breve per generare un plasma stabile. Prima dell'applicazione del campo elettrico la densità di elettroni non è molto alta (10^{-11} - 10^{-12}), poi, una volta accelerati, essi producono ioni e nuovi elettroni: la loro concentrazione in questo modo aumenta (10^{-5} - 10^{-7}).

I vantaggi che si hanno con l'uso di un plasma 'freddo' sono che:

- si possono trattare materiali sensibili termicamente, come le materie plastiche, dato che le temperature non sono molto alte e che con altri trattamenti essi verrebbero danneggiati;
- trattandosi di un gas si possono avere anche geometrie complesse e forme varie del pezzo da trattare;
- possiede una elevata reattività e le proprietà finali non sono riproducibili con altri processi;
- non presentano problemi per l'ambiente perché non si usano solventi.

I trattamenti che si possono fare con il plasma sono:

- incisioni;
- deposizione (Plasma Enhanced Chemical Deposition), il plasma contiene specie reattive che reagiscono appunto tra sé stesse o con la superficie e formano film sottili;
- funzionalizzazione, quando cioè le specie non reagiscono tra loro, ma solo con la superficie in determinati punti che danno una nuova struttura superficiale.

La superficie, dopo un trattamento al plasma, può acquisire diverse proprietà. Le caratteristiche che possono subire delle modifiche sono: adesione, permeabilità, biocompatibilità, inerzia chimica, colore, grado di repellenza verso materia biorganica, costante dielettrica, conducibilità elettrica, durezza, microrugosità, resistenza all'adesione batterica, reattività, indice di rifrazione, bagnabilità...

3.2 PLASMA ATMOSFERICO

Tra i plasmi non-LTE si trovano i plasmi atmosferici.

I vantaggi di utilizzare la pressione atmosferica sono che riducono i costi dell'equipaggiamento e non hanno problemi di vuoto; essi però presentano problemi sulla stabilità della scarica (glow) e sulla omogeneità finale della superficie trattata.

In figura 3.1 si vede che questi si localizzano tra le *glow discharges* e gli archi.

In essi si possono distinguere due zone:

- quella centrale, il cuore del plasma, che è LTE
- quella periferica che è non-LTE.

Si possono ottenere mediante quattro tipi di sorgente: corrente diretta, basse frequenze, radio frequenze e microonde. Ogni tipo di frequenza influenza il comportamento degli elettroni e degli ioni, come in figura 3.2.

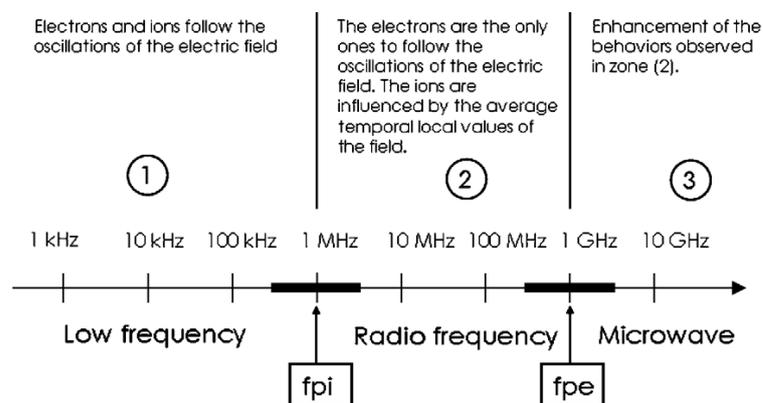


Figura 3.2 - Frequenza di elettroni e ioni in un plasma non-LTE.

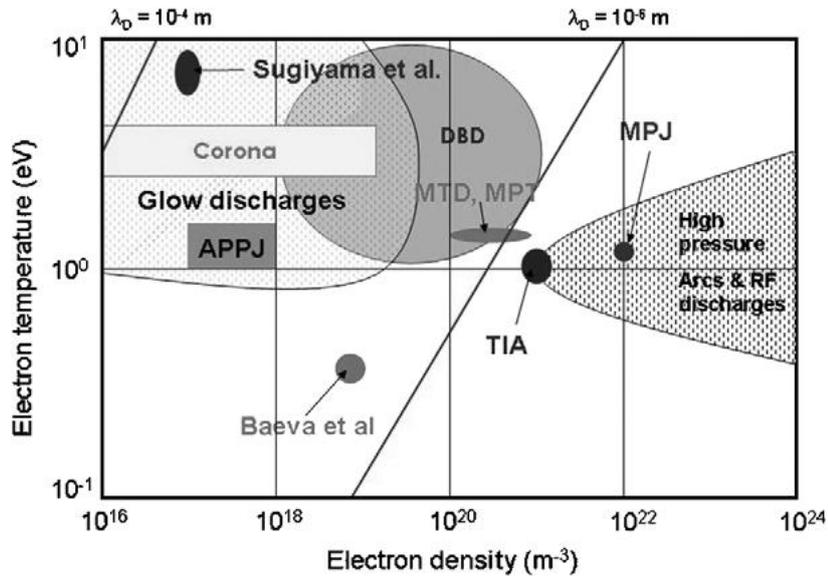


Figura 3.3 - Classificazione delle sorgenti di plasma atmosferico.

3.3 ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMA JET (APPJ): DESCRIZIONE [10]

L'APPJ è un piccolo plasma a radio frequenze che lavora a bassa potenza, permettendo alla torcia di produrre una carica stabile; gli elettrodi sono concentrici e tra loro passa il gas.

Per indurre il plasma, il voltaggio di "breakdown" V_b da applicare è dato dalla legge di Paschen:

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

dove A e B sono due costanti ricavate sperimentalmente, γ_{se} è il coefficiente di emissione secondaria del catodo, p è la pressione del gas e d è la distanza tra gli elettrodi.

Nel caso dell' APPJ all'elettrodo interno si applica un voltaggio di 100-150 V; lavorando a pressione ambiente la distanza tra gli elettrodi può essere molto piccola.

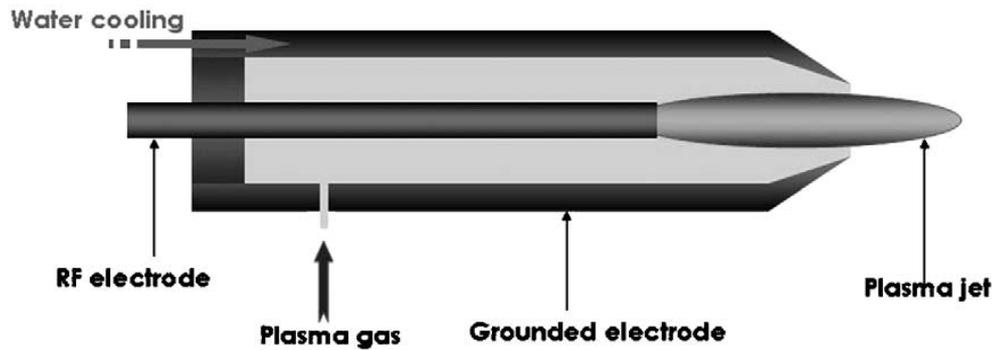


Figura 3.4 - Schema dell'APPJ

Il modello utilizzato in laboratorio è il PLASMA JET RD1004 della Plasmamatreat®: il plasma è generato da una carica ad alto voltaggio nell'ugello interno ed è trasportato da una corrente d'aria compressa (che è composta principalmente da azoto, ossigeno, anidride carbonica) sulla superficie da trattare.

Il sistema è adatto per materiali sensibili termicamente, perché raggiunge una temperatura di circa 300°C, e per geometrie complesse.

Il modello del generatore è il PLASMA GENERATOR FG1001. La sorgente produce una omogenea, uniforme e stabile scarica a pressione atmosferica usando 13,56 MHz di potenza a radio frequenze.

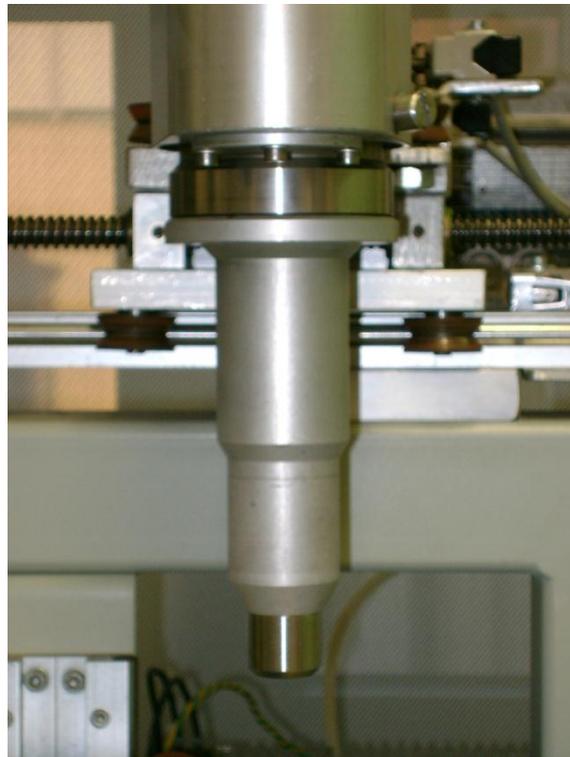
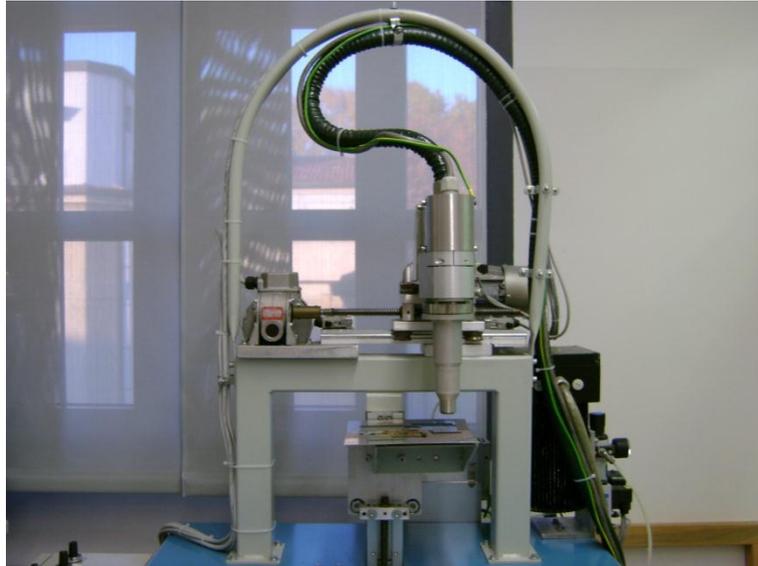


Figura 3.4 - Immagini dell' APPJ

3.4 MODALITA' DI TRATTAMENTO [12]

Con il plasma è possibile creare rivestimenti o fare trattamenti superficiali in sostituzione dei classici metodi galvanici e ha il vantaggio di non essere nocivo per l'ambiente.

Quello che si vuole in questo caso è fare in modo che lo strato protettivo di ossido dell'alluminio aumenti e vedere soprattutto l'effetto che ha sullo strato di alluminio prima e dopo ceriatura.

Studi precedenti hanno dimostrato che i campioni trattati aumentano la componente di ossigeno e carbonio; quest'ultimo deriva principalmente da impurità contenute nella superficie e da contaminazione di CO₂ o CO che possono essere spezzate o eccitate in stati metastabili dal calore del plasma o collisioni. L'osservazione più importante però riguarda il fatto che, invece, non appaiono tracce di azoto nei campioni trattati. Questo perché ci si può aspettare che le specie attivate di azoto non partecipino alle reazioni, ma reagiscano nel gas. Quindi anche se la composizione dell'aria è in rapporto N₂/O₂ pari a 4:1, la specie che reagisce con la superficie è in effetti solo l'ossigeno. I picchi come si vede in figura 3.4 sono dell'ossigeno e del carbonio.

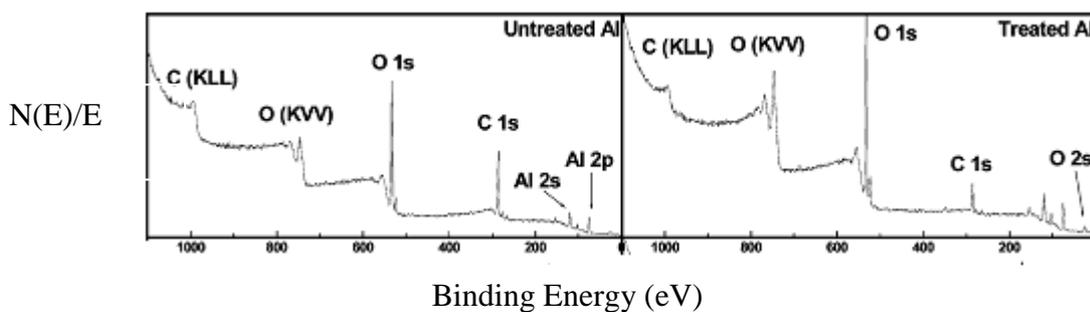


Figura 3.4 - Analisi XPS della superficie di alluminio trattata e non trattata con plasma

Il trattamento non viene fatto per tempi lunghi, bastano pochi minuti perché il plasma agisca e avvengano le reazioni.

I trattamenti sono stati fatti principalmente ad una distanza di 5 centimetri dalla punta del plasma.

Una delle prove è stata effettuata anche lasciando il campione per un certo numero di ore in esposizione all'aria dopo il trattamento al plasma, per valutare l'effetto che ha l'attivazione superficiale data da quest'ultimo.

4. CARATTERIZZAZIONE SUPERFICIALE

4.1 MICROSCOPIO OTTICO

La microscopia ottica serve per caratterizzare la superficie del materiale e permette di conoscere la struttura del metallo.

Per l'osservazione, è necessario preparare la superficie mediante un attacco chimico (previa lucidatura), perché in questo modo bordi grano, fasi diverse, precipitati a bordo grano o altro subiscano un attacco differenziato (maggiore rispetto alla matrice) e diventino così visibili. In questo modo l'immagine ha un contrasto tale da avere un alto potere risolutivo. Questo è definito come la minima distanza tra due punti della superficie distinguibili ed è dato dalla formula seguente:

$$d = \frac{0,61 * \lambda}{n * \text{sen}\alpha}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce incidente, $n * \text{sen}\alpha$ l'apertura numerica (α è l'apertura angolare e n l'indice di rifrazione del mezzo tra la lente e l'oggetto da osservare).

I metalli, essendo opachi, richiedono una illuminazione tale che la luce riflessa dal campione entri nell'obiettivo e, attraverso un sistema di lenti, questa fornisca l'immagine di ingrandimento voluto.

I più usati sono il 100x e il 500x, ma per l'osservazione di grani grossolani bastano ingrandimenti minori, ad esempio 50x.

Il principio di funzionamento si basa sulla diversa riflessione della luce da parte dei dislivelli che possono essere bordi grano appunto, oppure inclusioni, intermetallici, cricche o altro, che creano dei contrasti nell'immagine e sono in questo modo distinguibili uno dall'altro.

Lo strumento usato è un Leica DMRE.

4.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM) [14], [15], [17], [18]

Il limite del microscopio ottico sono 1800 Å. Per avere un potere di risoluzione minore, la radiazione incidente è composta da elettroni. Essi, infatti, avendo una duplice natura

corpuscolare e ondulatoria, sono caratterizzati da una certa lunghezza d'onda data dalla formula di De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m \left(\frac{2Ve}{m} \right)^{1/2}}$$

con h costante di Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js), m e v rispettivamente massa e velocità dell'elettrone.

Normalmente le tensioni applicate in un SEM sono dell'ordine dei 100 kV e a questi corrisponde una lunghezza d'onda di $\lambda = 0,04 \text{ \AA}$ e quindi una risoluzione di 5 \AA .

Poiché la lunghezza d'onda dell'elettrone è molto più piccola di quella della luce, essi permettono di ridurre il potere risolutivo, perché il prodotto $n \cdot \sin \alpha$ può essere al massimo 1,4.

Con questo strumento si ottengono immagini tridimensionali e in particolare è usato molto per analizzare le superfici di frattura.

Il fascio ha un'energia di circa 10-15 kVolt, Gli elettroni emessi dal campione vengono captati e raccolti da un rivelatore posto a lato del porta campioni. Questo si può spostare per analizzare zone diverse.

Nei microscopi elettronici oltre agli elettroni trasmessi (nel caso di provini molto sottili) viene emessa anche dell'energia principalmente sotto forma di:

- emissione elettronica: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni Auger;
- emissione fotonica: infrarossa o visibile;
- emissione di raggi X.

Quando la superficie del campione viene colpita, gli elettroni del fascio primario subiscono degli urti di tipo coulombiano con le specie presenti e vengono deviati a vari angoli. Se l'urto è di tipo elastico, essi non perdono energia, o ne perdono poca: questi sono gli elettroni retrodiffusi (backscattered) e provengono da una profondità di qualche micron.

La maggior parte degli elettroni sono quelli secondari ed essi subiscono urti di tipo anelastico: provengono da profondità di qualche nanometro e hanno energie molto basse (inferiori ai 50 eV).

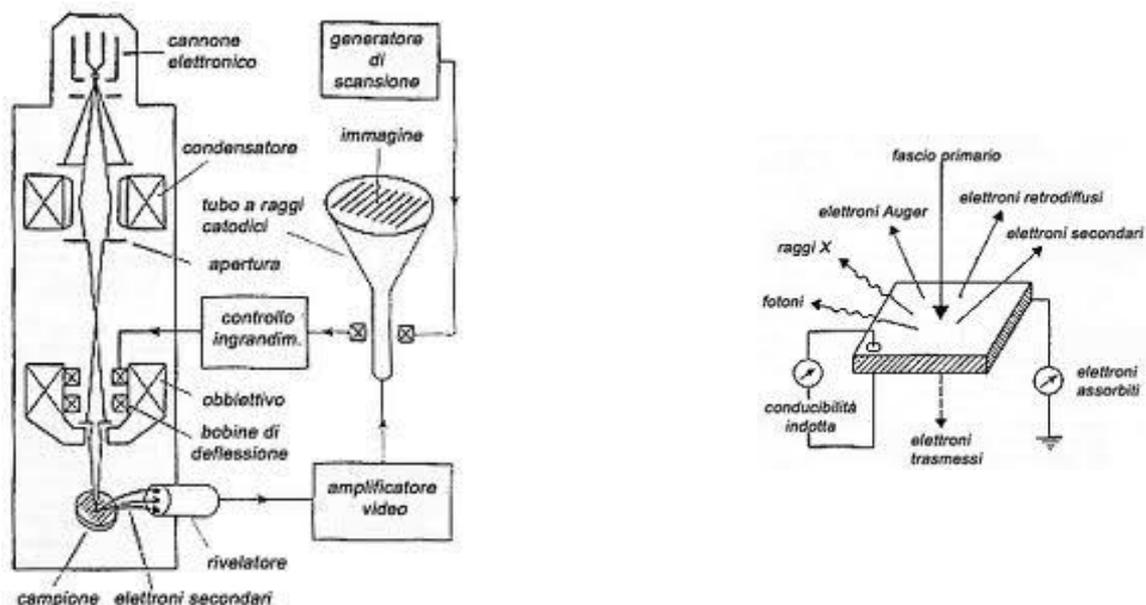


Figura 4.1 - A sinistra uno schema del SEM e a destra la serie di elettroni che vengono emessi dalla superficie quando è colpita da un fascio elettronico

Gli elettroni retrodiffusi o quelli secondari vengono attratti da una gabbia di Faraday caricata positivamente rispetto al campione. Un cristallo scintillatore, ricoperto da uno strato di alluminio e mantenuto a 10 kV, li accelera facendo acquistare loro energia che poi liberano sotto forma di fotoni ottici; questi entrano nel fotomoltiplicatore che fornisce il segnale elettrico.

