

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII  
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

*«Realizzazione e caratterizzazione di rivestimenti PEO  
con proprietà antivegetative»*

Tutor universitario: *Ing. Luca Pezzato*

Candidato: *Martina Guadagnino*  
*1187498*

Padova, 09/11/2022

Il **PEO** (*Plasma Electrolytic Oxidation*) è un trattamento superficiale applicabile a diversi materiali metallici in cui si ha la formazione di un rivestimento ossido-ceramico mediante processo elettrochimico



**Miglioramenti**: resistenza ad usura e resistenza alla corrosione

**Obiettivo di lavoro**: realizzare e caratterizzare i rivestimenti PEO con aggiunta di rame per valutarne le proprietà antifouling

## Materiale base

acciaio alluminio-zincato con rivestimento *Galvalume* (Al 45%, Zn 55%)

## Setup sperimentale PEO

cella elettrolitica in cui il campione funge da anodo e la gabbia in acciaio funge da catodo. Entrambi sono immersi nell'elettrolita



Rivestimento PEO senza Cu	
COMPOSTO CHIMICO	CONCENTRAZIONE [g/l]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - Silicato di sodio	25
$\text{NaOH}$ - Idrossido di sodio	2,5

Rivestimento PEO con Cu	
COMPOSTO CHIMICO	CONCENTRAZIONE [g/l]
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - Silicato di sodio	25
$\text{NaOH}$ - Idrossido di sodio	2,5
Cu	15
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ - Sodio-dodecil-solfato	4

## Parametri elettrici utilizzati

- corrente pulsata UP
- densità di corrente pari a  $0,75 \text{ A/cm}^2$
- durata di 120 s
- tre diverse frequenze (200 Hz, 400 Hz, 600 Hz)

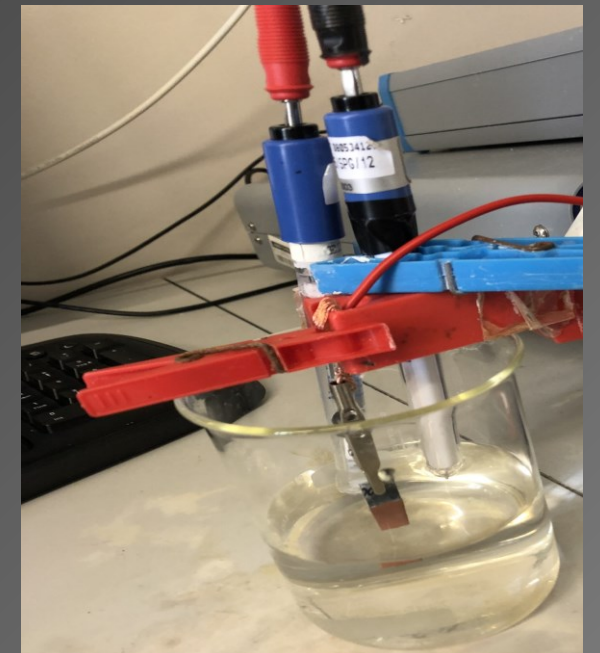


1) Scelta frequenza operativa → **Microscopia a Scansione Elettronica** (segnale BSE) ed analisi quantitativa elementare **EDS**. Analisi effettuate sia in superficie che in sezione del campione rivestito.

2) Caratterizzazione resistenza a corrosione → **prove potenziodinamiche (PDP)**

Si ha un potenziostato collegato ad una cella tre elettrodi (RE, CE, WE): rispettivamente un elettrodo a calomelano saturo SCE (RE), un elettrodo al platino (CE) ed il campione (WE).

Soluzione prova PDP	
COMPOSTO CHIMICO	CONCENTRAZIONE [g/l]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1 M) - Solfato di sodio	14,2
NaCl (0,05 M) - Cloruro di sodio	2,9



# Materiali e metodi: prove sperimentali

## 3) Analisi proprietà antivegetative → *immersioni in acqua di mare*

presso la stazione idrobiologica «U. D'Ancona» dell'Università degli studi di Padova sita a Chioggia (VE), per la durata di un mese con prelievo a cadenza settimanale.

**VERNICIATI**

Untreated  
PEO senza Cu  
PEO con Cu

(vernice antivegetativa «Cupron 3.0, Veneziani»)

