



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Aerospaziale

**Sviluppo di un rivestimento nero tramite il
processo PEO su leghe di alluminio 7075 e 6061
per applicazioni aerospaziali**

Relatore: Prof.ssa Katya Brunelli

Correlatore: Ing. Luca Pezzato

Piccinotti Alberto

Matricola: 2026870

Anno Accademico 2022/2023

Abstract

Il lavoro di questa tesi si basa sullo sviluppo di un rivestimento nero tramite il processo Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) su leghe di alluminio 7075 e 6061. Inizialmente è stata condotta una ricerca bibliografica per individuare gli additivi più adeguati all'applicazione desiderata e in seguito si è proceduto con la caratterizzazione dei campioni ottenuti tramite osservazioni allo stereomicroscopio e al microscopio elettronico a scansione (SEM) e diffrazione ai raggi X (XRD). Infine, per analizzare le proprietà dei campioni sono stati eseguiti: test del coefficiente di assorbimento solare ed emissività tramite lo spettrofotometro, test di shock termico e prove di corrosione tramite il potenziostato (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).

Abstract (english version)

The work of this thesis is based on the development of a black Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coating on 7075 and 6061 aluminium alloys. At the beginning, bibliographic research was conducted in order to identify suitable additives for the application and then the characterization of the samples was performed through stereo microscope and Scanning Electron Microscope (SEM) observations and X-ray diffraction (XRD). Lastly, to analyse the properties of the samples, tests of absorption and emission coefficients were performed through the spectrophotometer, thermal shock tests were conducted and corrosion tests were done through the potentiostat (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).

INDICE

Introduzione alle leghe di alluminio e processo PEO nel settore aerospaziale	1
1.1 Leghe di alluminio nel settore aerospaziale	1
1.2 Considerazioni sui materiali per gli spacecrafts	4
1.3 Descrizione del processo Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)	7
1.4 Applicazione del PEO al settore aerospaziale e alle leghe di alluminio	12
Applicazioni ed ottenimento di rivestimenti neri tramite PEO	15
2.1 Controllo termico degli spacecraft	15
2.2 Strumentazione per realizzare il PEO disponibile in laboratorio	20
2.3 Discussione sugli additivi ed ottenimento dei campioni	22
Caratterizzazione dei campioni ottenuti tramite SEM e XRD	37
3.1 Caratterizzazione dei campioni tramite osservazioni al SEM	37
3.2 Caratterizzazione tramite analisi XRD	65
Prove di laboratorio condotte sui campioni	75
4.1 Prove di assorbimento ed emissione (spettrofotmetro)	75
4.2 Prove di shock termico	86
4.3 Test di resistenza a corrosione (potenziostato)	104
Conclusioni	110
Bibliografia	112

Capitolo 1

Introduzione alle leghe di alluminio e processo PEO nel settore aerospaziale

1.1 Leghe di alluminio nel settore aerospaziale

Nell'industria aerospaziale i materiali possono essere genericamente classificati in quattro classi: materiali metallici, materiali polimerici o non metallici, materiali compositi e materiali ceramici. Tipicamente l'industria aerospaziale richiede di operare con materiali che presentano una massa contenuta al fronte di proprietà meccaniche elevate, come ad esempio l'uso delle leghe di alluminio o negli anni recenti l'uso di materiali compositi basati sulla fibra di carbonio. L'alluminio ha un ruolo fondamentale nell'industria aerospaziale come componente strutturale perché presenta una densità relativamente bassa ($2,7 \text{ g/cm}^3$) e proprietà come la rigidità e la resistenza relativamente elevate. Questo comporta l'ottenimento di una resistenza specifica, ossia del rapporto tra resistenza e densità, elevata. Inoltre, l'alluminio presenta un costo moderato, una durata delle sue prestazioni e una relativa facilità di lavorazione. In generale, nell'industria aerospaziale sono utilizzate le leghe di alluminio perché le proprietà meccaniche sono fortemente influenzate dalla composizione della lega, oltre che dai processi a cui sono sottoposte e al trattamento termico. La resistenza a corrosione delle leghe di alluminio risulta essere buona data la formazione di uno strato di ossido di alluminio sulla superficie. [1]

Le leghe di alluminio si possono classificare tra leghe da fonderia (casting alloys) e leghe da lavorazione plastica (wrought alloys), che possono essere suddivise a loro volta tra quelle trattabili tramite trattamento termico e quelle non trattabili tramite trattamento termico. Le proprietà meccaniche delle leghe da fonderia sono più basse delle leghe da lavorazione plastica, di conseguenza nel settore aerospaziale è preferibile l'uso di quest'ultime.