In generale con gli elettroni secondari sono evidenti spigoli e creste che risultano più luminose rispetto alla matrice: la risoluzione in questo caso è massima e si ricavano informazioni sulla morfologia.

Nel caso degli elettroni retrodiffusi la risoluzione è minore perché, come detto, solo una parte di essi entra nel rivelatore: essi evidenziano principalmente le rugosità e il rendimento dipende dal numero atomico dell'elemento colpito.

Se il fascio primario ha abbastanza energia riesce a penetrare più in profondità, ionizzando i livelli più interni degli atomi e questo porta a emissioni di elettroni Auger o a emissioni di fotoni X (cioè raggi X di fluorescenza): la caratteristica di queste emissioni è che possiedono energie tipiche dell'atomo da cui provengono, quindi sono utilizzate per caratterizzare le specie chimiche presenti. Tipicamente collegato al SEM c'è un dispositivo che consente di analizzare i raggi X di fluorescenza: esso è l' Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX).

Per avere emissione di raggi X di fluorescenza è necessario aumentare l'energia del fascio incidente: idealmente la tensione acceleratrice dovrebbe essere di $2-2,5 \cdot E_c$ (con E_c tensione critica di ionizzazione).

Lo spettrometro è composto da un rivelatore di diodo di silicio drogato litio: quando un raggio X entra, c'è la possibilità che esso ionizzi un atomo di silicio per effetto fotoelettrico ottenendo un altro fotone X o un elettrone Auger che liberano energia producendo una coppia elettrone-lacuna nel silicio. Ogni coppia corrisponde a 3,8 eV di energia ceduta: attraverso un sistema di analisi si ottengono dei picchi la cui intensità è proporzionale all'energia ceduta.

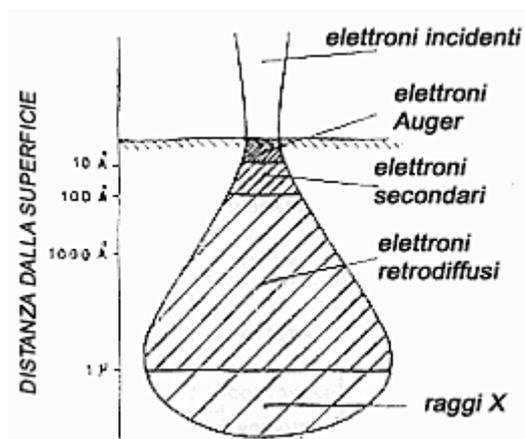


Figura 4.2 - Rappresentazione schematica dei volumi di emissione delle varie radiazioni

Lo strumento usato per le analisi è un Cambridge Stereoscan 440, mentre per quanto riguarda la microanalisi della composizione, essa è stata fatta con un rivelatore EDAX CDU, accoppiato con un sistema di analisi dei dati PV 9800 Philips.

4.3 IMMAGINI AL MICROSCOPIO OTTICO [13]

Per osservare la lega al microscopio ottico essa è stata prima lucidata, poi ha subito un attacco chimico con la seguente composizione:

- 84 ml di acqua deionizzata
- 15,5 ml di HNO_3
- 0,5 ml di HF
- 3 g di CrO_3 .

Il campione è rimasto a contatto con la soluzione per circa 30 secondi.



Figura 4.3 - Struttura della lega ad un ingrandimento di 20x



Figura 4.4 – Struttura della lega ad un ingrandimento di 50x

Le immagini sono state ricavate con due ingrandimenti, la prima 20x e la seconda 50x.

Dalle immagini al microscopio ottico, risulta che i precipitati hanno delle dimensioni di qualche micron e hanno una forma irregolare.

I precipitati neri sono i composti Mg_2Si ; sono presenti soprattutto all'interno dei grani piuttosto che ai bordi e questo li impoverisce, mentre quelli più chiari sono composti di $(Fe,Cr,Mn)_3SiAl_{12}$.

La disposizione dei precipitati inoltre mette in evidenza una particolare direzione e questo è indice del fatto che il materiale è stato laminato.

Come già detto inizialmente, la lega è segregata, infatti la distribuzione dei precipitati non è uniforme sulla superficie.

4.4 IMMAGINI AL SEM E SPETTRI EDAX

4.4.1 Immagini lega 6061

Per avere informazioni più precise sulla composizione della lega e dei suoi intermetallici, essa è stata osservata al microscopio elettronico a scansione.

Come già descritto per le foto al microscopio ottico, nei precipitati di colore chiaro vi è la presenza di ferro e silicio, mentre in quelli più scuri di magnesio e silicio: questo è chiaramente evidente dalle analisi EDAX in figura.

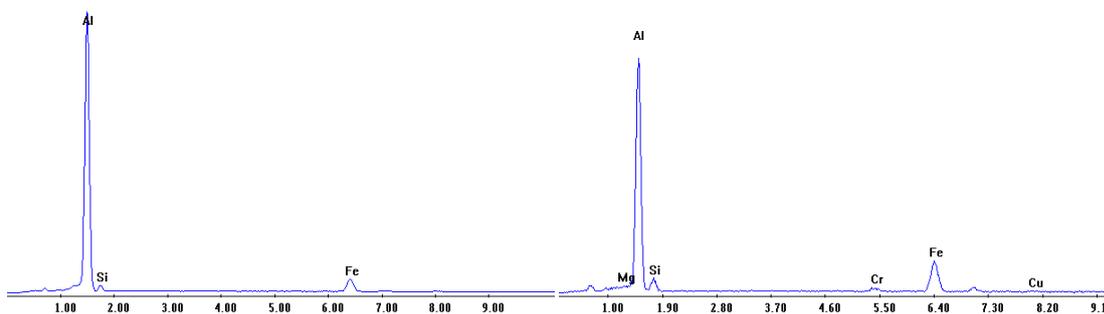


Figura 4.5 - Spettro EDAX della lega 6061 non trattata: intermetallico bianco

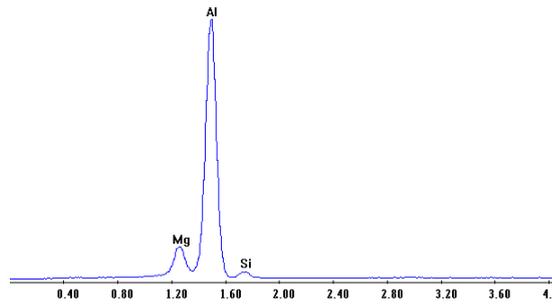


Figura 4.6 - Spettro EDAX della lega 6061 non trattata: intermetallico nero

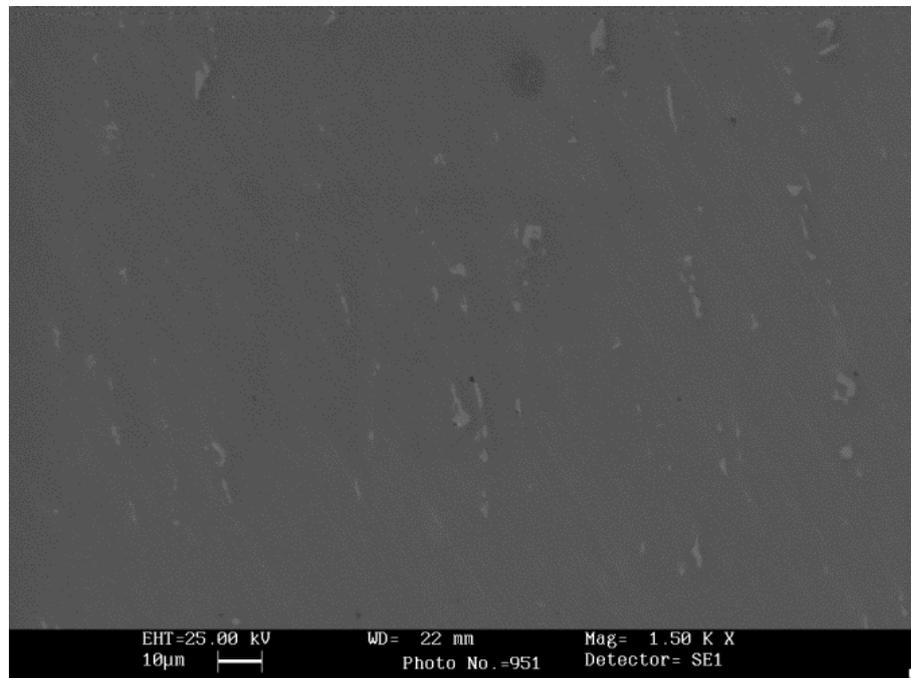


Figura 4.7 - Immagine della lega 6061 non trattata ottenuta con gli elettroni secondari

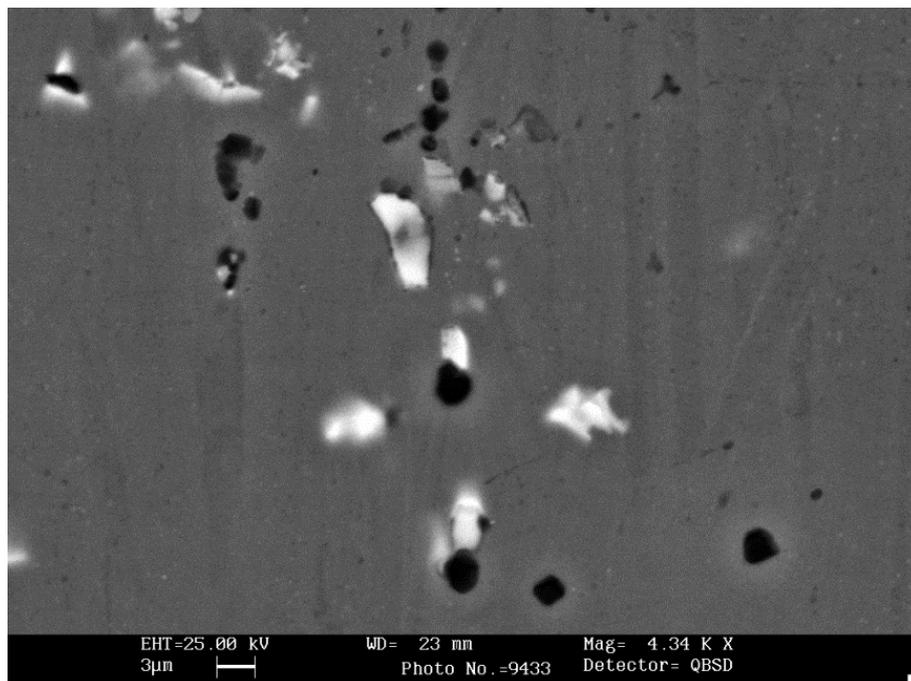
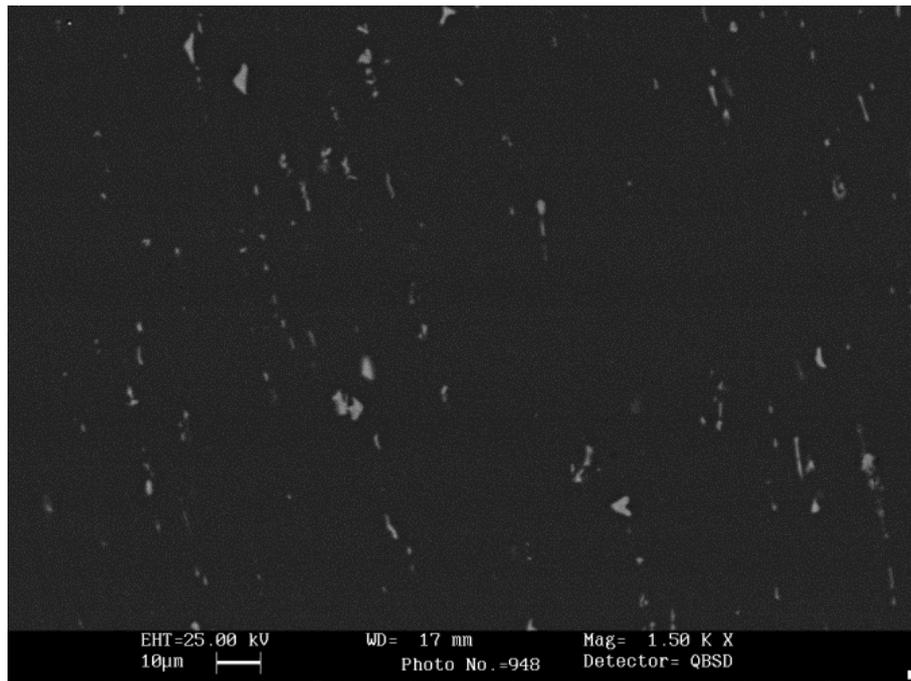


Figura 4.8 - Immagini ottenute al SEM con elettroni retrodiffusi della lega 6061 tal quale

Il campione è stato osservato al SEM anche dopo il trattamento al plasma (figura 4.9).

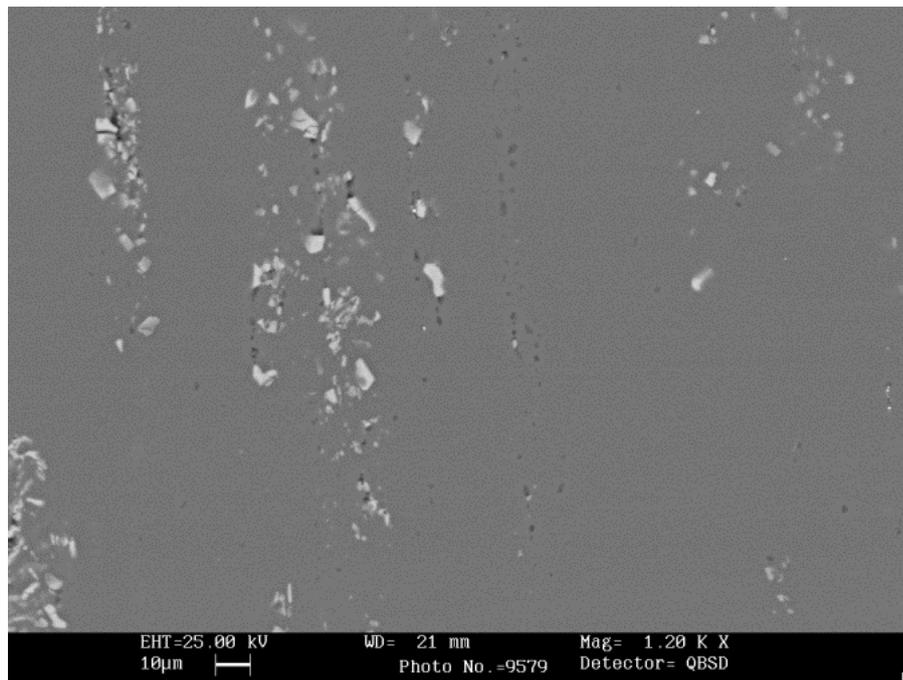
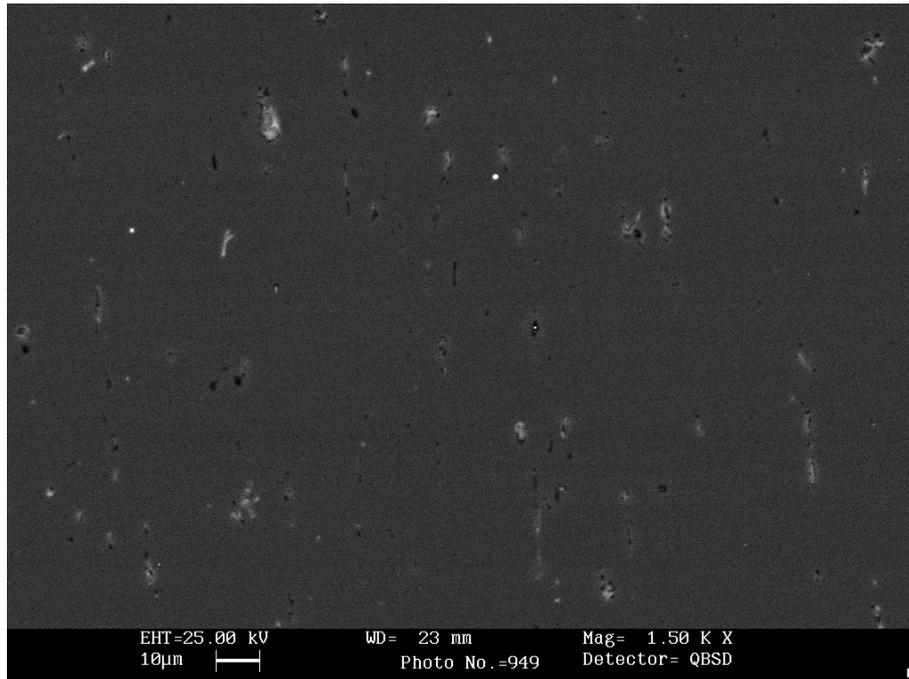


Figura 4.9 - Immagini al SEM ottenute con elettroni retrodiffusi della lega 6061 trattata con plasma

Come ci si poteva aspettare, il campione trattato con il plasma al SEM risulta identico al campione non trattato.

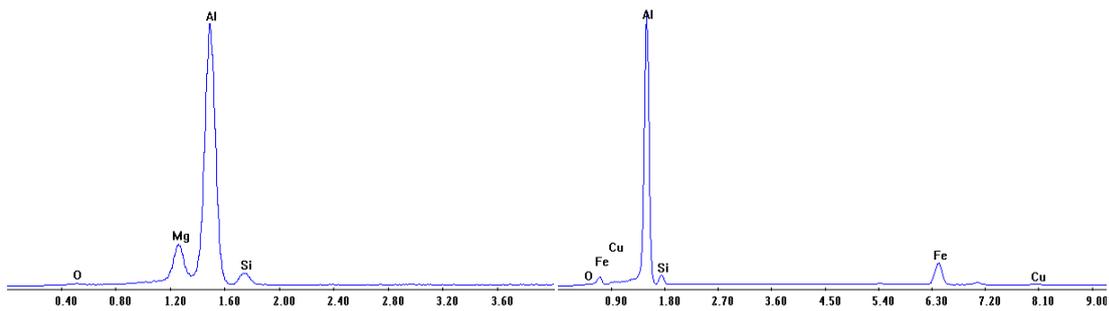


Figura 4.10 - Spettri EDAX della lega 6061 trattata con il plasma

Le immagini al SEM non danno informazioni sulla struttura dello strato di cerio.