**Tipologie di campioni immersi  
(200 Hz)**

**NON VERNICIATI**

Untreated  
PEO senza Cu  
PEO con Cu

Totale pezzi prodotti: 30



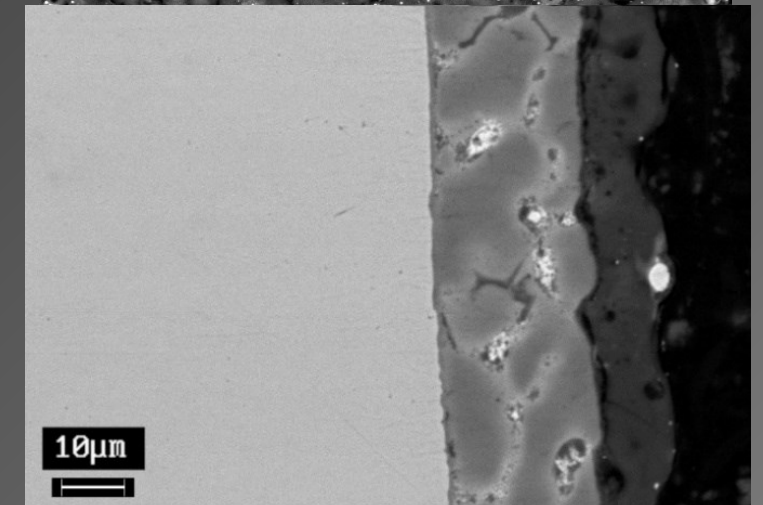
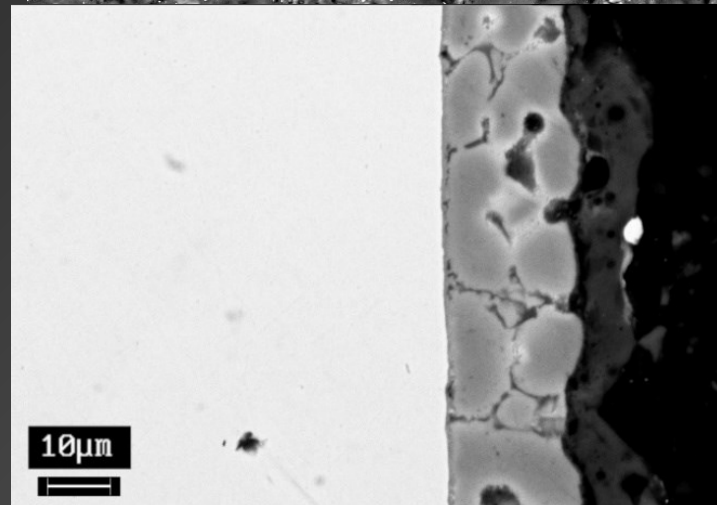
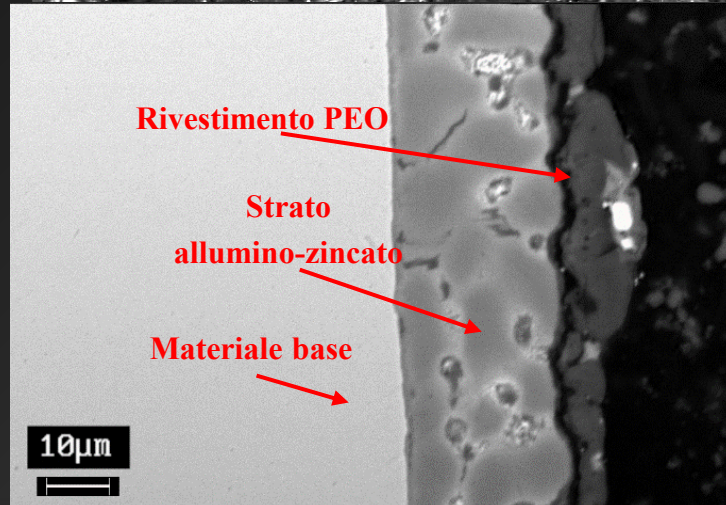
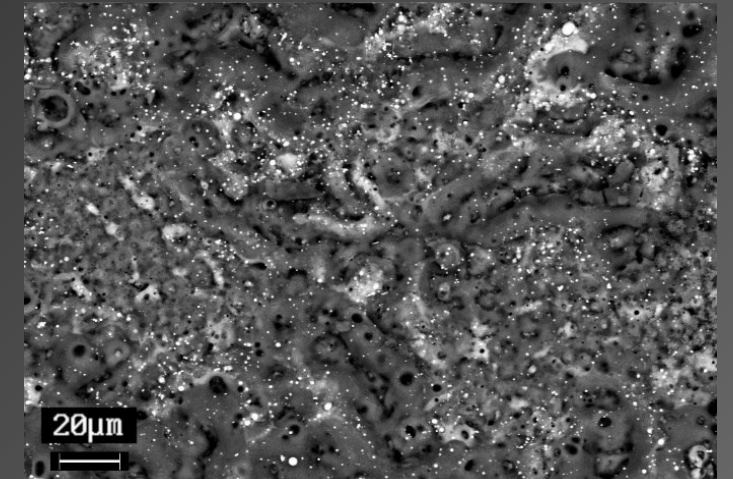
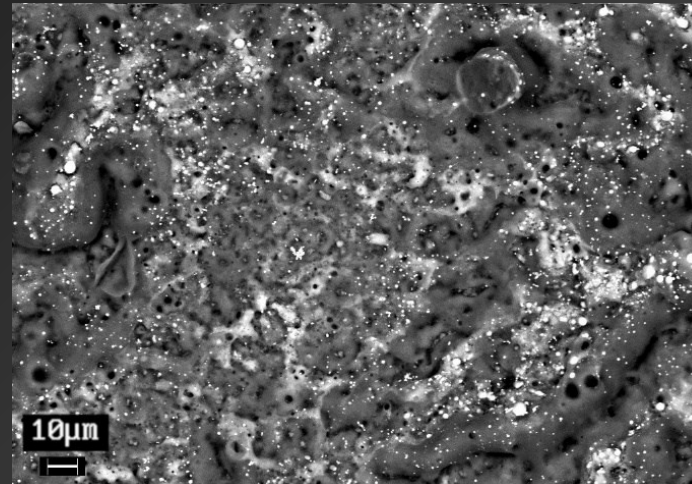
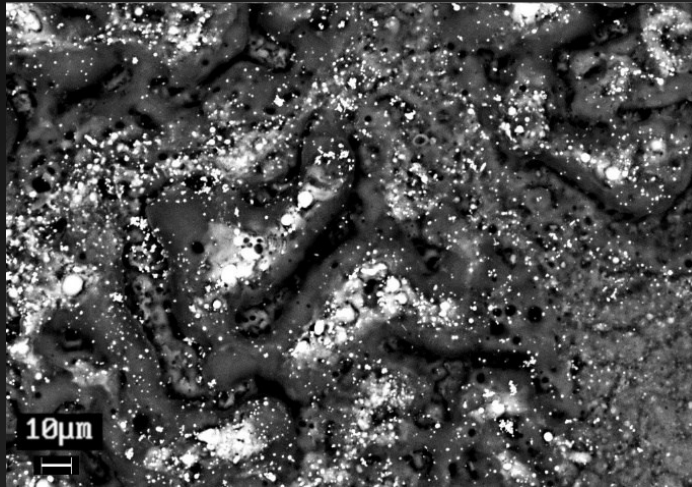
Per studiare le proprietà antifouling → analisi al *microscopio stereografico, fotografie*