Esistono diverse tipologie di classificazione per le leghe di alluminio da lavorazione plastica, in particolare, nel settore aerospaziale si utilizza la classificazione fornita dal The International Alloy Designation System (IADS), che organizza le leghe di alluminio in base alla loro composizione chimica, facendo riferimento al principale elemento presente nella lega. Si possono individuare sette diverse tipologie di leghe da 1000 a 7000, che sono definite serie, a cui è aggiunta un'ulteriore serie, la 8000, che include altri elementi (tipicamente si fa riferimento al litio). Al fine di avere una classificazione più chiara si inserisce una tabella riassuntiva riportata in Tabella 1. [2]

Serie della lega di alluminio	Principale elemento alligante
1000	Alluminio pure a livello commerciale (>99% Al)
2000	Rame
3000	Manganese
4000	Silicio
5000	Magnesio
6000	Magnesio e Silicio
7000	Zinco
8000	Altri elementi (tra cui litio e ferro)

Tabella 1: classificazione in serie fornita dalla IADS per le leghe di alluminio [2]

Si può osservare che ogni lega di alluminio è identificata da un numero a quattro cifre, dove la prima cifra indica il numero della serie e il secondo numero indica il numero di modifiche che la lega ha subito. Le ultime due cifre hanno un significato solo per la serie 1000, dove vanno ad indicare il grado di purezza dell'alluminio, mentre per le altre serie servono semplicemente per identificare le diverse leghe in una serie.

Oltre alla classificazione in serie le leghe di alluminio possono essere designate tramite una lettera e vale che:

- *F* - grezzo di colata (non lavorata)
- *H* - incrudito per deformazione a freddo. Definisce i materiali le cui proprietà meccaniche sono state aumentate per sola deformazione plastica a freddo. La lettera H è sempre seguita da una o più cifre. È tipicamente eseguito se la lega non può essere trattata termicamente o se deve essere lavorata per ottenere le dimensioni finali.
- *O* – ricotto (definisce la qualità più dolce dei prodotti semilavorati). Viene fatto per annullare gli effetti dell'incrudimento o per ricristallizzare la lega.
- *W* – temprato e invecchiato naturalmente. Si applica solo alle leghe che invecchiano a temperatura ambiente dopo tempra di solubilizzazione.
- *T* – trattato termicamente. La lettera T è seguita da una cifra che va dall'1 al 10, che serve ad identificare il trattamento eseguito, ma possono essere presenti anche altre cifre se è stato sviluppato un particolare trattamento.

Si può osservare in Figura 1 come che un trattamento termico T6 per una lega di alluminio 7075 ha effetti di miglioramento in termini di proprietà meccaniche come resistenza allo snervamento (YS) o ultimate tensile strength (UTS).

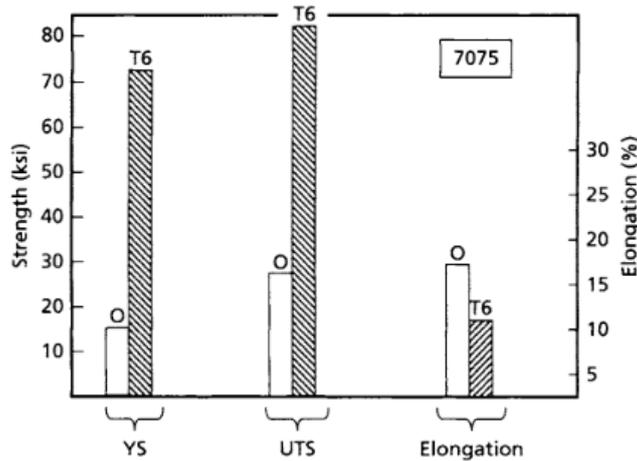


Figura 1: grafico che illustra l'effetto di miglioramento in termini di resistenza allo snervamento e UTS per la lega di alluminio 7075

Un breve riassunto delle principali leghe di alluminio e dei principali elementi aggiunti al fine di ottenere certe proprietà meccaniche, viene fornito in Figura 2. Si può notare che l'immagine mette in evidenza le combinazioni tra vari elementi che portano alla realizzazione di vari tipi di leghe.