Come si vede, il cerio tende a depositarsi preferenzialmente nei siti catodici, ovvero sopra i precipitati $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{SiAl}_{12}$.

In queste zone si è avuta una maggiore precipitazione di idrossido di cerio e questo ha fatto sì che esso sia diventato così spesso da fratturarsi.

Il cerio si deposita principalmente su isole di qualche decina di micron di diametro. Nel resto della superficie non si esclude la formazione del film, ma esso è troppo sottile e quindi al SEM non si riesce ad analizzarlo completamente.

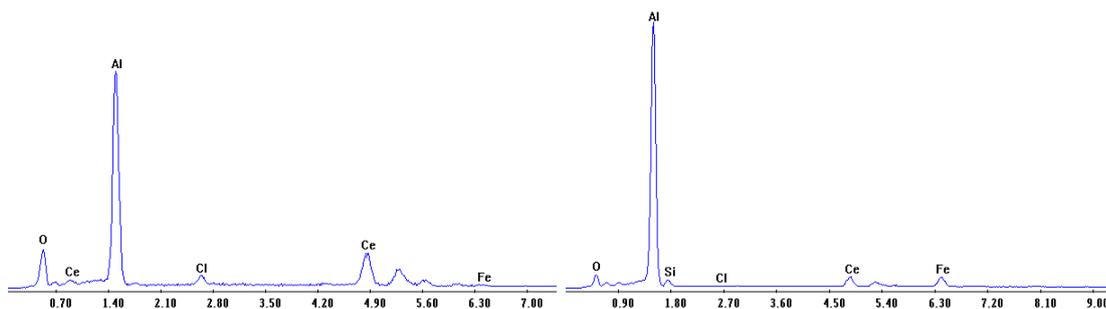


Figura 4.11 - Spettri EDAX della composizione media del precipitato di cerio

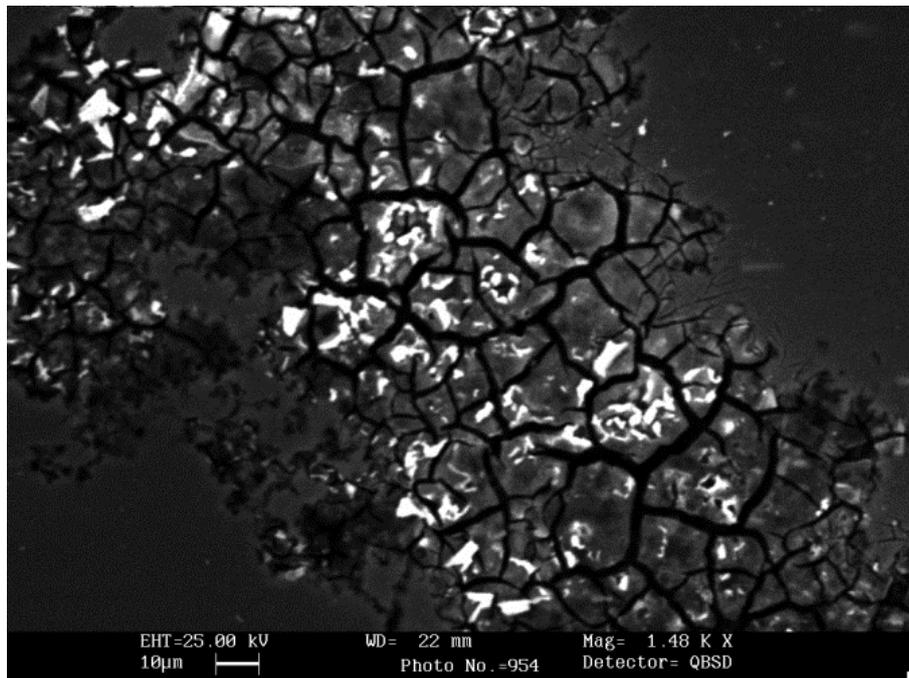
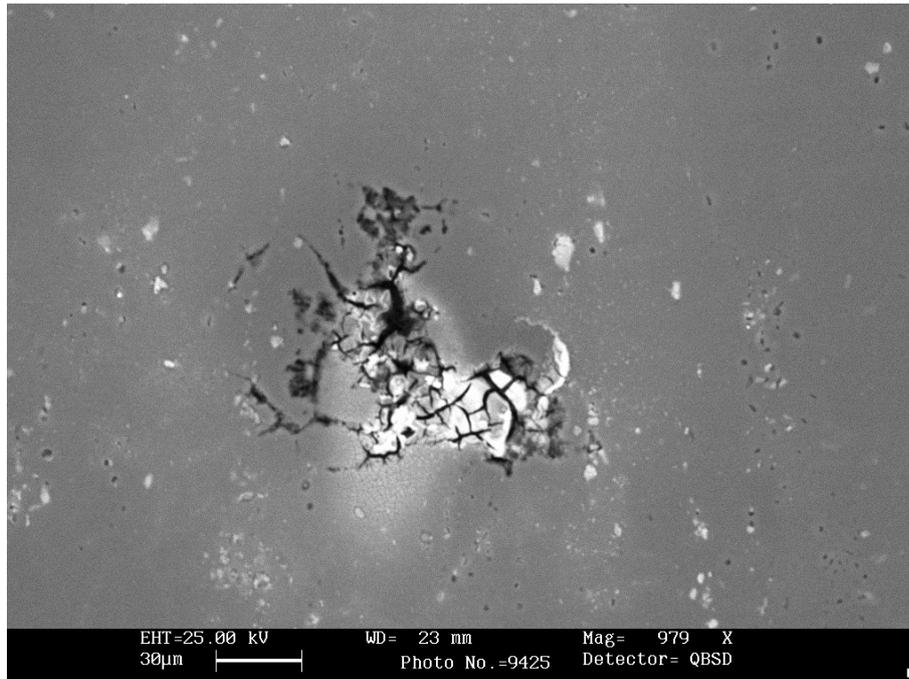


Figura 4.12 - Immagini ottenute al SEM con gli elettroni retrodiffusi del precipitato di cerio

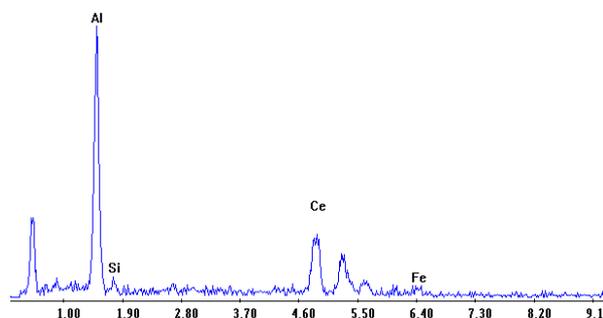


Figura 4.13 - Spettro EDAX della cresta bianca di cerio

Dopo il trattamento al plasma, le zone ceriate tendono a schiarirsi: la colorazione gialla infatti è tipica dei sali di cerio nello stato di ossidazione IV.

Anche in questo caso però non si riesce ad apprezzare una netta differenza tra il campione solo ceriato e quello trattato poi con plasma.

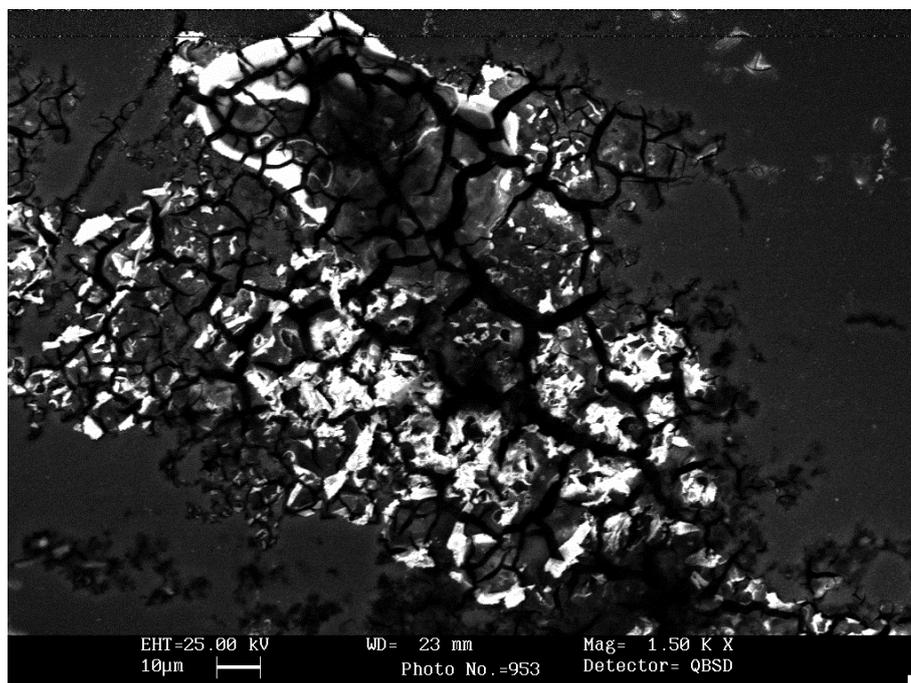


Figura 4.14 - Immagine ottenuta al SEM con gli elettroni retrodiffusi della lega 6061 trattata con cerio e plasma

4.4.2 Immagini lega 2024

Di seguito sono state inserite le foto al SEM e gli spettri EDAX anche della seconda lega utilizzata per un confronto.

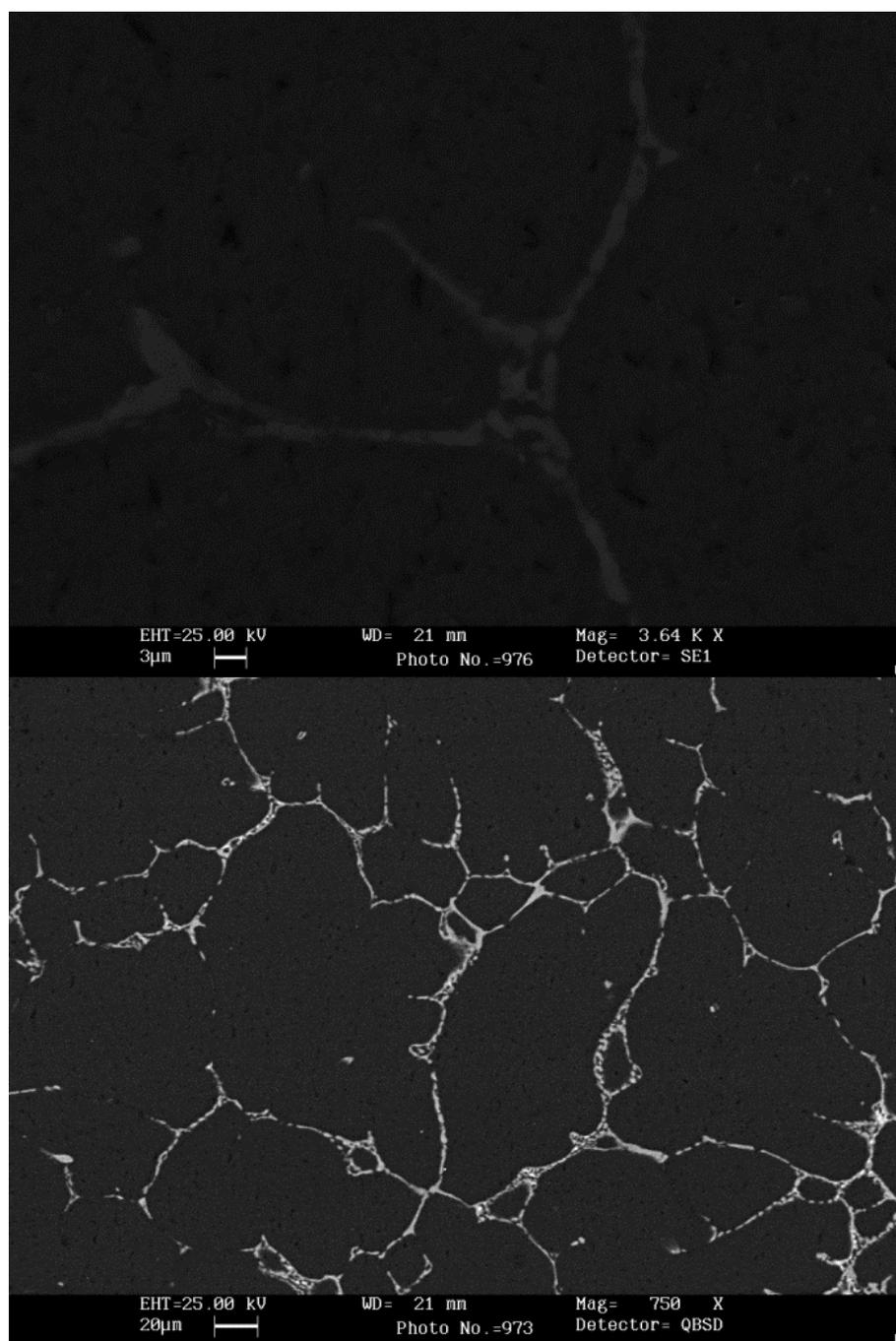


Figura 4.15 – Immagini ottenute al SEM della lega 2024 non trattata: la foto in alto è stata ottenuta con gli elettroni secondari, quella sotto con gli elettroni retrodiffusi

Quello che si vede nella seconda immagine sono gli intermetallici di rame e si può dedurre che essi precipitano a bordo grano, poiché sembrano infatti riportarne la struttura.

In figura 4.16 si trovano le immagini al SEM della lega trattata al plasma, e come si osservava per la 6061 non ci sono differenze con la lega tal quale.

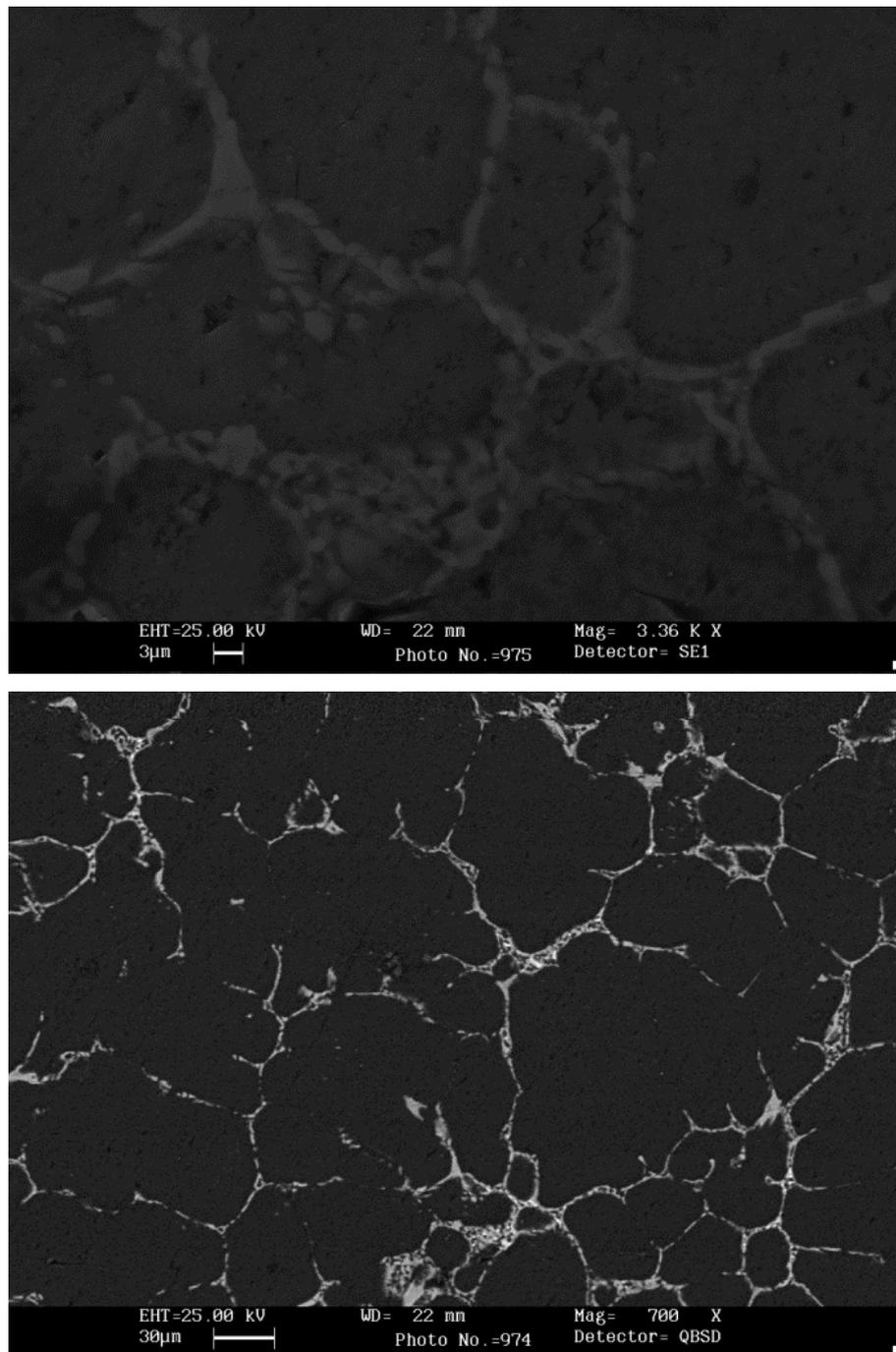


Figura 4.16 – Immagini ottenute al SEM della lega 2024 trattata al plasma: l'immagine in alto è stata ottenuta con gli elettroni secondari, quella sotto con gli elettroni retrodiffusi

Di seguito in figura 4.17 e 4.18 si possono osservare i precipitati di cerio e la loro composizione.