## Microscopia a Scansione Elettronica (SEM):

200 Hz con rame

400 Hz con rame

600 Hz con rame



# Risultati: scelta della frequenza

## Analisi quantitativa degli elementi tramite rivelatore EDS in Wt%

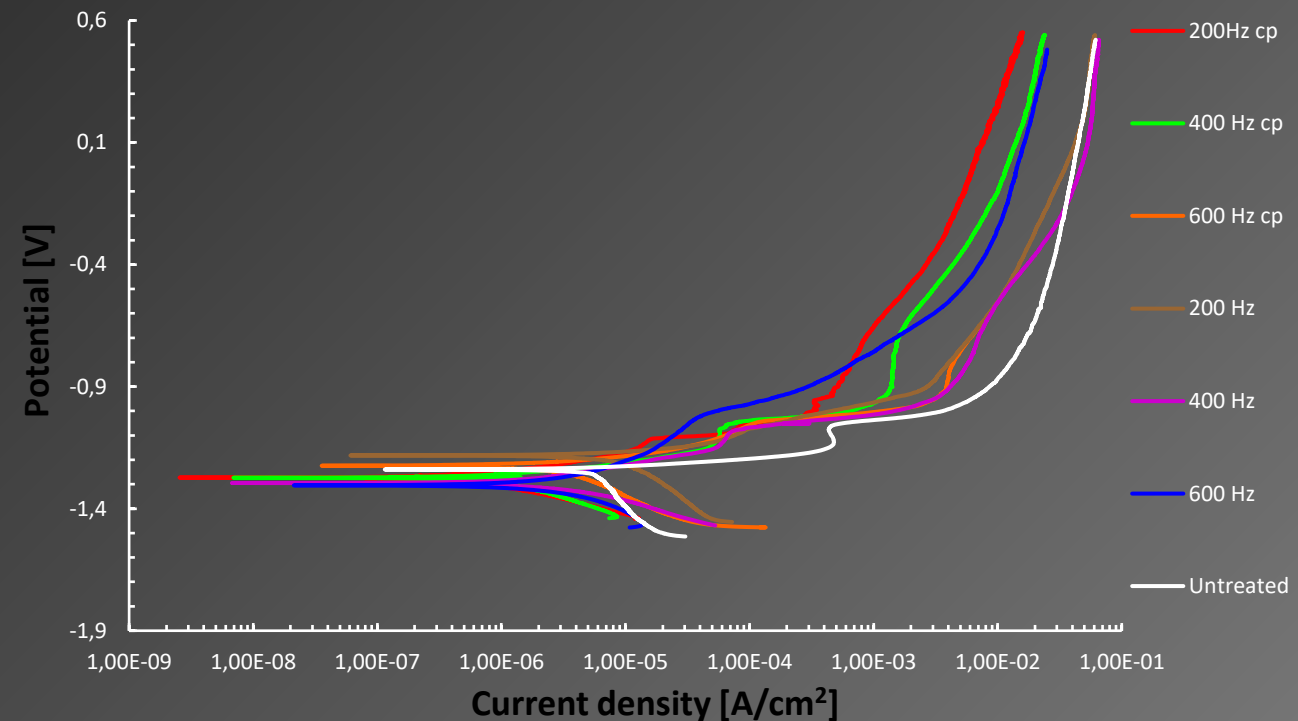
CAMPIONE	ZONA	FREQUENZA [Hz]	O %	Na %	Al %	Si %	Zn %	Cu %
<b>Con particelle Cu</b>	<i>Superficie</i>	<b>200</b>	45	7	14	26	4	<b>4</b>
		400	43	6	17	25	6	3
		600	42	6	18	24	7	3
	<i>Sezione</i>	<b>200</b>	47	3	16	29	2	<b>3</b>
		400	40	6	19	24	9	2
		600	45	3	18	29	4	1

# Risultati: curve di polarizzazione anodica

## Caratterizzazione della resistenza a corrosione: prove potenziodinamiche PDP

Dalle curve di polarizzazione anodica ottenute, sono stati ricavati i parametri presenti in tabella: potenziale di libera corrosione  $E_{corr}$  e densità di corrente di libera corrosione  $I_{corr}$

Campione	$E_{corr}$ [V]	$I_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]
<i>200 Hz con Cu</i>	-1,27	<b><math>8 * 10^{-7}</math></b>
<i>400 Hz con Cu</i>	-1,27	$2 * 10^{-6}$
<i>600 Hz con Cu</i>	-1,22	$2 * 10^{-6}$
<i>200 Hz</i>	-1,18	$1,5 * 10^{-5}$
<i>400 Hz</i>	-1,29	$6 * 10^{-6}$
<i>600 Hz</i>	-1,24	$4 * 10^{-6}$
<i>Untreated</i>	-1,24	$6 * 10^{-6}$