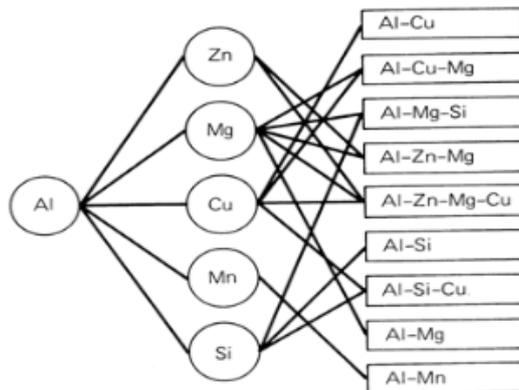


Figura 2: principali leghe di alluminio ed elementi presenti nelle leghe [1]

Come substrato per la realizzazione dei rivestimenti sono state scelte le leghe di alluminio 6061 e 7075.

La serie 7000 delle leghe di alluminio rappresenta insieme alla serie 2000, la famiglia di leghe di alluminio più utilizzate nell'ambito aeronautico. I principali elementi alliganti presenti in questa serie sono lo zinco e il rame, con una percentuale di zinco che è il doppio o il triplo rispetto al rame. Inoltre, la presenza del magnesio è importante al fine di ottenere certe prestazioni in termini di proprietà meccaniche. Quando si esegue il processo di invecchiamento, gli elementi citati in precedenza, infatti, sono in grado di formare dei precipitati che portano ad un'elevata resistenza della lega. Si riescono ad ottenere per questa famiglia valori della tensione

di snervamento tra 470 MPa e 600 MPa. Quest'ultima considerazione comporta la possibilità di usare le leghe in aree sottoposte a valori elevati di tensione come la parte superiore delle ali degli aerei. In generale, nell'industria aerospaziale, la serie 7000 presenta elevate proprietà meccaniche ed è trattabile termicamente, di conseguenza, è ampiamente utilizzata.

La lega di alluminio 7075 fa parte della serie 7000 ed è la tipologia di lega più usata in ambito aeronautico. [2].[3] Vengono riportati in Tabella 2 gli elementi presenti nella lega. [2]

Zn %	Cu %	Mg %	Fe %	Mn %	Cr %	Si %
5,1 - 6,1	1,2 - 2,0	2,1 - 2,9	0,5 max	0,3	0,28 max	0,4 max

Tabella 2: lista degli elementi presenti nella lega di alluminio 7075 [2], [4]

La serie 6000 delle leghe di alluminio presenta come principali elementi alliganti il magnesio e il silicio. Tali leghe possono essere sottoposte al processo di invecchiamento. Il loro uso è ampiamente diffuso al di fuori dell'ambito aerospaziale per la creazione di componenti per edifici, per l'ambito automotive e per l'ambito navale. [2] In ambito aeronautico è poco usata a causa della bassa resistenza a frattura ma la lega di alluminio 6061 viene utilizzata occasionalmente, ad esempio, per la produzione di serbatoi o condotti, e per la creazione di aerei amatoriali. Nell'ambito spaziale, invece, viene usata come materiale strutturale per i satelliti. Vengono riportati in Tabella 3 gli elementi presenti nella lega. [4]

Mg %	Si %	Cu %	Fe %	Mn %	Cr %	Zn %	Ti %
0,8 - 1,2	0,4 - 0,8	0,15 - 0,4	0,7 max	0,15 max	0,04 - 0,35	0,25 max	0,15 max

Tabella 3: lista degli elementi presenti nella lega di alluminio 6061 [4]

Ogni elemento presente nella lega contribuisce a definire le caratteristiche della lega. In particolare, gli elementi Mg (magnesio), Si (silicio) e Cu (rame) portano ad un aumento della durezza e della resistenza a trazione.

1.2 Considerazioni sui materiali per gli spacecrafts

Il lavoro di questa tesi si concentra sulla realizzazione di componenti di alluminio rivestiti per applicazioni legate agli spacecrafts (veicoli spaziali), di conseguenza, è necessario inserire una serie di considerazioni sui materiali impiegati in questo specifico ambito.

I vari materiali utilizzati possono essere divisi in varie categorie a seconda della loro applicazione che può essere, ad esempio, strutturale, per il controllo termico, per la

realizzazione di scudi per impatti di detriti o micrometeoriti, per applicazioni legate a sistemi ottici o a pannelli solari. A seconda del singolo caso considerato si dovranno considerare le adeguate categorie di materiali.