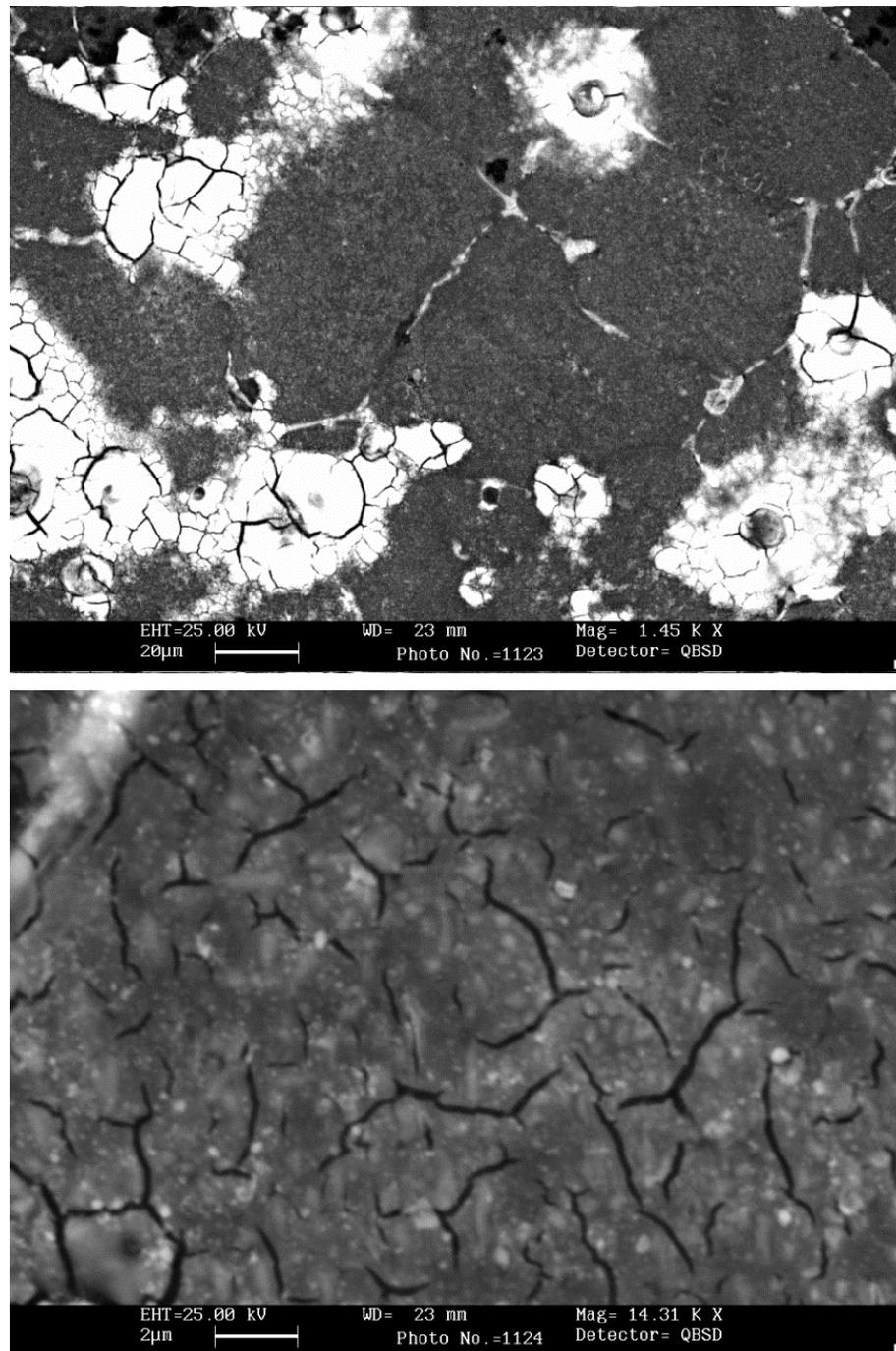


Figura 4.17 - Immagini ottenute al SEM della lega 2024 trattata con il cerio: entrambe sono state ottenute con gli elettroni retrodiffusi a diversi ingrandimenti

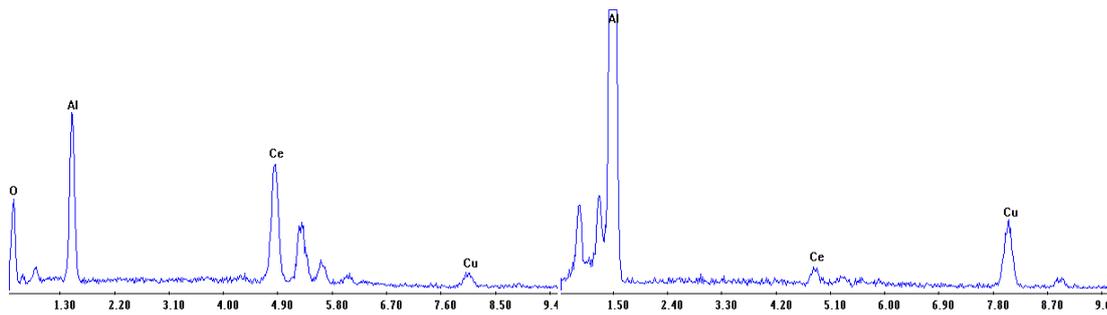


Figura 4.18 - Spettri EDAX del precipitato di cerio nella lega 2024

Infine in figura 4.20 e 4.21 si osservano le immagini della superficie ceriata e trattata poi con plasma. Come nel caso della lega 6061 non si osservano grandi differenze soprattutto nella composizione, ma la superficie appare più criccata rispetto a quella solo ceriata.

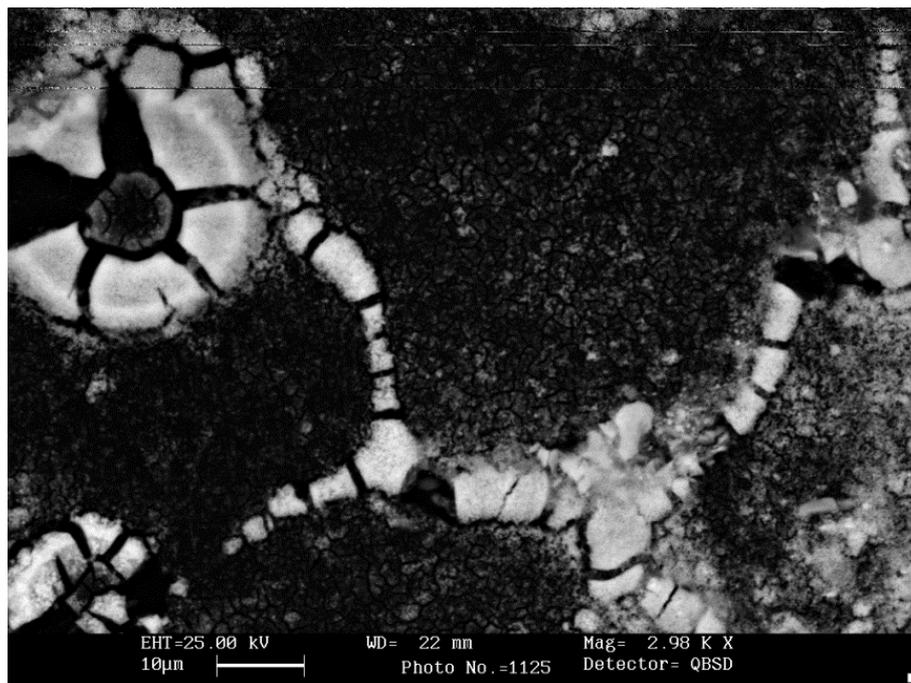


Figura 4.20 - Immagine ottenuta al SEM con gli elettroni retrodiffusi della lega 2024 trattata con cerio e plasma

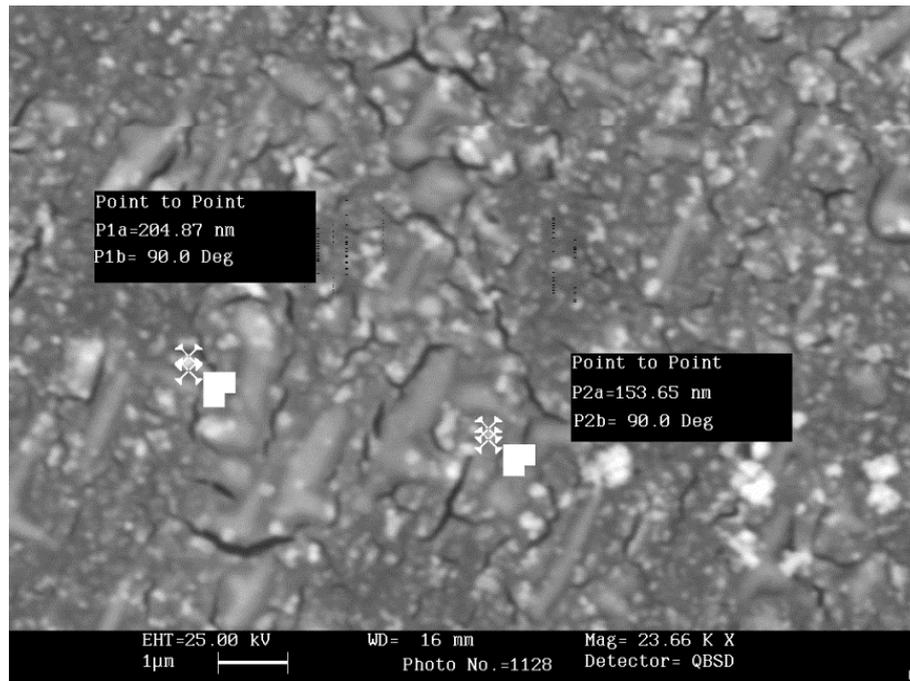


Figura 4.21 - Immagine ottenuta al SEM con gli elettroni retrodiffusi: sono stati evidenziati due precipitati per avere un'informazione sulle dimensioni

5. CURVE DI POLARIZZAZIONE

5.1 IL POTENZIOSTATO [1]

Per ottenere le curve caratteristiche potenziale vs densità di corrente si è fatto uso del metodo potenziodinamico.

Si utilizza una cella elettrochimica costituita da tre elettrodi: il WE (Working Electrode), il CE (Counter Electrode) e il RE (Reference Electrode). Essi sono collegati ad un generatore di corrente a tre morsetti che fornisce il valore della corrente tra il WE e il CE per valori prefissati di tensione tra il WE e il RE.

Il Reference Electrode per motivi di praticità non è quello standard a idrogeno: esistono altri tipi di elettrodi di riferimento e in questo caso è stato usato l'elettrodo a calomelano (SCE- Saturated Calomel Electrode). Il calomelano è il cloruro mercurioso Hg_2Cl_2 che ha un valore di potenziale rispetto a SHE di +0,24 V e contiene una soluzione satura di KCl. La reazione che avviene è: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$.

Il Counter Electrode è realizzato in platino e ha la funzione di chiudere il circuito. Esso ha un potenziale di +1,190 V vs SHE.

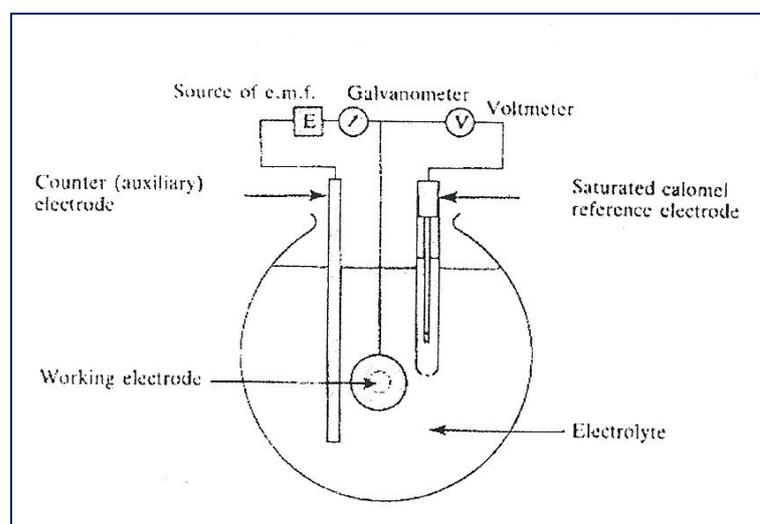


Figura 5.1 - Disposizione degli elementi in una cella di corrosione

Il campione (WE) e gli altri due elettrodi vengono immersi nella soluzione, vengono collegati ai morsetti e si lasciano per qualche minuto finché il potenziale di equilibrio si è stabilizzato. Sul provino viene lasciata libera un'area nota, affinché sia solo questa a contatto con la soluzione, e i valori della corrente vengono poi divisi per questa superficie. Sulla funzione di voltammetria ciclica si stabilisce l'intervallo di potenziali nel quale far avvenire la prova, cioè quello di inizio della scansione, il potenziale di inversione della direzione di variazione dello stesso e quello finale. Come velocità di scansione è stata usata 1 mV/s, per cui si può considerare che durante la scansione l'elettrodo di lavoro si è trovato sempre in condizioni di equilibrio.

Quando la prova inizia il potenziale E aumenta linearmente con il tempo e si registra per ciascun valore di E quello di risposta della corrente: in questo modo è possibile costruire la curva caratteristica, dopo aver riportato i dati in excel.

Il potenziostato è un Amel Model 2049 e il generatore di funzione programmabile è un Amel Model 568.

Le curve che si ottengono hanno un andamento come quello di figura 5.2.

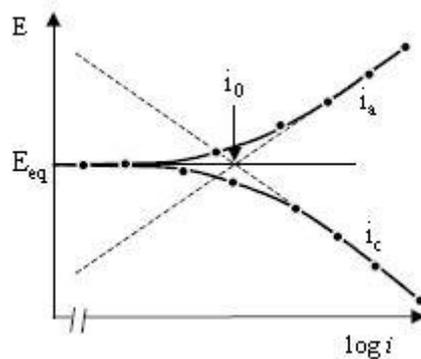


Figura 5.2 - Curve caratteristiche sperimentali

La curva presenta due rami: quello catodico per $E < E_{rev}$ e quello anodico per $E > E_{rev}$. Per valori di potenziale lontani da E_{corr} i due rami coincidono rispettivamente con il tratto catodico della curva di polarizzazione del processo catodico e con quello anodico della curva del processo anodico.

Il processo dissolutivo del materiale avviene al potenziale al quale la curva del processo catodico incrocia quella del processo anodico: l'intersezione può avvenire nel campo di attività, passività o transpassività.

La curva del processo catodico è la somma di più reazioni in atto:

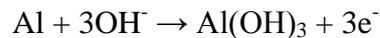
- la scarica di ossigeno secondo la reazione: $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$
- la scarica di idrogeno secondo la reazione: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$.

La prima reazione ha una E_{rev} che non dipende dal metallo ma solo dal pH.

La corrente di scambio e quella limite del processo catodico sono influenzate dalla presenza di strati passivati sulle aree catodiche, impedendo in questo modo il passaggio di elettroni. Al potenziale E_{corr} , per il materiale non trattato, probabilmente quella della scarica di ossigeno è la sola reazione catodica perché quella di scarica dell'idrogeno si avrebbe a potenziali più bassi.

La dissociazione dell'acqua in ambiente neutro ha luogo a potenziali molto bassi ma comunque, al di sotto di un certo potenziale, il ramo catodico coincide con quello di scarica di idrogeno. La scarica di idrogeno non presenta una corrente limite ma è soggetta a normali fenomeni di sovratensione elettrodica legata allo stato superficiale.

Per l'alluminio non trattato il processo anodico nel campo dei potenziali anodici è rappresentato da un continuo formarsi e dissolversi del film naturale protettivo secondo le seguenti due reazioni:



La presenza di cloruri favorisce l'innesco del pit e questo avviene per potenziali minori di quello di transpassività per cui il film non riesce più a riformarsi nel caso venga danneggiato.

5.2 SPETTROSCOPIA A IMPEDENZA (EIS) [2]

Questo processo è utilizzato per misurare l'impedenza dello strato superficiale. In sintesi si applica una differenza di potenziale oscillante intorno al potenziale di libera corrosione tra il campione e l'elettrolita. Essa sarà del tipo $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$.

La cella è la stessa usata per le prove potenziodinamiche: quando il circuito viene chiuso, il potenziale tenderebbe a variare ma in questo caso il potenziostato a cui è collegata la cella mantiene il valore medio di quello di libera corrosione.

Un analizzatore in frequenza misura la corrente $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$ con θ angolo di fase tra $V(t)$ e $I(t)$.

L'impedenza del campione in funzione di ω (frequenza angolare) corrisponde a:

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

Essa è un numero complesso, con una parte reale e una immaginaria:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + i Z_{im}(\omega)$$

Il comportamento di un elettrodo può essere rappresentato come un diagramma di Nyquist (Z_{re} contro Z_{im}) o come diagramma di Bode ($\log\theta$ o $\log|Z|$ contro la frequenza f in Hz data da $\omega = 2\pi f$).

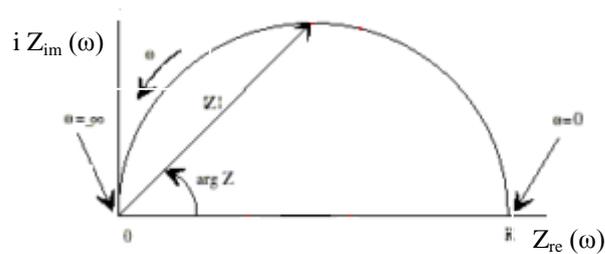


Figura 5.3 - Diagramma di Nyquist

Il comportamento di un campione viene interpretato tracciando un circuito equivalente, attraverso elementi in serie e parallelo la cui impedenza abbia un andamento analogo a quello rilevato. I modelli che vengono usati per interpretare i dati sperimentali sono sistemi complessi, ma costituiti da pochi tipi di componenti elementari: resistenze, condensatori, induttanze, elementi diffusivi, elementi a fase costante. In tabella sono indicate le impedenze di ciascuno dei componenti.

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

Tabella 5.1 - Impedenza dei principali elementi in un circuito equivalente

Oltre agli elementi noti R , C e L ne vengono usati altri due, W e CPE (che si indica anche con la lettera Q). Il primo è detto di Warburg ed è la rappresentazione di un processo

diffusivo e il suo parametro Y_0 contiene sia il coefficiente di diffusione che altri parametri elettrochimici del sistema. L'elemento CPE (Constant Phase Element) è sempre legato alla diffusione, ma la sua interpretazione fisica non è ben definita, si incontra spesso nel caso di ricoprimenti e si può legare alla loro difettosità e rugosità. Il suo comportamento, per certi valori di n , è equivalente a quello degli altri elementi: per $n = -1$ equivale ad un'impedenza, per $n = 0$ ad una resistenza, per $n = 0,5$ ad un elemento diffusivo, per $n = 1$ ad una capacità.

In genere, un processo corrosivo controllato dalla attivazione può essere rappresentato da un circuito equivalente di Randles, come in figura 5.3a, dove R_Ω rappresenta la resistenza della soluzione, R_p la resistenza di polarizzazione (che coincide in pratica con la pendenza dE/dI della curva E vs I ricavata in condizioni di stato stazionario) e C la capacità del doppio strato elettrico all'interfaccia metallo-soluzione. Per questo circuito il diagramma di Nyquist è un semicerchio e l'estrapolazione a frequenza infinita e a frequenza nulla danno rispettivamente R_Ω e $R_\Omega + R_p$.