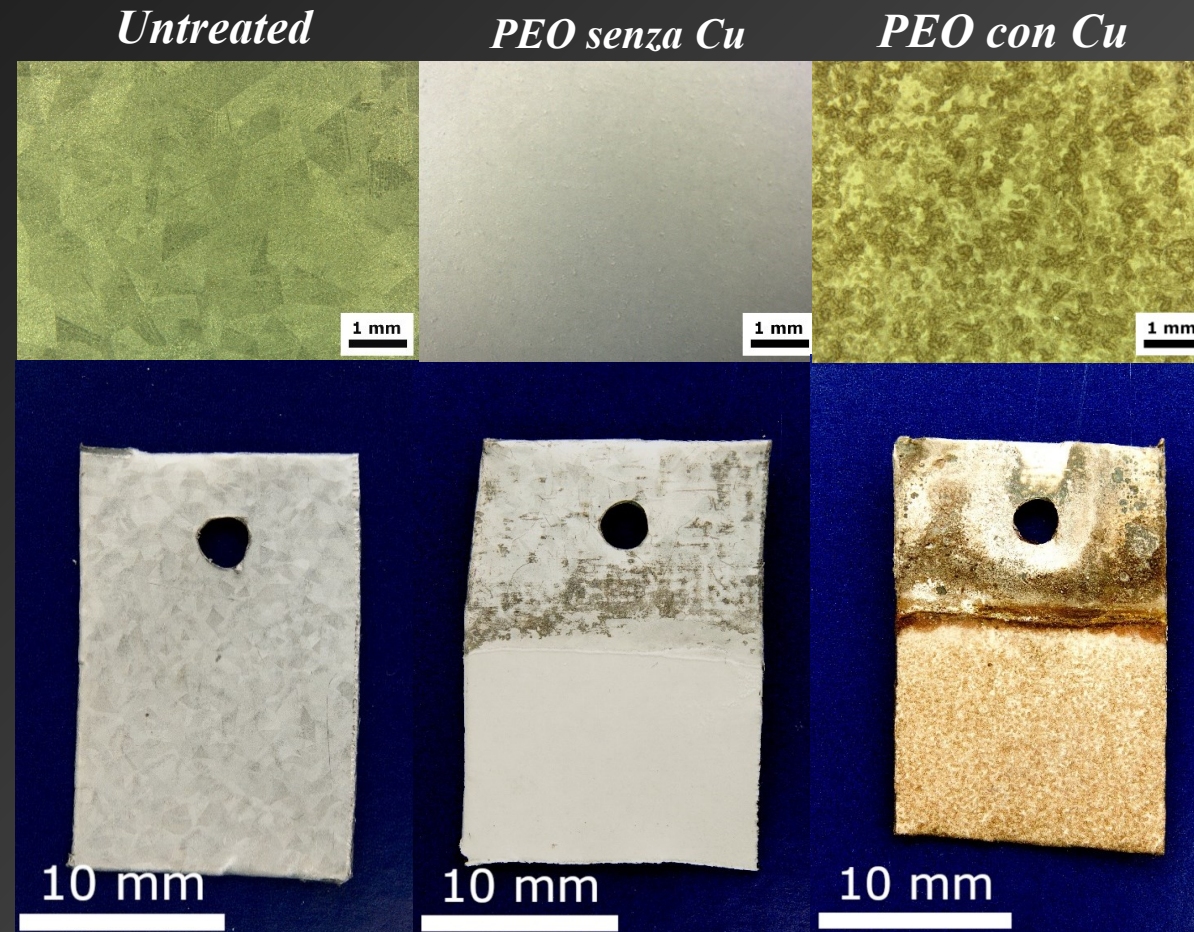
**PEO con Cu a 200 Hz → migliore resistenza a corrosione**