Quando il processo di corrosione è controllato dalla diffusione nell'elettrolita bisogna includere un elemento ulteriore come in figura 5.3b, ovvero l'elemento diffusivo W .



Figura 5.3 - Circuito equivalente di un fenomeno di corrosione per semplice attivazione (a) e di uno strato semplice con parziale controllo diffusivo (b)

In realtà gli spettri di impedenza sono molto più complessi e difficili da interpretare e i diagrammi di Nyquist non hanno quasi mai l'andamento ideale a semicerchio: l'interpretazione e la ricerca di R_p è molto complessa. Può accadere che si abbiano dei comportamenti pseudo induttivi alle basse frequenze, causati però da un artefatto sperimentale, il materiale cioè si corrode durante la prova. Nei diagrammi di Bode può inoltre comparire più di una costante di tempo: in questo caso si può dire che, se il

materiale è in condizioni di passività, lo strato passivante sia poroso oppure sia costituito a sua volta da più strati.

Un circuito generale per quanto riguarda gli strati passivanti è come quello della figura 5.4.

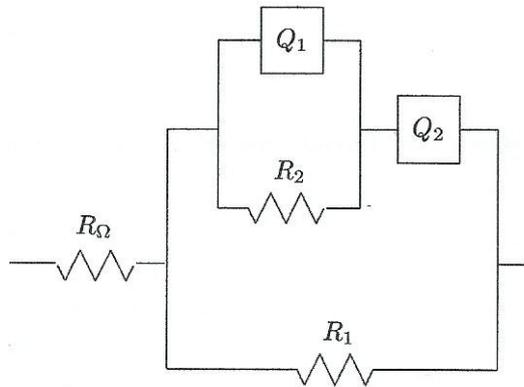


Figura 5.4 - Circuito equivalente di uno strato passivante con porosità passanti e non passanti

R_{Ω} è la resistenza della soluzione, R_1 è la resistenza attraverso i percorsi conduttivi (come pit passanti) dello strato passivante, il parallelo di R_2 e Q_1 rappresenta la caratteristica dello strato passivante, mentre Q_2 rappresenta l'impedenza della porosità. Un altro circuito spesso usato nel descrivere dei metalli con strati di ricoprimento è quello di figura in cui R_{coat} e C_{coat} compongono l'impedenza dello strato passivante (il contributo delle alte frequenze) e R_{corr} e Q_{dl} sono la resistenza di corrosione e l'impedenza del doppio strato elettrico, che danno il loro contributo alle basse frequenze.

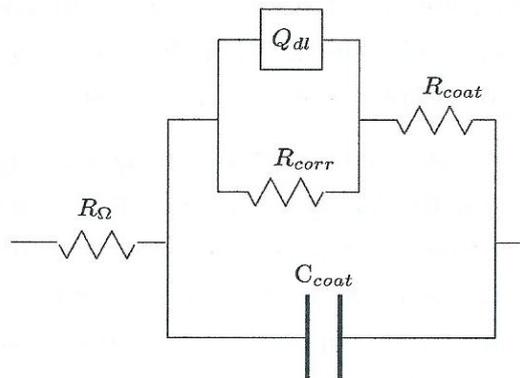


Figura 5.5 - Circuito equivalente di uno strato di ricoprimento

Una volta che è stato scelto un modello attendibile per la superficie del campione si possono trovare i parametri che meglio fittano i punti sperimentali con un programma di calcolo.

Il dispositivo per le misure è un Solartron 1255 HF Frequency Response Schlumberger Analyzer, accoppiato ad un potenziostato EG&G Model 273 A (figura 5.6).

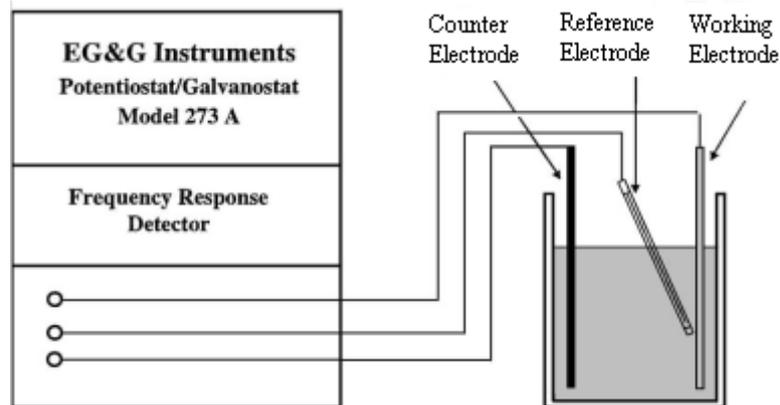


Figura 5.6 – Strumentazione per le prove di impedenza

5.3 DATI E ANALISI DELLE PROVE DI CORROSIONE

Di seguito vengono illustrati i risultati ottenuti da una serie di prove di corrosione in diverse soluzioni.

5.3.1 Prove di corrosione in soluzione al 3% di NaCl

Le prime due prove sono state effettuate con soluzioni con il 3% in peso di NaCl, ma come risulta evidente dai grafici esse non hanno dato risultati molto diversi per i trattamenti: questo fa pensare che la soluzione sia troppo aggressiva. Il potenziale è infatti quasi lo stesso per i quattro campioni.

Per la prima prova la distanza dall'ugello del plasma era di 8 centimetri, per la seconda è stata ridotta a 5 centimetri ed è questa la distanza che è stata usata anche per tutte le prove successive.

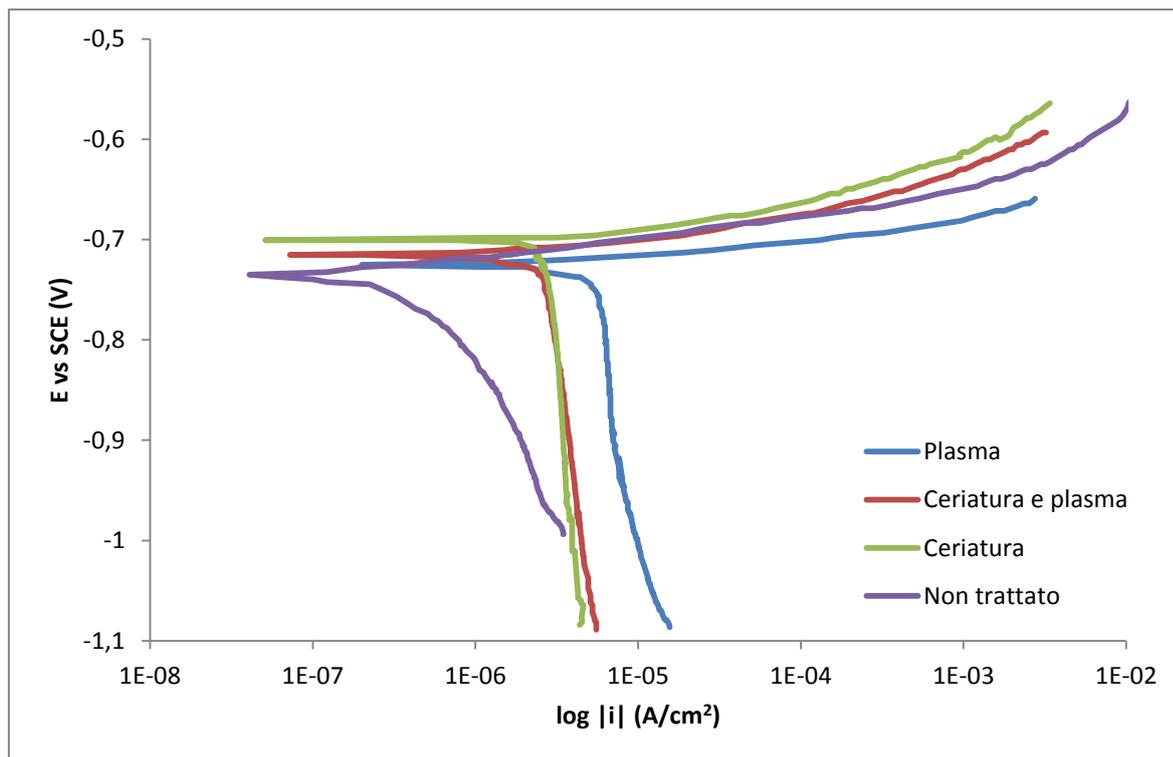


Figura 5.7 - Curve di polarizzazione in soluzione 3% NaCl: la distanza dal plasma è di 8 cm e il tempo 1 minuto e mezzo, il tempo ceriatura è di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Non trattato	6,2E-07	-0,735
Plasma	6E-06	-0,725
Ceriatato	3E-06	-0,700
Ceriatato con plasma	2,8E-06	-0,715

Tabella 5.2 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.7

Dalla prima prova si nota che non sembra esserci una distinzione evidente tra il campione ceriato e quello ceriato trattato poi con plasma. Per questo la distanza dal plasma è stata ridotta di 3 centimetri e, come si vede dalla prova di figura 5.8, le curve catodiche sono ora distanziate tra loro.

I potenziali però ancora una volta sono molto ravvicinati.

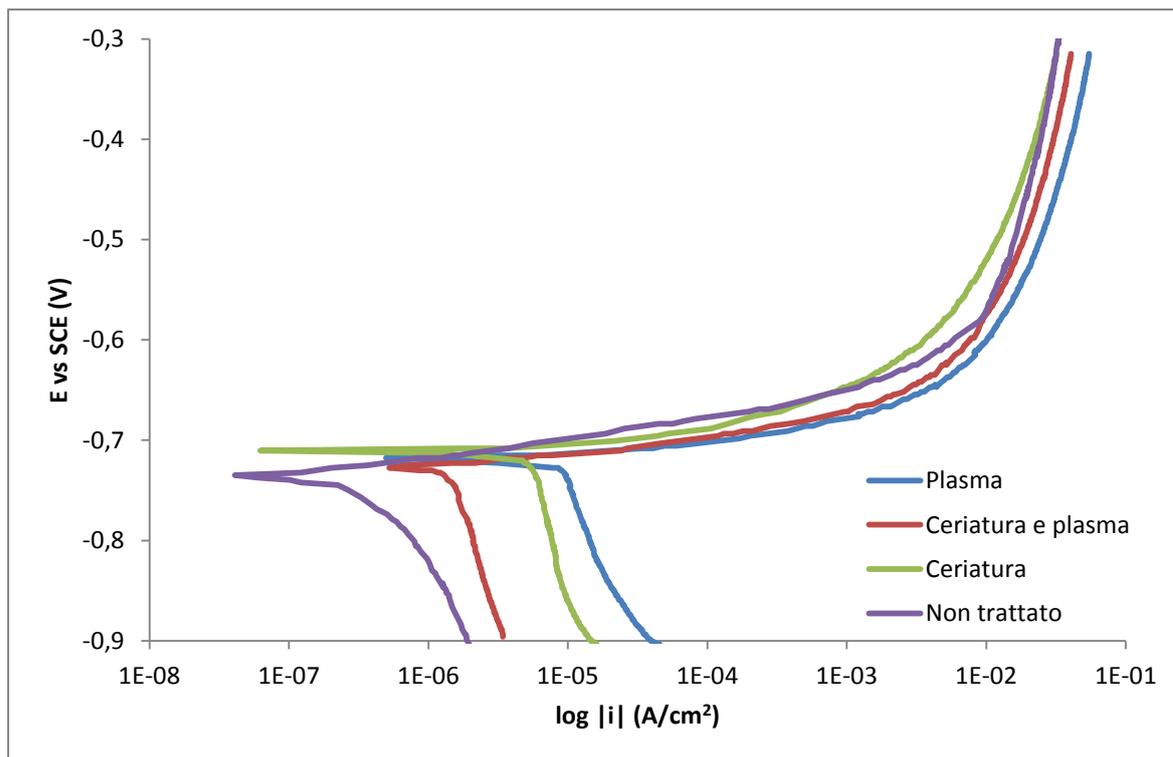


Figura 5.8 - Curve di polarizzazione in soluzione 3% NaCl: la distanza dal plasma è di 5 cm e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura è di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Non trattato	6,2E-07	-0,735
Plasma	9E-06	-0,719
Ceriatato	5,3E-06	-0,710
Ceriatato con plasma	1,2E-06	-0,725

Tabella 5.2 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.8

Anche per questa seconda prova il campione ceriatato risulta avere, oltre al potenziale maggiore, anche la anodica migliore.

5.3.2 Prove di corrosione in soluzione all'1% di Na₂SO₄

Le prove successive sono state fatte quindi prima in assenza di cloruri, per avere una soluzione meno aggressiva: per le tre prove seguenti è stata usata una soluzione all'1% di Na₂SO₄.

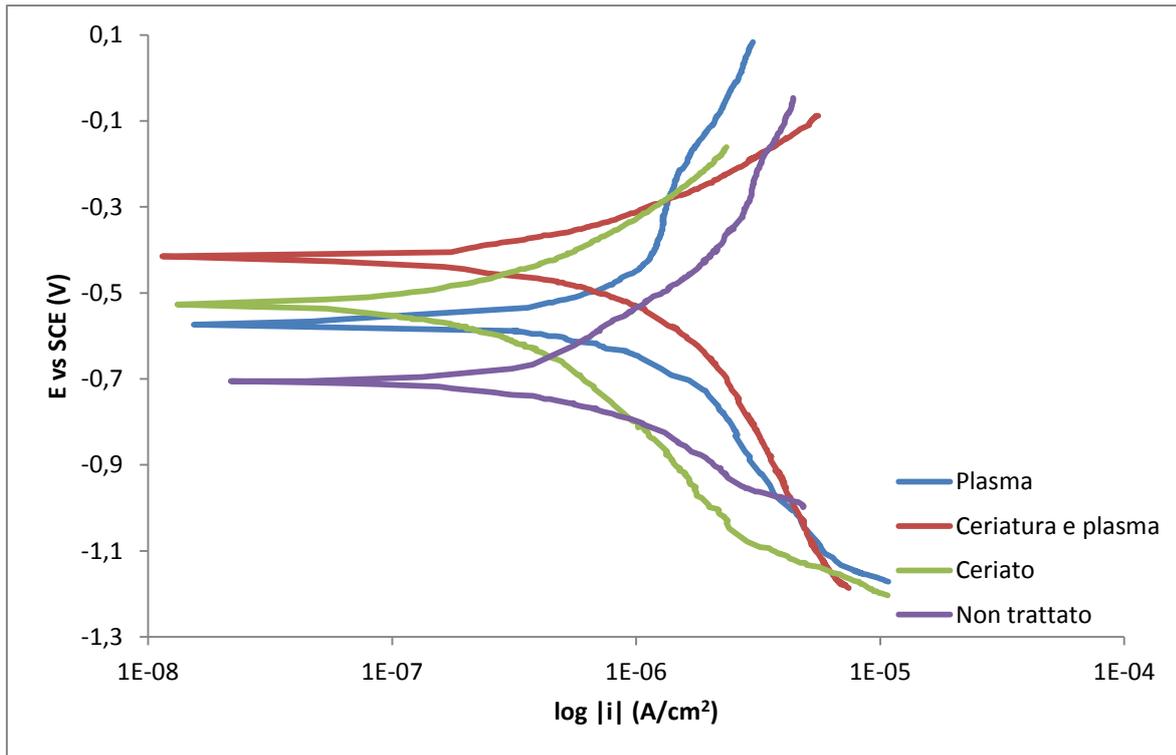


Figura 5.9 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 : la distanza dal plasma è di 5 cm e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura è di 10 minuti

I potenziali sono ora molto più distanziati uno dall'altro, come risulta evidente in tabella 5.4, e in particolare sia le caratteristiche anodica che catodica si differenziano tra i vari campioni.

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	6,3E-07	-0,71
Plasma	1,07E-06	-0,575
Ceriatto	3,1E-07	-0,53
Ceriatto con plasma	1,3E-06	-0,42

Tabella 5.4 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.9

In termini di corrente di corrosione rimane migliore ancora il campione ceriatto, ma a differenza delle prove precedenti il campione ceriatto e trattato poi con plasma ha un potenziale maggiore tra tutti, mentre la anodica migliore risulta quella dell'alluminio trattato solo con plasma.

Sempre con la stessa soluzione è stata eseguita una prova con dei campioni sottoposti al trattamento di ceriatura per un tempo minore, 6 minuti, per cercare di avere poco cerio IV, che resiste meno, e più cerio III. La corrente del campione ceriato in questa prova risulta infatti minore, ma il potenziale è più ravvicinato a quello della lega non trattata. Questo probabilmente deriva dal fatto che la lega reagisce in maniera blanda con il cerio, come già detto precedentemente, e quindi, lasciandola per un tempo minore, anche lo strato nei siti catodici non si inspessisce adeguatamente. I due campioni trattati al plasma, invece, hanno un potenziale maggiore e in particolare quello che è stato precedentemente ceriato risulta avere una corrente di corrosione minore e un potenziale maggiore rispetto a quello trattato solo al plasma.

Tutti e tre i campioni trattati hanno comunque la caratteristica anodica migliore rispetto al tal quale.

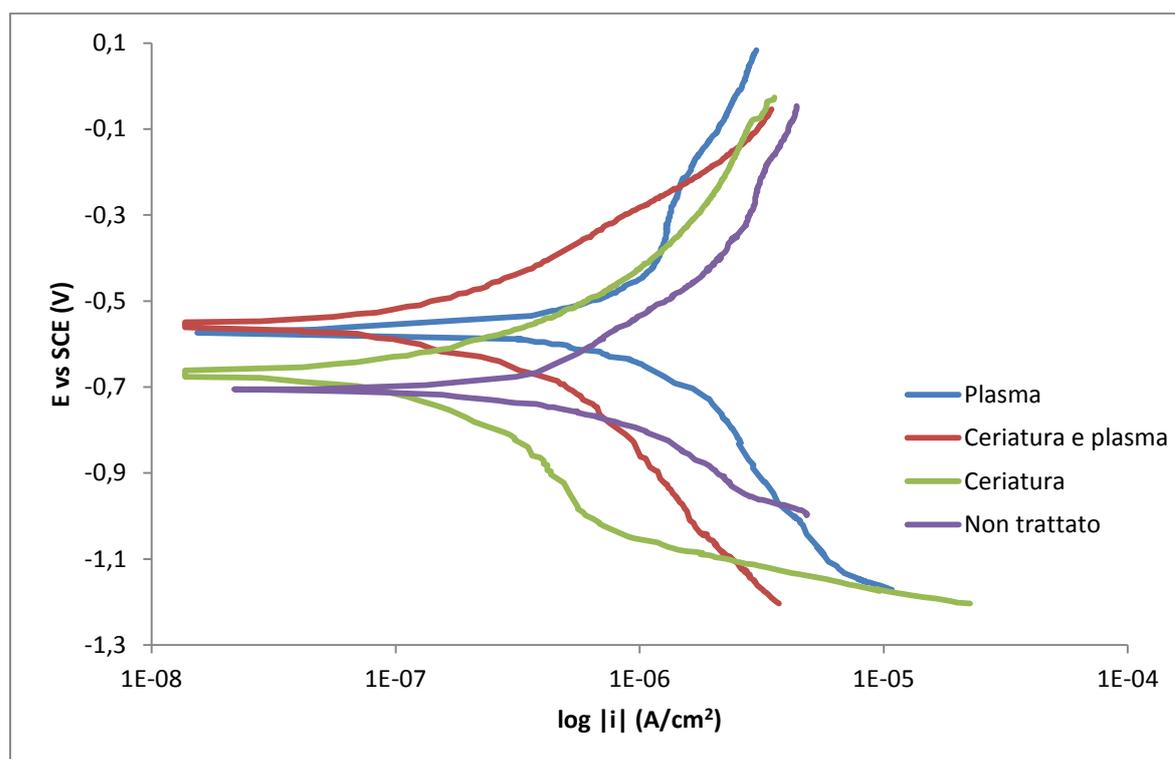


Figura 5.10 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 : la distanza dal plasma è di 5 cm e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura è di 6 minuti

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Non trattato	6,3E-07	-0,71
Plasma	1,07E-06	-0,575
Ceriato	1,8E-07	-0,67
Ceriato con plasma	3E-07	-0,55

Tabella 5.5 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.10

Come ulteriore variante sono state fatte alcune prove lasciando il campione per un tempo di 3 minuti al plasma. I risultati sono quelli di figura 5.11.

Il campione trattato solo con il plasma dà un miglioramento in termini di corrente e potenziale di corrosione, mentre il campione precedentemente ceriato peggiora drasticamente in termini di corrosione ma ha, ancora una volta, un potenziale maggiore degli altri. Probabilmente il trattamento più lungo al plasma rimuove del cerio dalle zone in cui esso ha uno spessore minore o forma più cerio IV, che quindi causa una diminuzione di resistenza alla corrosione come già spiegato al capitolo 2. La sua anodica infatti prosegue poi al di sotto di quella del campione tal quale.

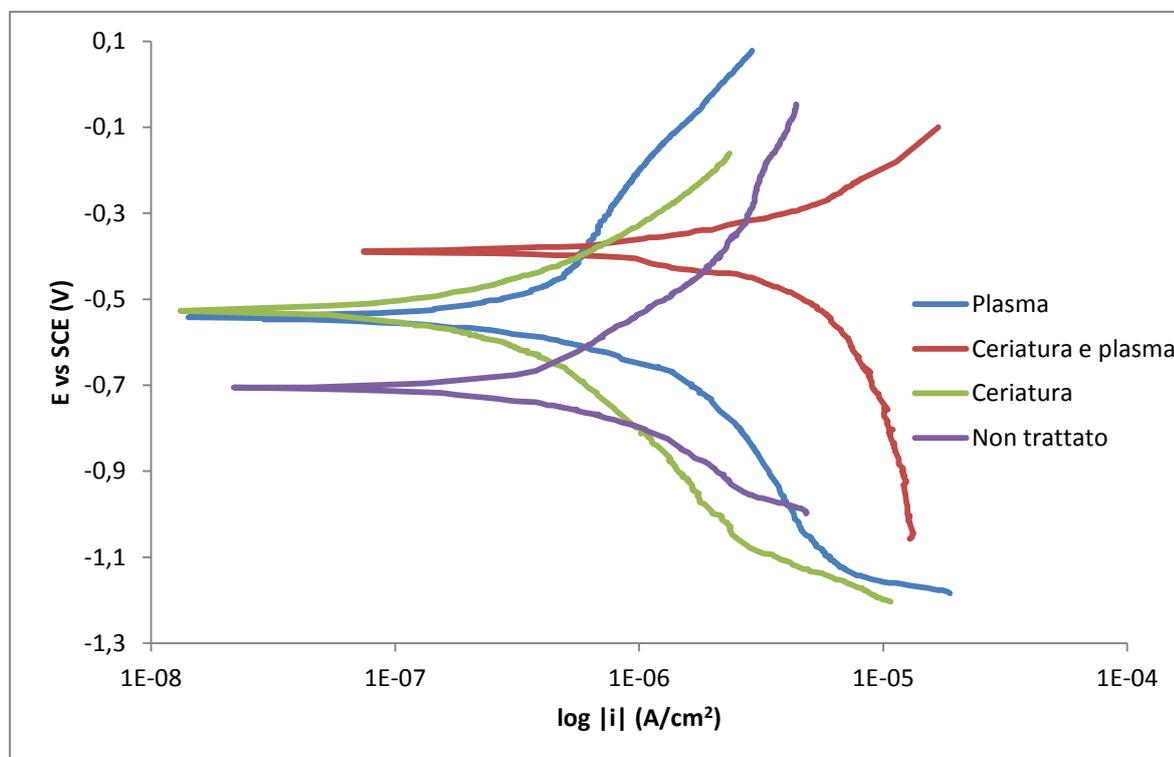


Figura 5.11 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na₂SO₄: la distanza dal plasma è di 5 centimetri e il tempo è di 3 minuti, il tempo di ceriatura è di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Non trattato	6,3E-07	-0,71
Plasma	1,2E-06	-0,54
Ceriato	3,1E-07	-0,53
Ceriato con plasma	6E-06	-0,39

Tabella 5.6 - Valori di correnti e potenziali di corrosione relativi alla figura 5.11

5.3.3 Prove di corrosione in soluzione all'1% di Na₂SO₄ e 0,01% di NaCl

A questo punto nella soluzione di solfati è stata aggiunta una certa quantità di cloruro di sodio.

Queste prime prove contengono quindi, oltre all'1% di Na₂SO₄, lo 0,01% di NaCl.

Si vede come, per tutti e tre i grafici ottenuti, il risultato migliore viene dato dal campione trattato con cerio e plasma. Questo risultato è in parte compatibile con le prove in soli solfati. In queste prove il potenziale di corrosione del campione non trattato è più alto rispetto a quello delle prove in solfati, e questo è indice del fatto che la lega, come già detto, ha già di per sé una buona resistenza al pitting: nelle prime prove era minore per l'elevata concentrazione di cloruri, ma la presenza di solfati in un certo senso inibisce la corrosione per pitting.

In questa prima prova la ceriatura è stata utilizzata per un tempo di 6 minuti e ancora una volta il campione non migliora in modo evidente rispetto al non trattato.

L'unico a dare il miglioramento sia di corrente che di potenziale è il campione trattato con plasma.

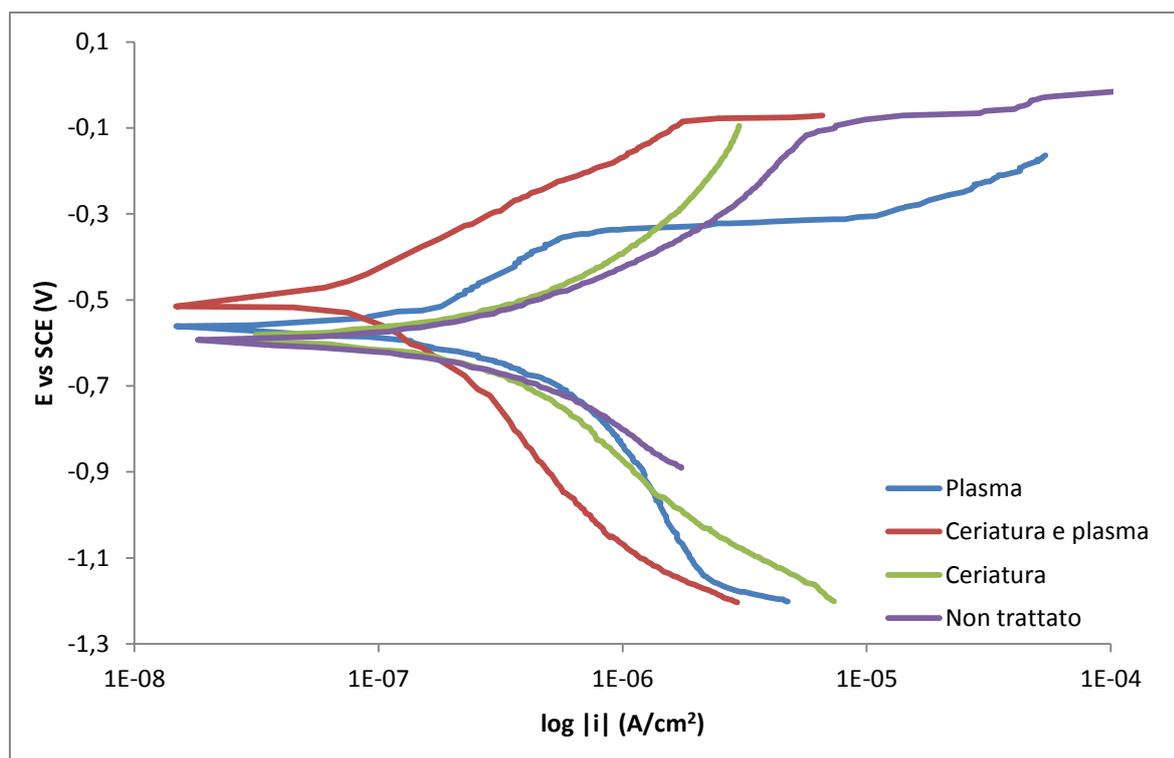


Figura 5.12 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,01% NaCl : la distanza dal plasma è di 5 centimetri e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura di 6 minuti

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	2,7E-07	-0,595
Plasma	4,8E-07	-0,560
Ceriato	2,9E-07	-0,590
Ceriato con plasma	1,2E-07	-0,519

Tabella 5.7 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.12

La seconda prova, figura 5.13, ha dato grandi miglioramenti in particolare per le correnti di corrosione, le anodiche sono tutte migliori rispetto al non trattato, come lo sono anche i potenziali. Anche se il campione ceriato e poi plasmato presenta la corrente più bassa, la sua anodica procede velocemente all'aumentare del potenziale a differenza di quella del campione ceriato, ad esempio. Il campione trattato solo con plasma peggiora rispetto alla prova precedente: il motivo di questo è che, probabilmente, lasciandolo per un tempo di trattamento maggiore, non implica uno strato di ossido e quindi una resistenza maggiori.

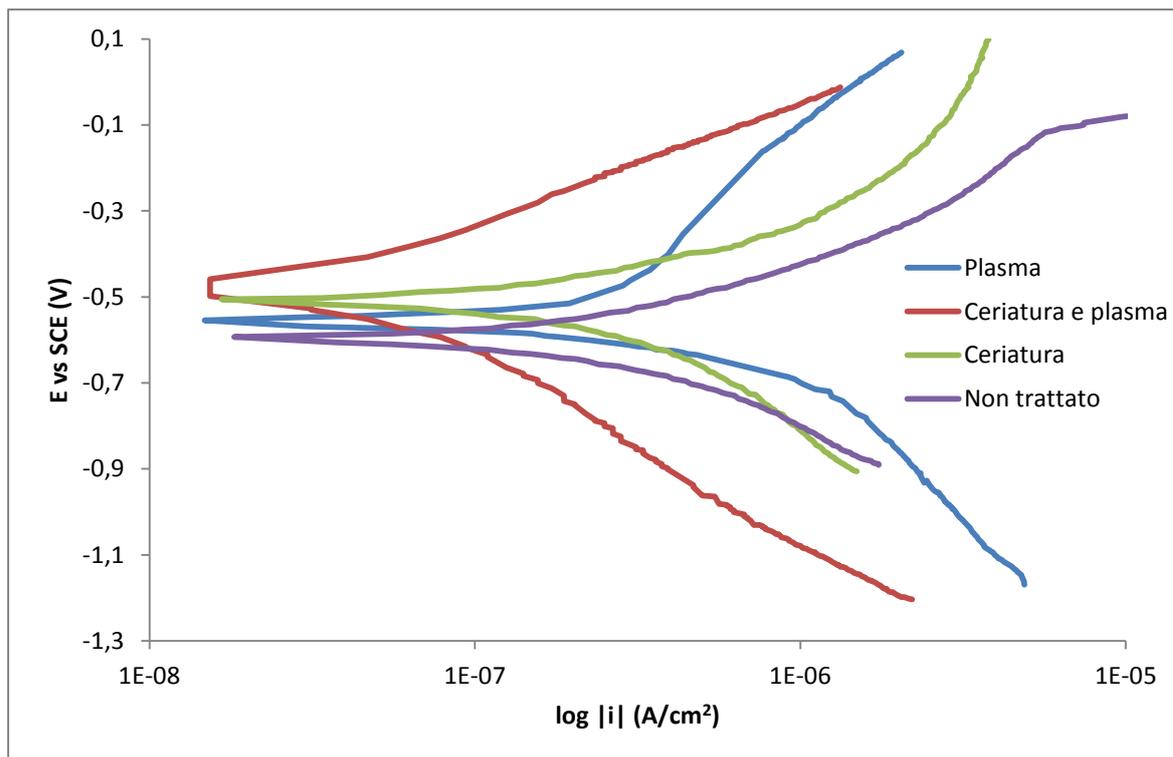


Figura 5.13 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,01% NaCl : la distanza dal plasma è di 5 cm e il tempo è di 3 minuti, il tempo di ceriatura è di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	2,7E-07	-0,595
Plasma	1,8E-07	-0,55
Ceriatto	2,8E-07	-0,510
Ceriatto con plasma	5E-08	-0,48

Tabella 5.8 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.13

La terza prova ha dato risultati simili alla prima con la differenza che il campione ceriatto questa volta migliora in modo netto rispetto al tal quale, e anzi la sua anodica risulta migliore rispetto alle altre (figura 5.14) per valori di potenziale maggiori di -0,2 V. Il campione ceriatto e poi trattato con plasma presenta la corrente di corrosione più bassa e il potenziale più alto.

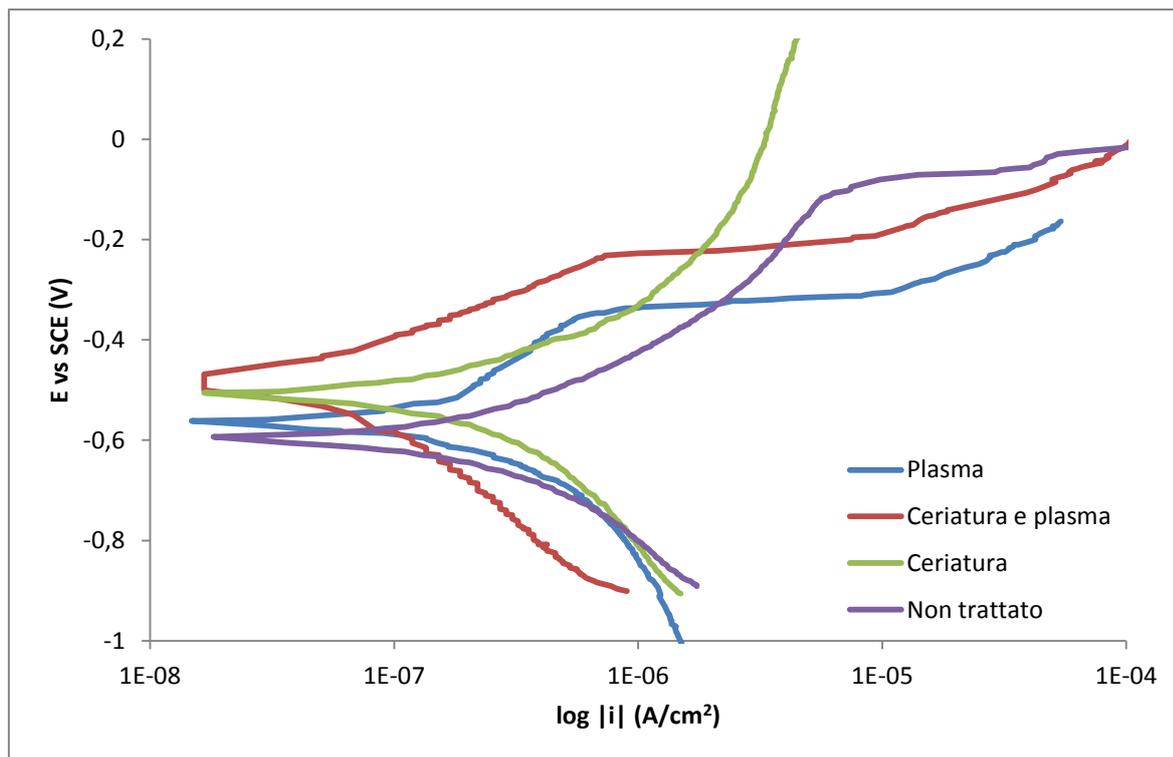


Figura 5.14 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,01% NaCl :: la distanza dal plasma è di 5 cm e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura è di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	2,7E-07	-0,595
Plasma	4,8E-07	-0,560
Ceriatto	2,8E-07	-0,510
Ceriatto con plasma	6E-08	-0,490

Tabella 5.9 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.14

5.3.4 Prove di corrosione in soluzione all'1% di Na_2SO_4 e 0,1% di NaCl

Si è passati quindi alle ultime prove mettendo in soluzione lo 0,1% di NaCl , oltre all'1% di solfati.