PEO (con e senza Cu) → resistenza a corrosione migliore rispetto Untreated



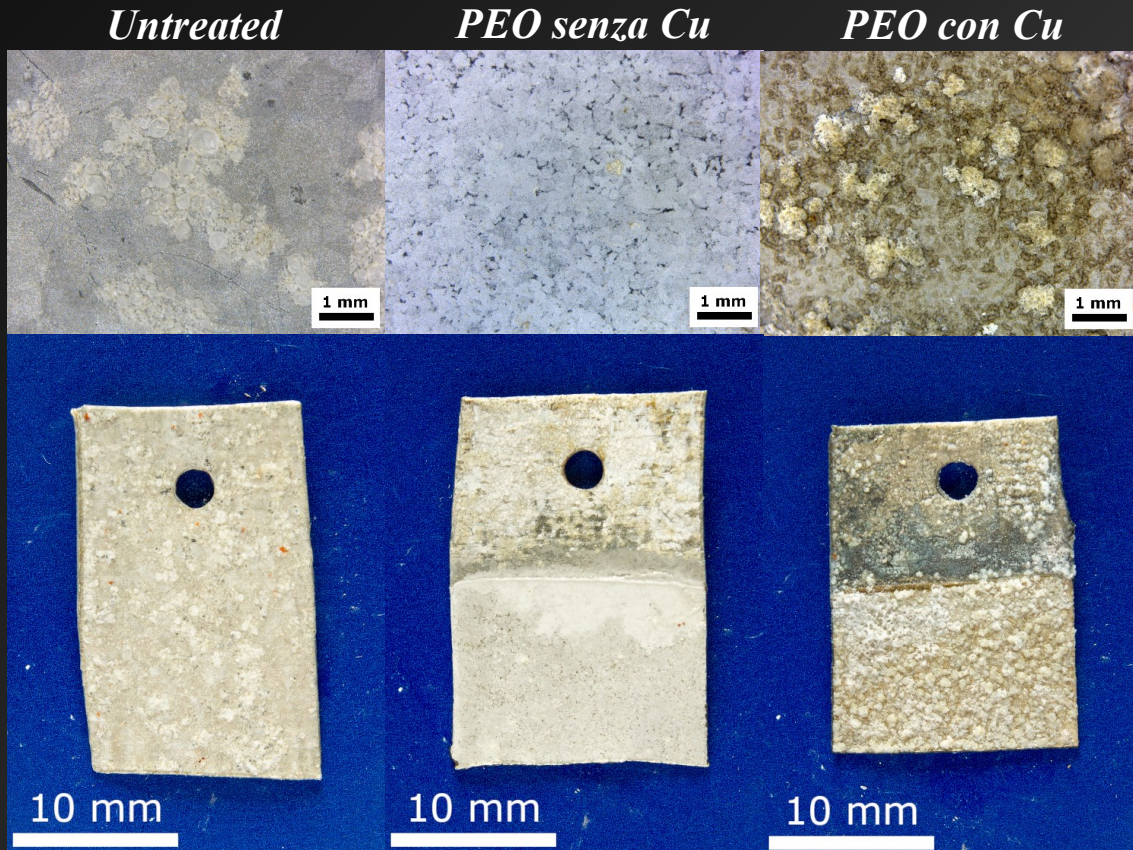
# Risultati: immersioni non verniciati

Tempo 0, PRE IMMERSIONE



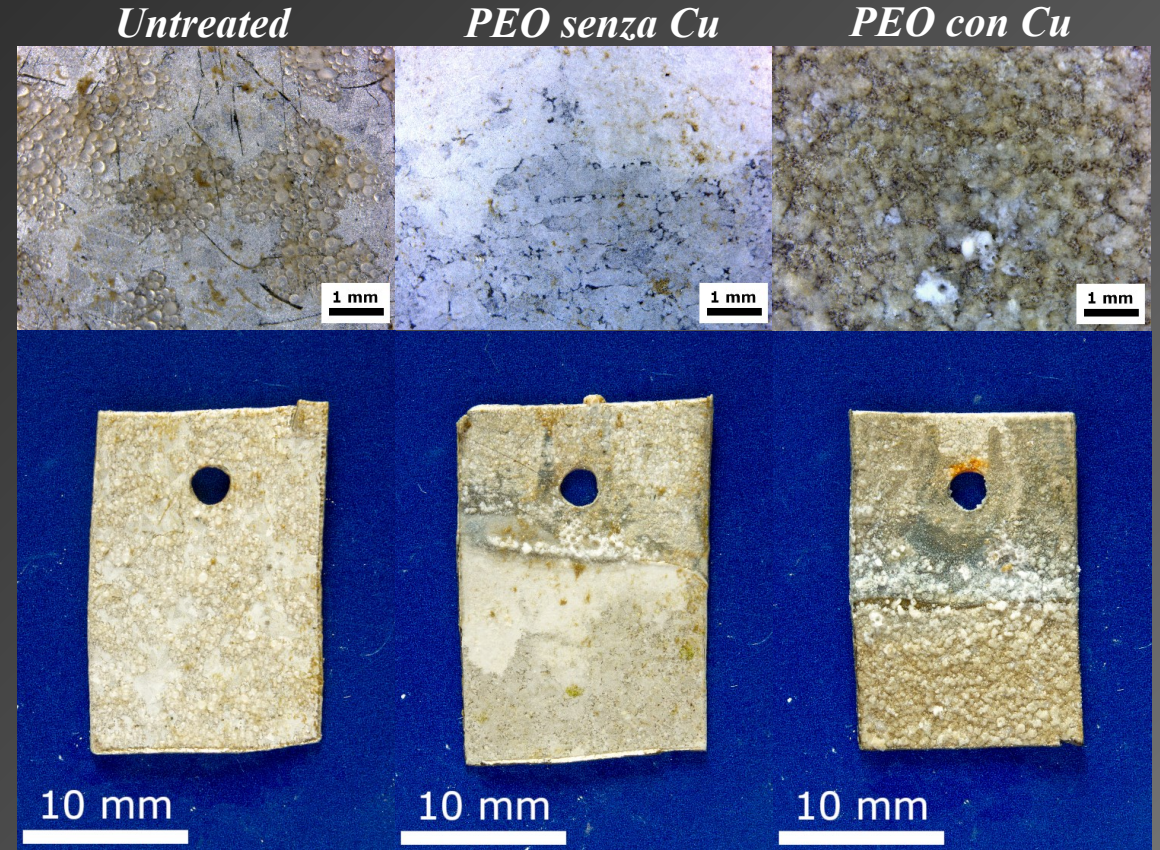
# Risultati: immersioni non verniciati

Tempo 7 giorni, PRIMA IMMERSIONE