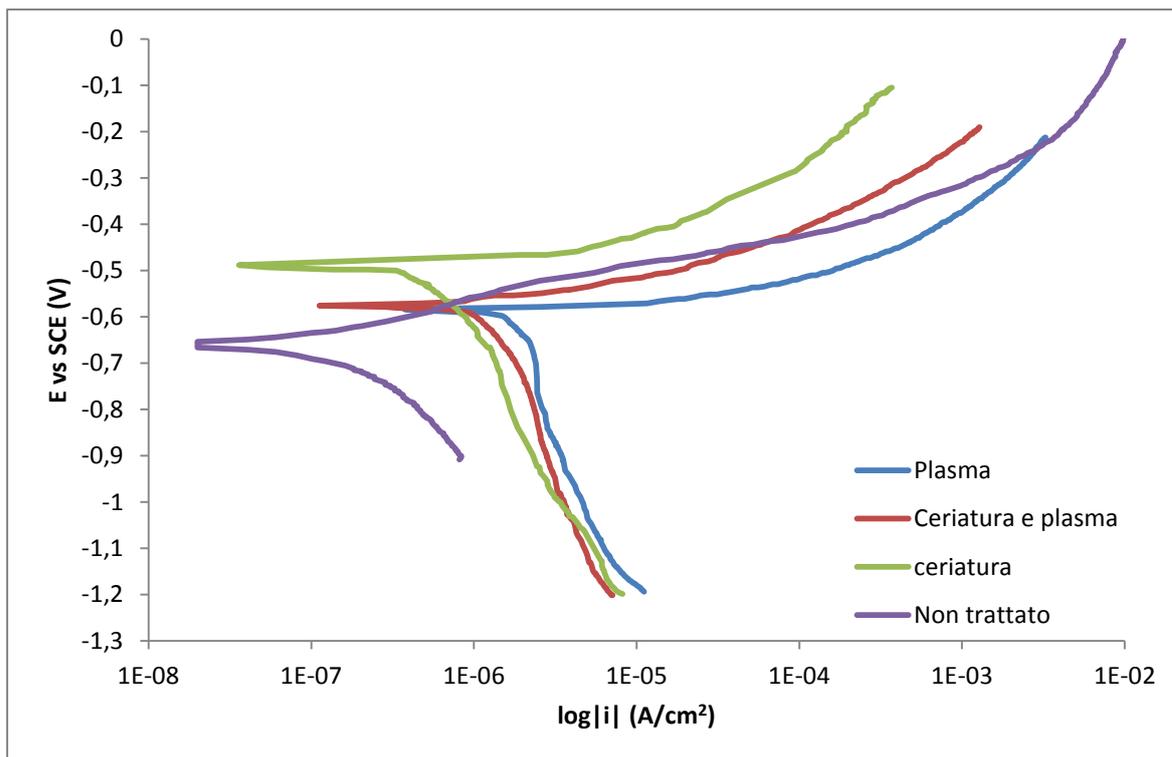


Figura 5.15 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1% NaCl : la distanza dal plasma è di 5 centimetri e il tempo di 3 minuti, il tempo di ceriatura di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	2E-07	-0,66
Plasma	1,8E-06	-0,58
Ceriatto	6,1E-07	-0,49
Ceriatto con plasma	1,3E-06	-0,575

Tabella 5.10 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla prova di figura 5.15

Anche in questo caso (figura 5.15) il plasma di 3 minuti crea un peggioramento delle curve anodiche dei due campioni, mentre risulta evidente come il non trattato e il ceriato abbiano una corrente di corrosione di un ordine di grandezza inferiore. In particolare quest'ultimo è più resistente anche in termini di potenziale.

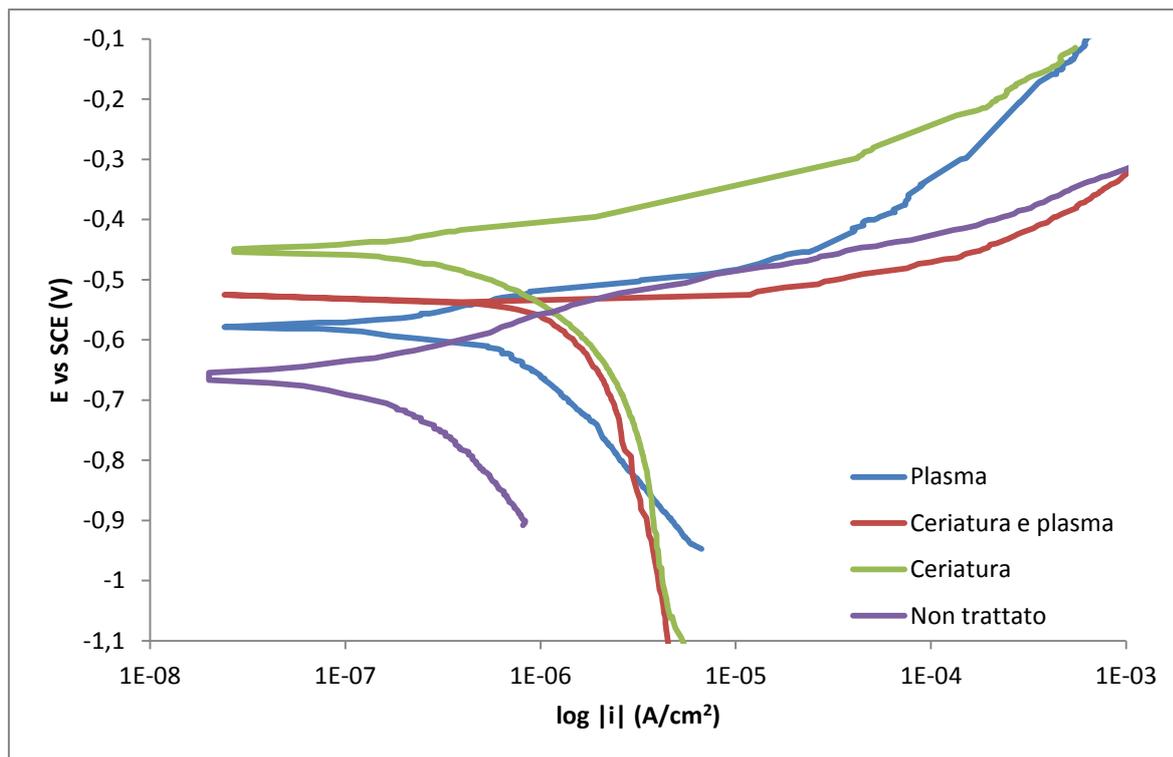


Figura 5.16 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na₂SO₄ e 0,1%NaCl: la distanza dal plasma è di 5 centimetri e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura è di 6 minuti

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Non trattato	2E-07	-0,66
Plasma	5,6E-07	-0,58
Ceriatto	2,1E-06	-0,45
Ceriatto con plasma	1,8E-06	-0,54

Tabella 5.11 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla prova di figura 5.16

Analogamente, nella seconda prova (figura 5.16), il risultato migliore in termini di potenziale è dato dal campione ceriatto. Come nelle prove nelle altre soluzioni, i campioni ceriati trattati uno con il plasma per più tempo e uno con il plasma dopo un trattamento di ceriatura di 6 minuti, non danno miglioramenti rispetto al solo ceriatto.

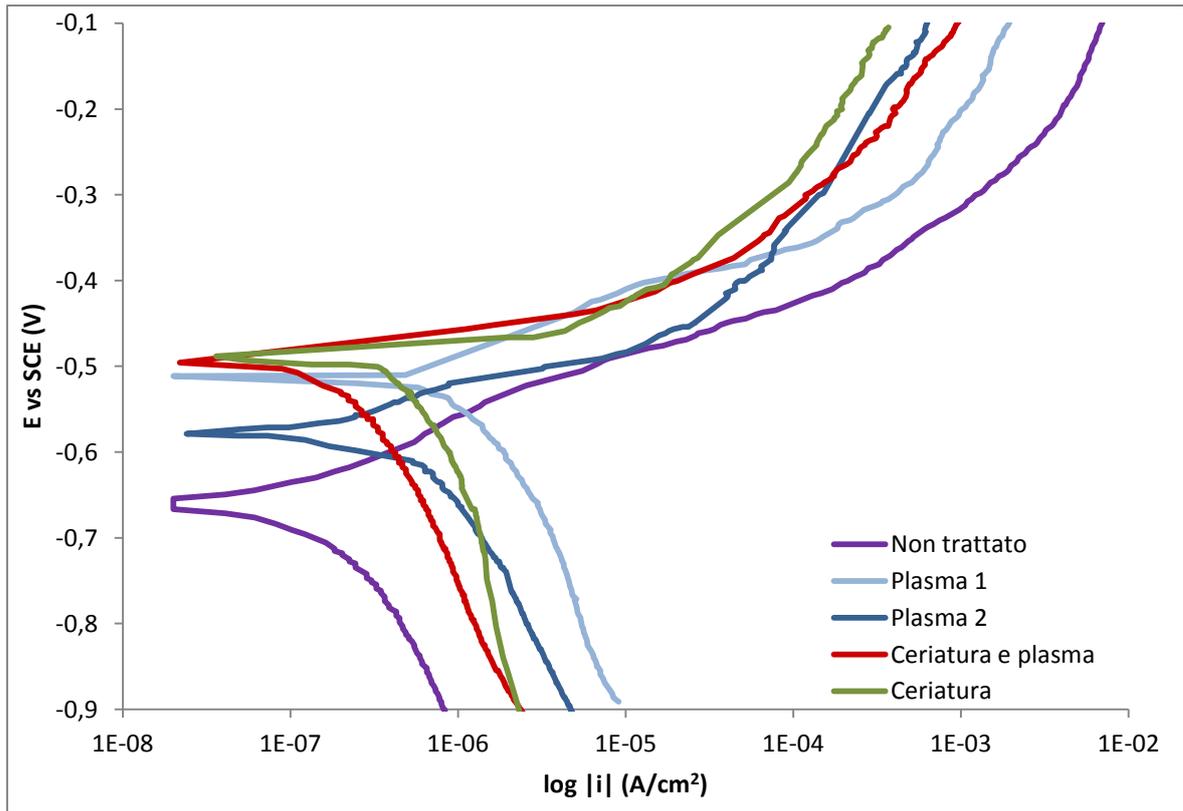


Figura 5.17 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1% NaCl : la distanza dal plasma è di 5 centimetri e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	2E-07	-0,66
Plasma 1	1,6E-06	-0,51
Plasma 2	5,6E-07	-0,58
Ceriatto	6,1E-07	-0,49
Ceriatto con plasma	2,4E-07	-0,495

Tabella 5.12 - Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla prova di figura 5.17

Con quest'ultima prova (figura 5.17), si può vedere che ciascuno dei trattamenti dà buoni risultati se si confrontano i potenziali di corrosione.

Sono stati messi a confronto i due risultati migliori del campione trattato con il plasma: il trattamento, non essendo ripetibile, non dà sempre lo stesso risultato per ciascuna prova, ma comunque risulta migliorare la resistenza della lega non trattata.

Tutte le curve anodiche sono superiori a quella del non trattato, mentre in termini di corrente la lega tal quale dà comunque i valori più bassi. Questa prova è stata presa come prova di riferimento per effettuare le prove di impedenza.

5.3.5 Altre prove di corrosione in soluzione all'1% di Na_2SO_4 e 0,1% di NaCl

Come prove finali di confronto, sono state apportate delle varianti al trattamento con il plasma.

Nella prova di figura 5.18 la distanza dall'ugello è stata ulteriormente ridotta ed è stata portata a 3 centimetri.

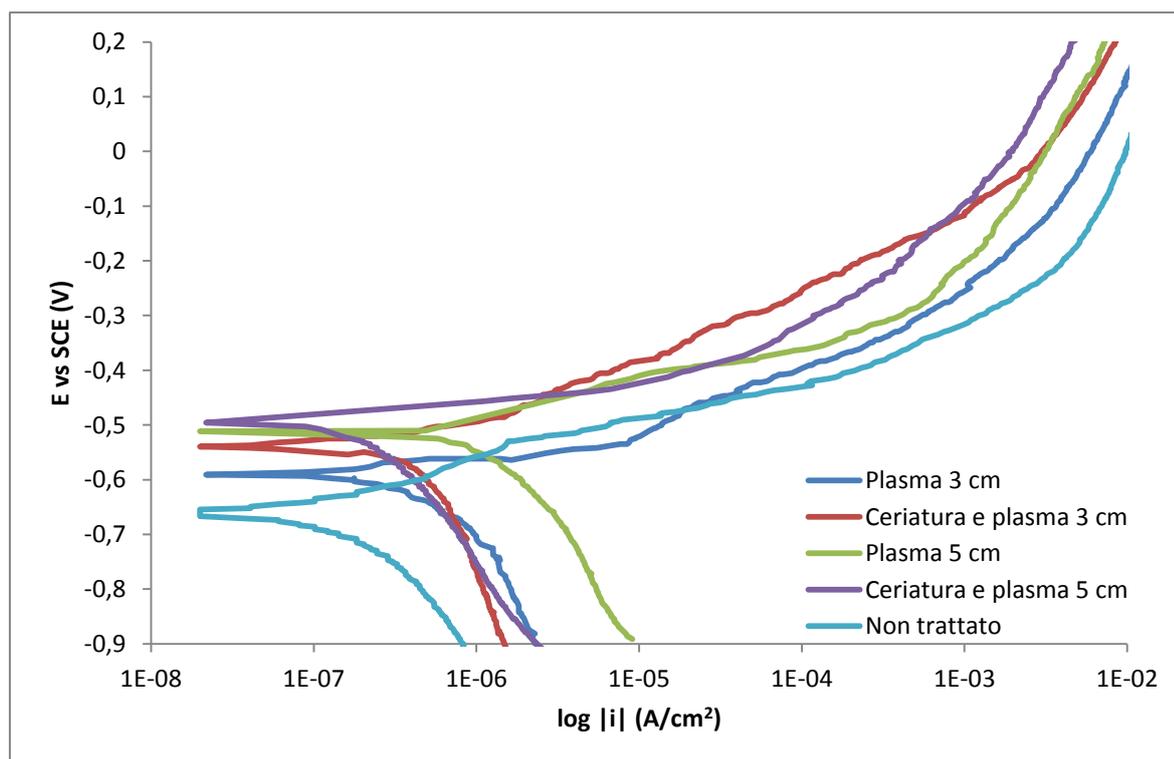


Figura 5.18 - Curve di polarizzazione di confronto tra provini trattati con plasma ad una distanza di 5 centimetri e 3 centimetri: il tempo di plasma è di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceratura 10 minuti e la soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1% NaCl

	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (V)
Non trattato	2E-07	-0,66
Plasma a 3 cm	6,5E-07	-0,59
Plasma a 5 cm	1,6E-06	-0,51
Ceratura e plasma a 3 cm	4,8E-07	-0,54
Ceratura e plasma a 5 cm	2,4E-07	-0,495

Tabella 5.13 – Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla prova di figura 5.18

Quanto a caratteristiche anodiche e potenziali di corrosione, risultano migliori quelli della prova a distanza di 5 centimetri; quindi questa distanza, scelta per le altre prove, risulta essere stata adeguata.

Nell'ultimo grafico relativo alla lega 6061 (figura 5.19), sono state messe a confronto le curve di polarizzazione ottenute effettuando altri due diversi trattamenti: in un caso il campione è stato lasciato esposto all'aria (dopo il solito trattamento di 1 minuto e mezzo ad una distanza di 5 centimetri) per 17 ore, nell'altro caso il plasma campione non è stato attivato prima nel Bonder Gardacid. Come risulta dal grafico, anche con questi trattamenti il potenziale di corrosione aumenta rispetto a quello della lega tal quale, ma rispetto al trattamento già usato non danno miglioramenti in questo senso. Solo il campione lasciato esposto all'aria per più tempo dà una anodica più alta, probabilmente perché lo strato di ossido ha avuto modo di accrescere. Le correnti di corrosione risultano entrambe inferiori rispetto al plasma normale.

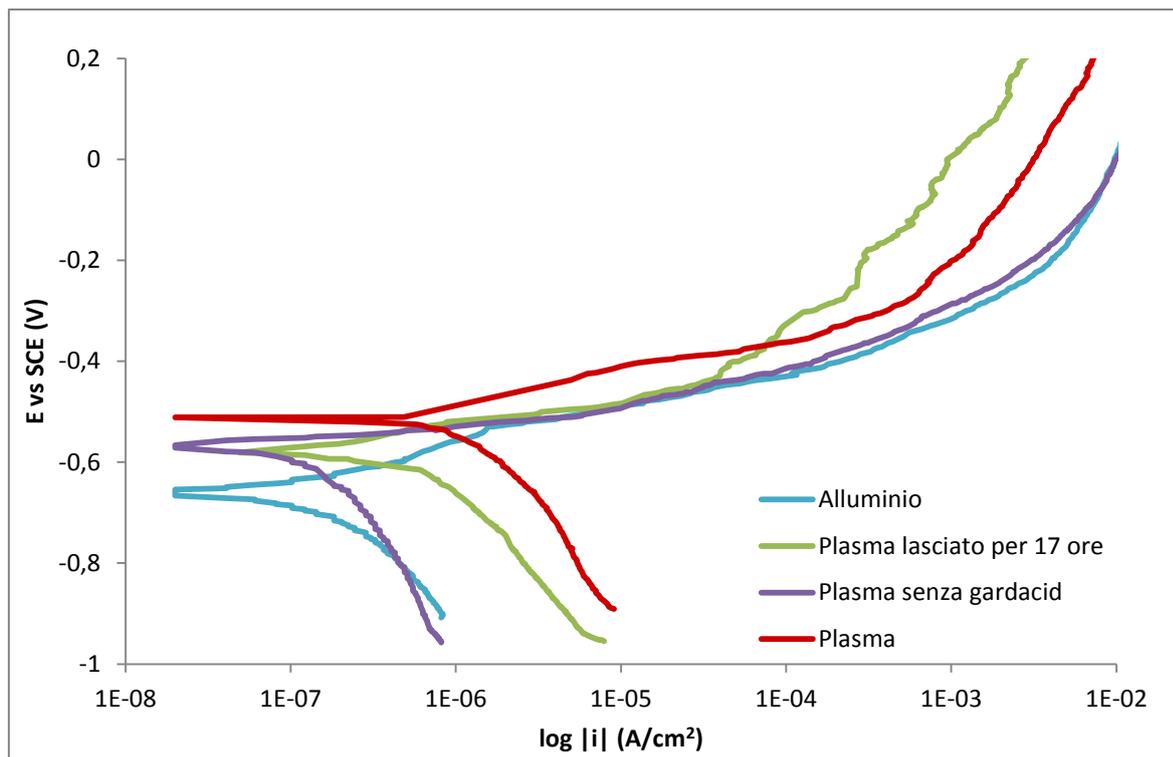


Figura 5.19 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1%NaCl: confronto tra provini trattati con plasma senza utilizzo di Gardacid e dopo una esposizione in aria di 17 ore, ad una distanza di 5 centimetri per un tempo di 1 minuto e mezzo

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	2E-07	-0,66
Plasma	1,6E-06	-0,51
Plasma senza Gardacid	1,8E-07	-0,57
Plasma dopo 17 ore	7E-07	-0,58

Tabella 5.14 – Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.19

5.3.6 Prove di corrosione della lega 2024

Questa ultima prova di corrosione è stata fatta con la lega 2024 per avere un confronto con i risultati ottenuti con la 6061.

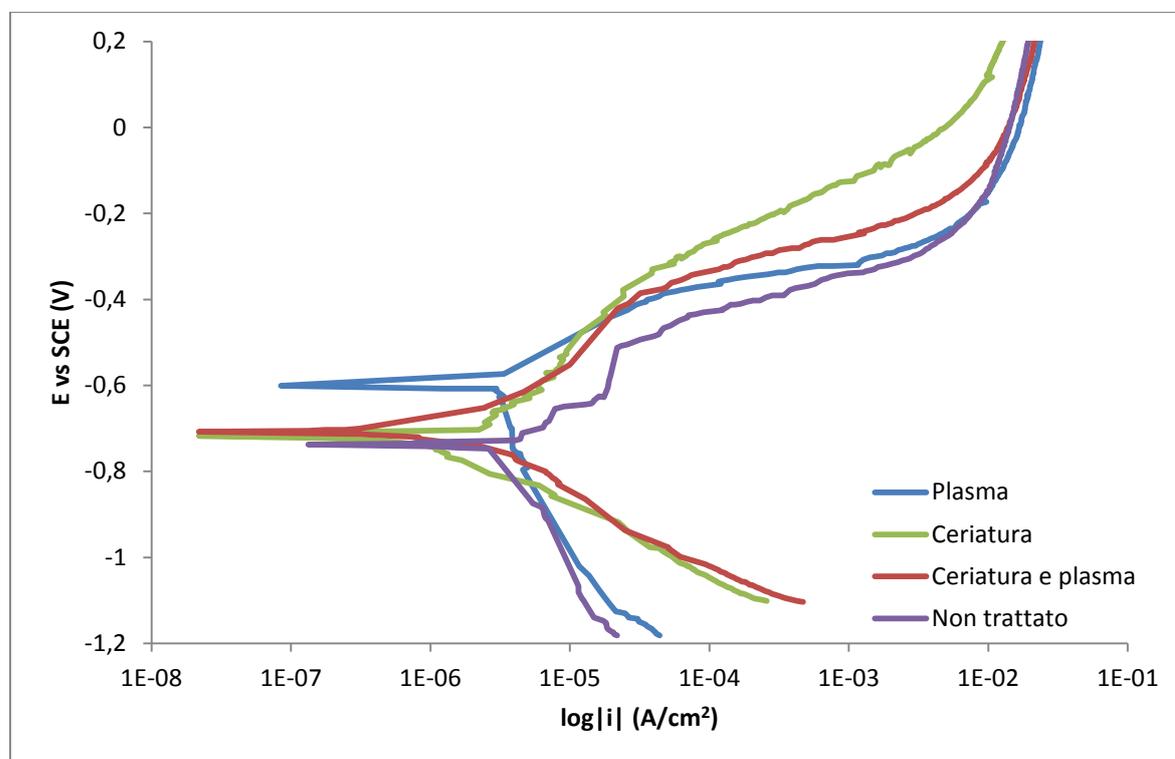


Figura 5.20 - Curve di polarizzazione in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1% NaCl : la distanza dal plasma è di 5 centimetri e il tempo di 1 minuto e mezzo, il tempo di ceriatura è di 10 minuti

	i_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
Non trattato	3,1E-06	-0,74
Plasma	3E-06	-0,60
Ceriatto	8E-07	-0,72
Ceriatto con plasma	1,8E-06	-0,71

Tabella 5.15 – Valori delle correnti e dei potenziali di corrosione relativi alla figura 5.20

Ancora una volta tutti i trattamenti danno un miglioramento rispetto alla lega tal quale e anzi, anche le correnti di corrosione sono più basse.

Rispetto all'altra lega questa, nella stessa soluzione, presenta potenziale minore e corrente di corrosione di un ordine di grandezza maggiore.

Per la 2024 è il trattamento al plasma a dare il potenziale minore, ma come risulta dalla tabella 5.15, esso presenta una corrente di corrosione prossima al tal quale.

5.4 **PROVE DI IMPEDENZA: ANALISI DEI RISULTATI**

Le misure di impedenza sono state fatte con i campioni immersi nella soluzione 1% Na₂SO₄ e 0,1% NaCl. Le curve sono state ottenute per punti partendo dalla frequenza 10⁴ Hz fino a 10⁻² Hz, in scala logaritmica. L'ampiezza dell'oscillazione del potenziale intorno a E_{corr} è di 10 mV. L'area esposta alla soluzione era di 1 cm².

Poiché è molto difficile riprodurre la disposizione esatta del campione, e questa situazione si riflette sui valori dell'impedenza alle alte frequenze (i primi 2-3 punti delle curve), si assume che questa sia l'impedenza della soluzione.

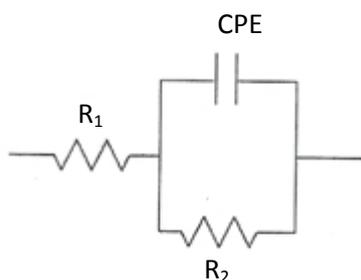


Figura 5.22 - Circuito equivalente usato per interpolare i punti sperimentali

In figura 5.22 è illustrato il circuito equivalente utilizzato per l'interpretazione dei dati sperimentali: R₁ rappresenta la resistenza dell'elettrolita, R₂ la resistenza di polarizzazione e CPE corrisponde alla capacità del doppio strato elettrico all'interfaccia metallo-soluzione.

Quando n è prossimo a 1, CPE è approssimabile ad una capacità data dalla formula:

$$C = \frac{\epsilon_{\text{coat}} \epsilon_0 A}{d}$$

dunque all'aumentare dello spessore dello strato passivante, questo valore deve calare.

CPE è indicato con Q.

5.4.1 Prove di impedenza della lega 6061

Di seguito è riportato il grafico di Nyquist della lega 6061 tal quale e trattata con cerio e plasma.

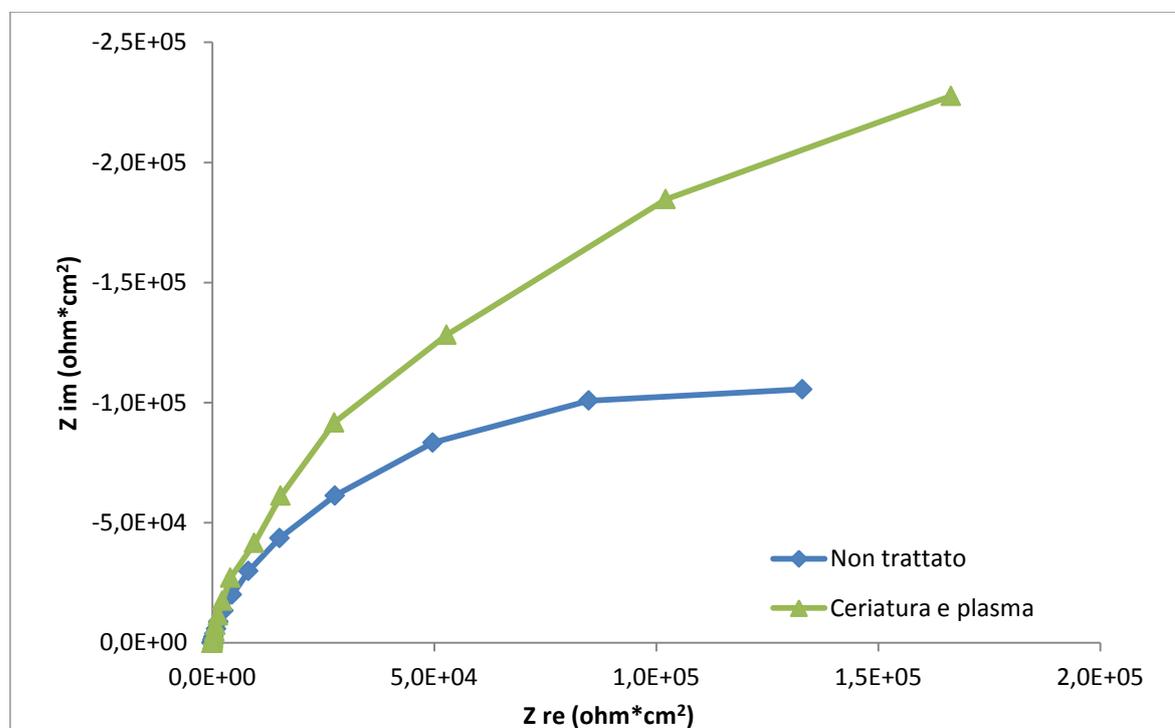


Figura 5.23 – Prove di impedenza della lega 6061 tal quale e trattata con cerio e plasma in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1% NaCl

	Tal quale	Ceriatto e plasma
Q (F Hz^{1-n})	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	29,71	34,61
n	0,92	0,9
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	222980	581260

Tabella 5.16 – Risultato del fitting per il modello proposto per i campioni trattati

Come risulta anche dalle prove di corrosione, il campione trattato con il cerio e il plasma dà effettivamente un miglioramento rispetto al campione non trattato: in tabella 5.16 si osserva che R_2 raddoppia nel campione trattato, mentre Q (che sta per CPE) non è calato.

Questo probabilmente è dovuto al fatto che dopo la dissoluzione del film di ossido naturale e la formazione del sottile film di cerio, non è stato raggiunto uno spessore comparabile a quello di ossido della lega non trattata.

5.4.2 Prove di impedenza della lega 2024

Con la lega 2024 è stato ottenuto un risultato compatibile con quello della 6061.

Per questo materiale la resistenza di polarizzazione è minore ma, come già detto, esso è meno resistente della lega 6061.

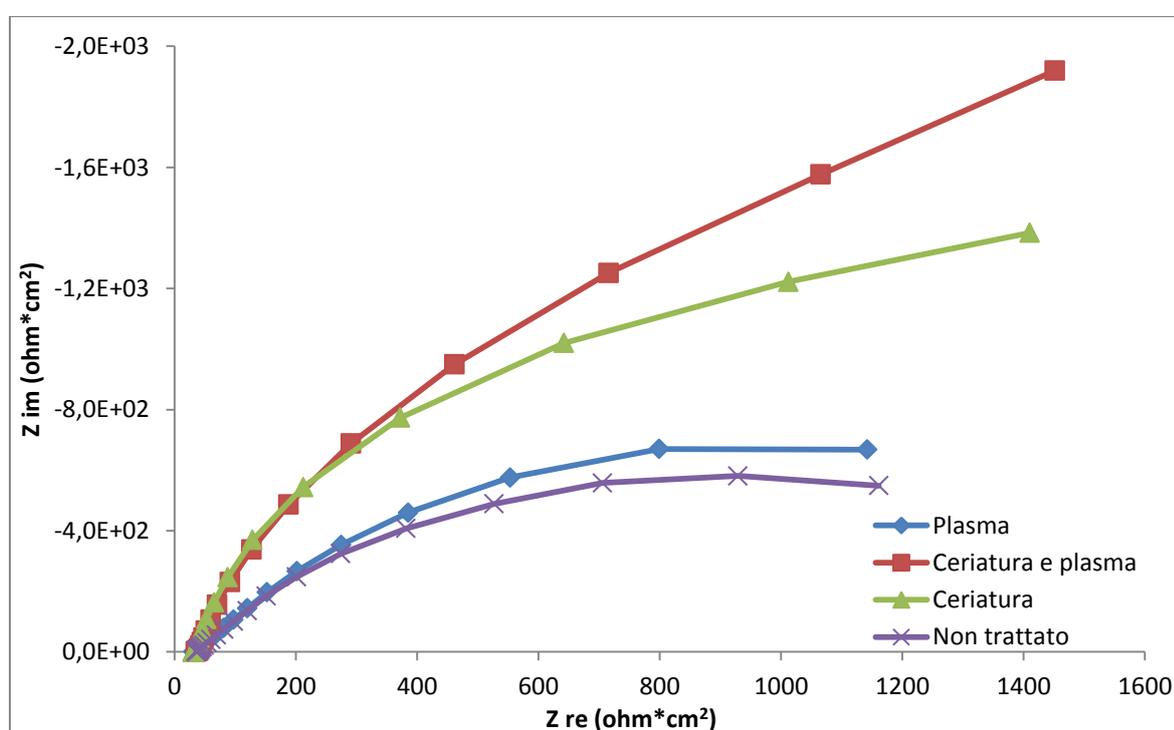


Figura 5.24 - Prove di impedenza della lega 2024 dopo i vari trattamenti in soluzione 1% Na_2SO_4 e 0,1%NaCl

	Tal quale	Plasma	Ceriato	Ceriato e plasma
Q (F Hz ¹⁻ⁿ)	0,00058	0,00055	0,00024	4,20E-05
R ₁ (Ω*cm ²)	36	33	31	36,79
n	0,71	0,7	0,87	0,844
R ₂ (Ω*cm ²)	1809	2010	4326	5653

Tabella 5.17 - Risultato del fitting per il modello proposto per i campioni trattati

In tabella si osserva che i valori delle R_2 aumentano fino a raggiungere il valore massimo per il campione trattato con cerio e plasma, mentre i valori della Q calano (a differenza della prova precedente), segno che in questo caso lo strato di conversione ha avuto modo di accrescere a sufficienza.

6. CONCLUSIONI

Il trattamento di conversione chimica con sali di cerio già di per sé aumenta la resistenza alla corrosione dell'alluminio: si è voluta però studiare la possibile combinazione di questo con un trattamento al plasma atmosferico.

Entrambi i processi mirano a formare uno strato protettivo superficiale: il primo attraverso la formazione di uno film misto di ossidi-idrati di cerio e ossido di alluminio, il secondo attraverso l'ispessimento dello strato naturale.

L'aspetto positivo di questi trattamenti è che non danno problemi dal punto di vista ambientale, come invece la tradizionale cromatazione o alcuni trattamenti galvanici; sono processi veloci e non richiedono particolari condizioni, come il vuoto nel caso del plasma.

In particolar modo lo studio è stato fatto sulla lega 6061 la quale, già in studi precedenti di conversione con sali di cerio, non è riuscita a dare risultati soddisfacenti come invece altre leghe di alluminio: il problema nasce dal fatto che essa ha una minore quantità di intermetallici catodici.

Stabilito che i due processi fatti singolarmente, e in condizioni opportune, danno entrambi risultati positivi sulla resistenza alla corrosione, si è potuto osservare come anche la combinazione dei trattamenti possa essere presa in considerazione come una valida alternativa. Tutto questo è stato confermato solo nel momento in cui la soluzione non era troppo aggressiva, perché in quel caso tutti i processi non hanno dato segni di grande miglioramento.

Il trattamento di ceriatura scelto è quello che interessa maggiormente dal punto di vista industriale, perché rapido e meno complesso.

Dai risultati ottenuti con le prove di corrosione il trattamento dà risultati migliori se effettuato in 10 minuti.

Per quanto riguarda il plasma, invece, quando il campione è stato trattato per un tempo maggiore o a distanze più ravvicinate non ha dato grandi miglioramenti rispetto a quello trattato con le impostazioni iniziali. Quindi la scelta di posizionarlo a 5 centimetri e di far agire il plasma per 1 minuto e mezzo è stata adeguata.

Anche se la resistenza alla corrosione aumenta, come è stato verificato dalle prove di impedenza, il processo combinato ceriatura-plasma non sempre ha fornito risultati positivi, e soprattutto anche quando ha dato un aumento del potenziale, la corrente di corrosione era comunque più alta della lega non trattata.

Si tratta perciò di capire in che modo sia possibile evitare che il trattamento al plasma danneggi lo strato di cerio: questo probabilmente trattiene l'umidità che quindi, portata ad alte temperature, per uscire rompe ulteriormente lo strato ceriato.

Tra gli eventuali sviluppi futuri di questo lavoro vi è sicuramente la necessità di trovare le condizioni ottimali di trattamento al plasma (cambiando la distanza o il tempo di trattamento) utilizzando altre leghe, quelle ad esempio in cui lo strato di cerio, come per la 6061, non dà risultati soddisfacenti.

7. **BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA**

- [1] Pietro Pedefferri con la collaborazione di Marco Ormellese e Mariapia Pedefferri (Marzo 2005), *“Corrosione e protezione dei materiali”*
- [2] D. A. Jones, *“Principles and Prevention of corrosion”*, New York: Maxwell Macmillan int. ed., 1992
- [3] M. Bianchi, E. Caldana e B. Cernò, *“Pre-treatments cycles of aluminum painting (coils, radiators, wheels, cans, extrusions) traditional and new products”*, in Proc. of EAST-AIFM Symposium on surface Treatments of Aluminum (P. L. Cavallotti, ed.), 1991
- [4] Miller R. N., *“Non toxic bath for conversion coating of aluminum alloys for corrosion resistance and the process for making the same”*, Patent US 5221371
- [5] Manuele Dabalà, Lidia Armelao, Alberto Buchberger, Irene Calliari, *“Cerium-based conversion layers on aluminum alloys”*, Elsevier, Applied Surface Science 172 (2001) 312-322
- [6] Miller R. N., *“Non toxic bath for conversion coating of aluminum alloys for corrosion resistance”*, Patent US 5356492
- [7] D. R. Arnott, B. R. Hinton e N. E. Ryan, *“Cationic-film forming inhibitors for the protection of the aa 7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution”*, Corrosion Science, vol.45, n.1, pp. 12-18, 1989
- [8] Claire Tendero, Christelle Tixier, Pascal Tristant, Jean Desmaison, Philippe Leprince, *“Atmospheric pressure plasmas: a review”*, Elsevier, Spectrochimica Acta Part B 61 (2006) 2-30
- [9] Dong H. Shin, Chan U. Bang, Jong H. Kim, Yong C. Hong, Han S. Uhm, Senior Member, IEEE, Dae K. Park, Ki H. Kim, *“Treatment of Metal Surface by Atmospheric Microwave Plasma Jet”*, IEEE transactions on plasma science, vol.34, no. 4, August 2006
- [10] Andreas Schutze, James Y. Jeong, Steven E. Babayan, Jaeyoung park, Gary S. Selwyn, Robert F. Hicks, *“The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: a review and comparison to other plasma sources”*, IEEE transactions on plasma science, vol.26, no. 6, December 1998
- [11] G. S. Selwyn, H. W. Herrmann, J. Park, I. Henins, *“Materials Processing using an Atmospheric-pressure Plasma Jet”*, Physics Division progress Report 1999-2000
- [12] M. C. Kim, S. H. Yang, J. H. Boo, J. G. Han, *“Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics”*, Elsevier, Surface & Coatings technology 174-175 (2003) 839-844

- [13] “*Metals Handbook: Metallography and Microstructures*”, American Society for Metals, 9^a edizione, 1985
- [14] F. Borile e C. Donolato, “*Il microscopio elettronico a scansione e le sue applicazioni in metallurgia*”, La metallurgia italiana, n.7, pp.425-434, 1973
- [15] C. R. Brundle, C. A. Evans e S. Wilson, “*Encyclopedia of materials characterization*”, Boston: Butterworth, 1992
- [16] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/laboratorio/cap1.htm>
- [17] http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA_ELETTRONICA.htm
- [18] <http://archeologiamedievale.unisi.it/SitoCNR/Metalli/ferro/03d.html>
- [19] http://tdx.cat/bitstream/handle/10803/9288/3_PLASMA_REACTORS_FOR_POWDER_MODIFICATION.pdf?sequence=3
- [20] http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_ree/Tecnologia_e_Scienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_5/485_506__x9_1_Aspetti_x_ita.pdf

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il professore Manuele Dabalà per gli infiniti consigli e l'inesausta pazienza, la dottoressa Silvia Gottardello e l'ingegnere Katya Brunelli per l'assistenza nell'attività di laboratorio, la mia famiglia e Nicola per il sostegno morale, le amiche, i compagni dell'università, e tutti coloro che mi sono stati vicini.