Lieve effetto corrosivo, no attività biologica

Tempo 14 giorni, SECONDA IMMERSIONE

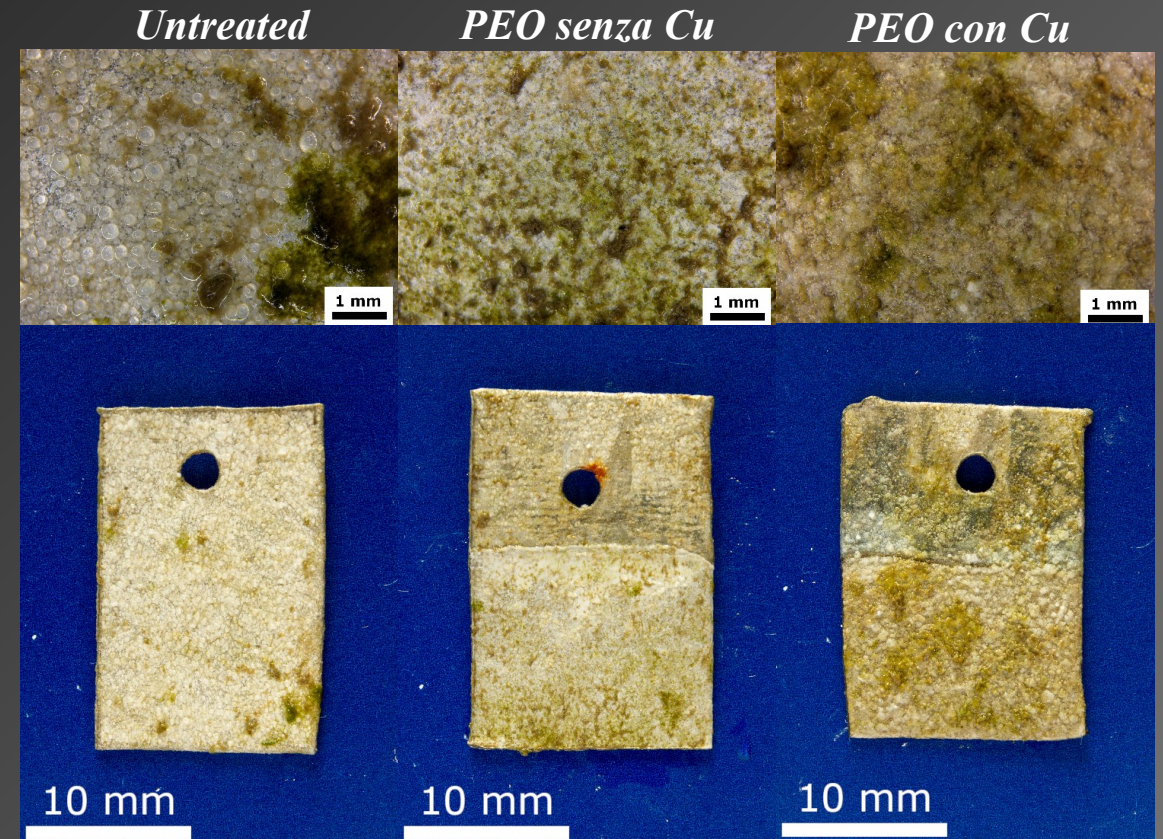
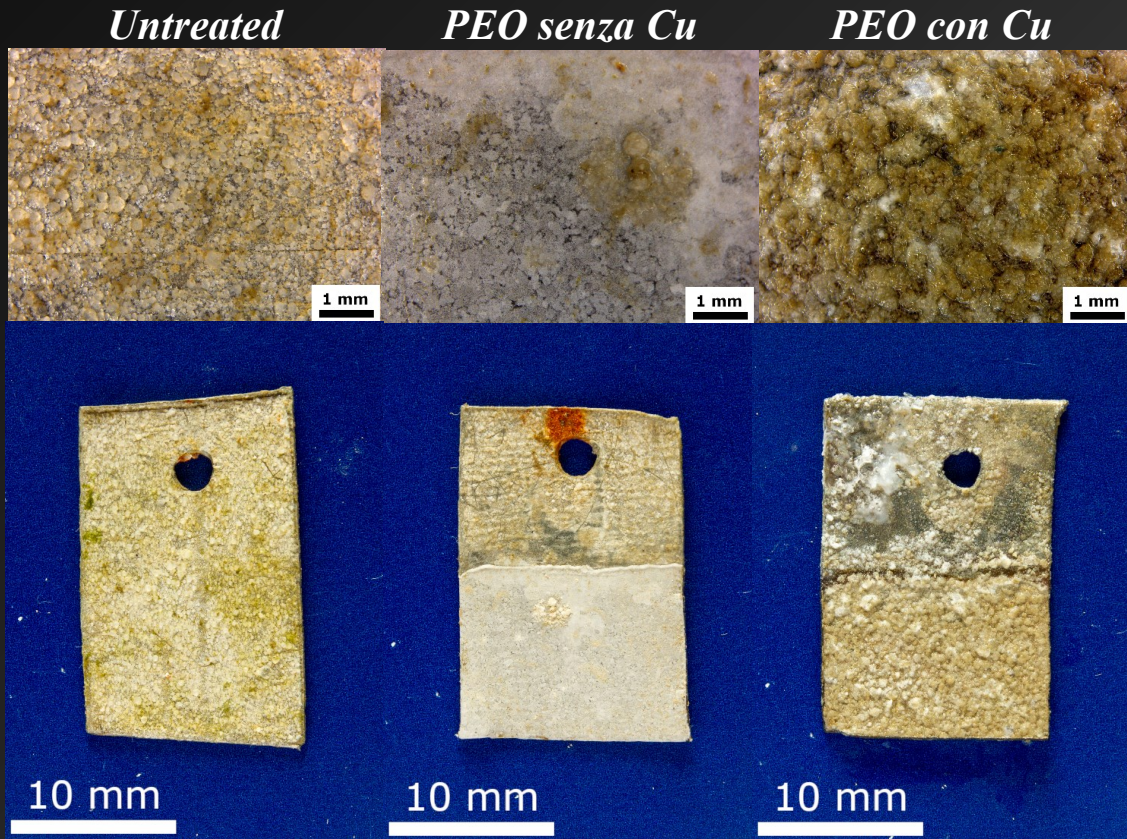


Aumenta l'effetto corrosivo, su Untreated e PEO senza Cu si sviluppano organismi biologici (foulers)

# Risultati: immersioni non verniciati

Tempo 21 giorni, TERZA IMMERSIONE

Tempo 28 giorni, QUARTA IMMERSIONE



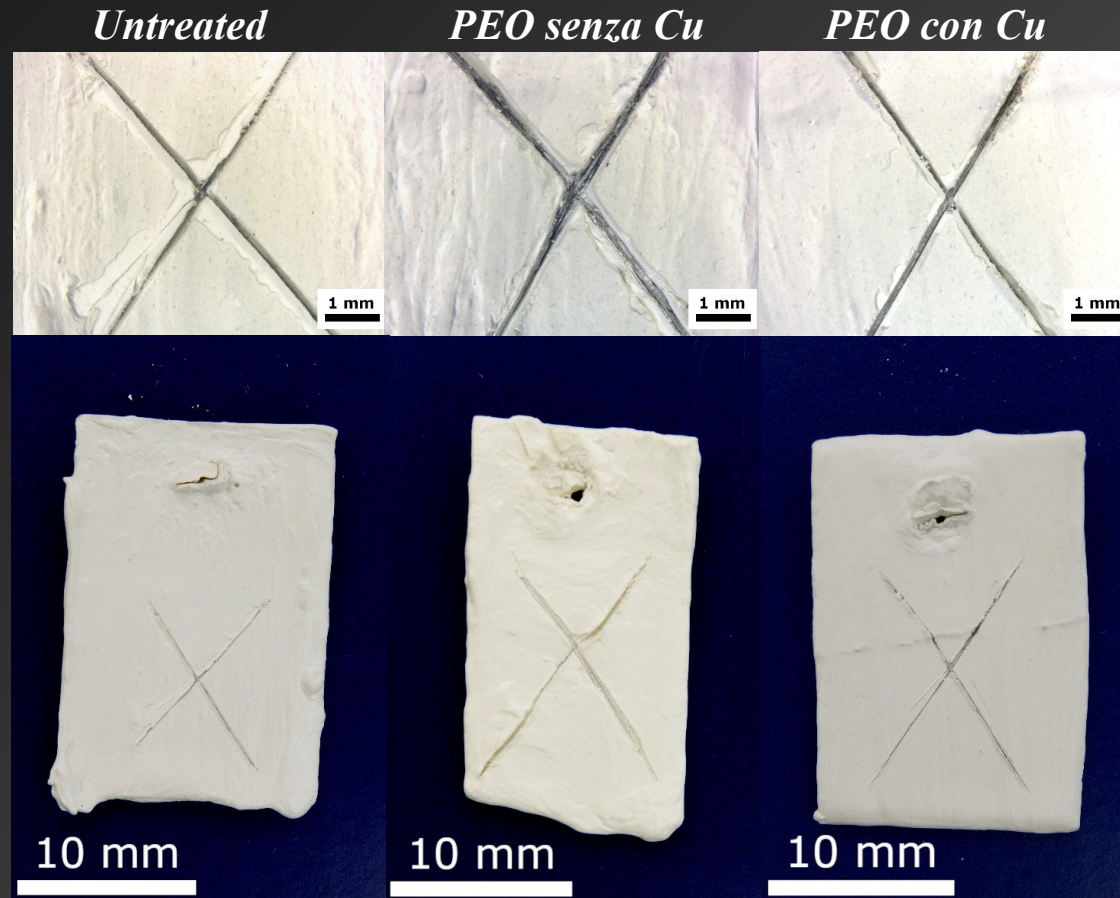
Aumenta l'effetto corrosivo e lo sviluppo di attività biologica: nel PEO con Cu appaiono i primi foulers

L'effetto corrosivo si assesta, i foulers aumentano su tutti i prototipi rispetto ai prelievi precedenti

**CRESCENTE PRESENZA DI FOULERS → CALA EFFETTO ANTIFOULING DEL RAME**  
NEI PRIMI 21 GIORNI L'EFFETTO ANTIFOULING E' NOTEVOLE

# Risultati: immersioni verniciati

Tempo 0 giorni, PRE IMMERSIONE

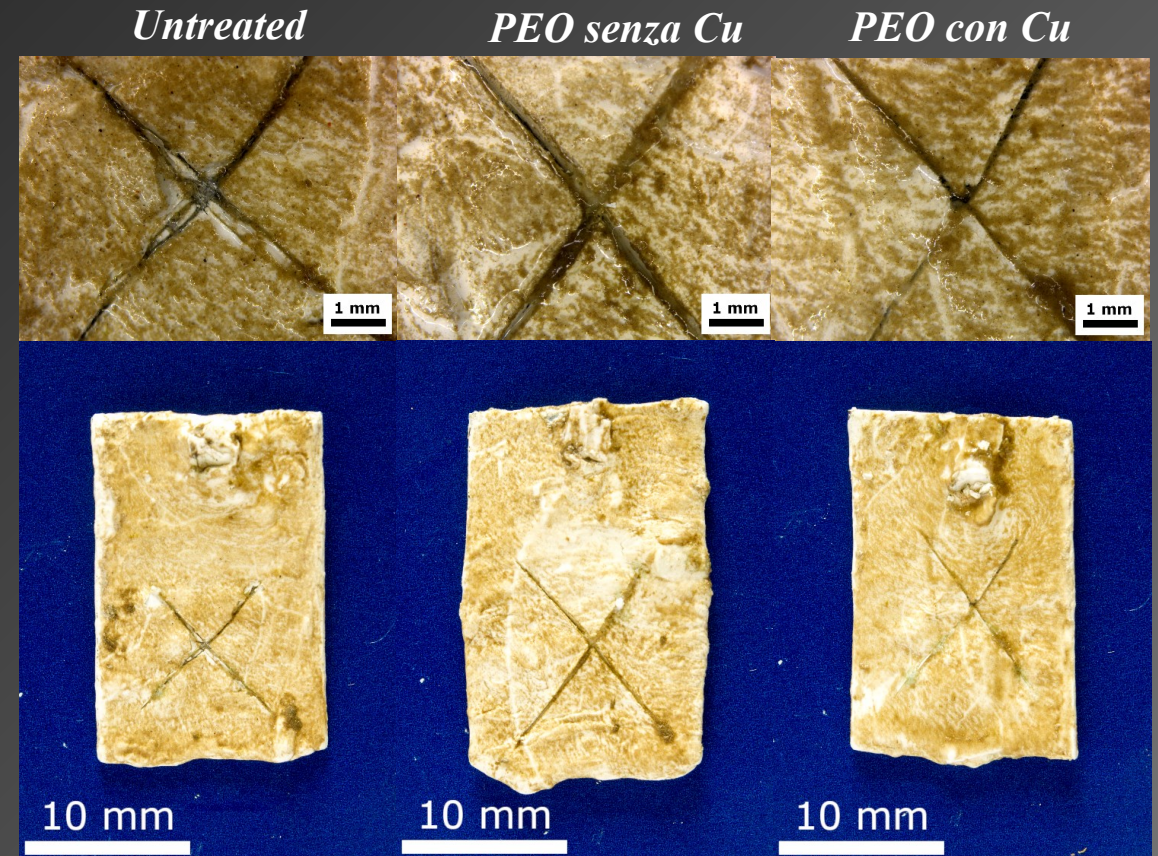
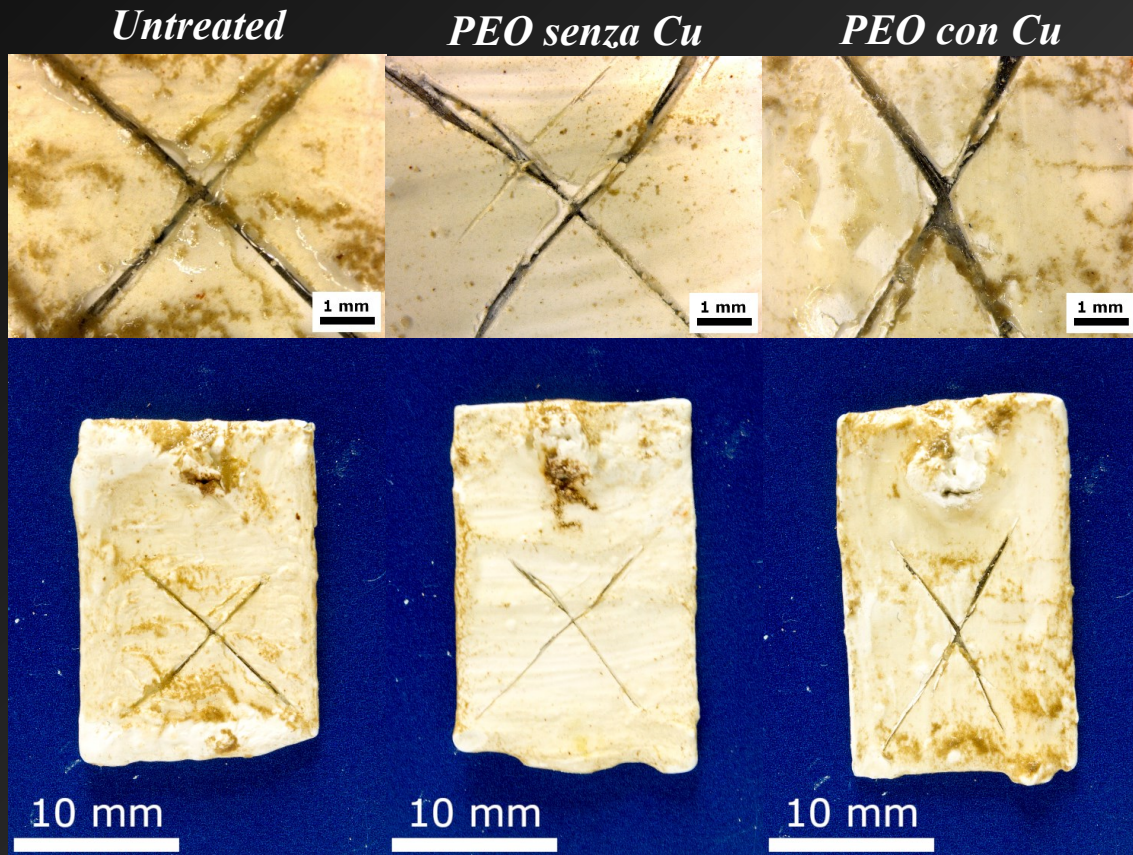


Incisione su una faccia dei campioni → migliore osservazione dell'attività organica e corrosione

# Risultati: immersioni verniciati

Tempo 21 giorni, TERZA IMMERSIONE

Tempo 28 giorni, QUARTA IMMERSIONE



- UNTREATED MOSTRA MAGGIORI SEGNI DI DISTACCO DELLA VERNICE IN CORRISPONDENZA DELLO SCRATCH, VALIDANDO UTILIZZO DEL PEO COME SOTTOSTRATO

- SCARSE DIFFERENZE TRA PEO CON E SENZA Cu A CAUSA DELLA RIDOTTA AREA ESPOSTA

- L'acciaio alluminio-zincato presenta le peggiori proprietà antivegetative, mentre il rivestimento PEO senza Cu mostra già leggeri miglioramenti rispetto a quest'ultimo
- Il rivestimento PEO con Cu ritarda nettamente la formazione di attività biologica e garantisce dunque la migliore risposta: ***l'effetto antifouling è maggiormente apprezzabile nei primi 21 giorni***, poiché lo sviluppo dei foulers va ad ostruire le particelle di rame limitando l'efficacia dell'effetto dato dal rame stesso
- Il rivestimento PEO risulta essere un utile sottostrato per una vernice antifouling commerciale in quanto favorisce un ottimo aggancio meccanico al substrato

Grazie per l'attenzione!