È necessario sottolineare che l'ambiente spaziale può presentare diversi aspetti critici, tra cui si citano, in particolare, la presenza di condizioni di vuoto, i cicli termici a cui è sottoposto lo spacecraft, eventuale presenza di detriti spaziali o micrometeoriti, radiazioni ultraviolette e interazione con particelle cariche. Per ogni singolo aspetto che si va a considerare si deve andare a sviluppare una precisa soluzione di mitigazione in modo tale che il problema non possa comportare il fallimento della missione spaziale.

Per l'argomento trattato in questo lavoro di tesi, particolare attenzione è posta sugli aspetti del controllo termico e dei cicli termici. Uno spacecraft, infatti, è sottoposto a cicli termici e situazioni di shock termico quando si ha il passaggio dal caso in cui è esposto alla luce solare al caso in cui è in ombra. Le temperature sono dipendenti dalle proprietà termo-ottiche dello spacecraft. Queste ultime si esplicano tramite il coefficiente di assorbimento solare (α), ossia quanta energia legata alla luce solare il materiale va ad assorbire, e il coefficiente di emissione infrarossa (ϵ), ossia quanta energia termica legata al funzionamento dello spacecraft viene emessa nello spazio. L'aspetto dei cicli termici è fondamentale perché gli shock termici possono portare alla formazione di cricche o crepe nei materiali e delaminazioni (ad esempio nel caso dei rivestimenti che verranno considerati in questa tesi). Inoltre, si possono avere problemi di tipo meccanico quando si considerano parti di materiali diversi che vengono assemblate, dato che diversi materiali presentano diversi coefficienti di espansione termica.

In base a quanto detto in precedenza, si può comprendere che è fondamentale la produzione non solamente di materiali che rispettino i requisiti ma anche di un'adeguata documentazione. Per dare un ordine di misura della quantità di documenti che devono essere prodotti, nel campo aerospaziale si dice in modo scherzoso che quando la documentazione pesa come il razzo che si vuole lanciare, allora si è pronti al lancio della missione spaziale. Si comprende, dunque, che è necessario avere un continuo tracciamento in modo da garantire l'identificazione e la tracciabilità di tutti i componenti, comprese ispezioni, test e valutazioni sulla zona dello spacecraft in cui il componente è applicato. Quello che si ottiene alla fine è la possibilità di tracciare un componente dall'inizio della sua progettazione fino alla sua applicazione finale all'interno dello spacecraft.

Si deve osservare che la progettazione di un componente dovrebbe considerare anche la fabbricabilità. La possibilità e i vari aspetti da considerare per la produzione di un componente risultano essere di fondamentale importanza per definire una programmazione dei componenti

e per realizzare un'analisi costi-benefici. Inoltre, si deve considerare il passaggio dalla fabbricabilità di piccoli campioni in un laboratorio alla fabbricabilità di componenti reali da applicare allo spacecraft. Si può avere, infatti, lo sviluppo di diverse problematiche non previste in questo passaggio. In questo lavoro di tesi, in particolare, si è andati ad analizzare la fattibilità di realizzare dei campioni con rivestimenti tramite Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), una tecnica innovativa per l'ambito aerospaziale e in grado di fornire un'alternativa ai processi utilizzati. Non si è andati in questa tesi ad analizzare applicazioni in scala reale perché l'obiettivo della tesi è quello di indagare se è possibile ottenere dei rivestimenti tramite la tecnica precedente analizzata.

Si devono considerare anche altri due aspetti per applicazioni aerospaziali e, in particolare, nel caso della realizzazione di rivestimenti. Il primo aspetto è la durata che il rivestimento può avere, ossia il suo ciclo di vita dopo il quale le sue prestazioni per l'applicazione considerata potrebbero calare. Un secondo aspetto è la possibile contaminazione. Esso è strettamente legato al precedente perché la contaminazione può portare ad un degrado delle proprietà. Un esempio di tale problematica è dato dall'applicazione di un rivestimento ceramico per il controllo termico di colore bianco, che prende il nome di Z-93. Durante il programma Shuttle-Mir la presenza di contaminazioni ha portato il rivestimento alle condizioni di fine vita dopo solo 18 mesi nell'ambiente spaziale. Di conseguenza per il programma dell'International Space Station (ISS) si è andati a minimizzare la contaminazione tramite l'apposita selezione dei materiali di partenza e tecniche di bake-out in presenza di vuoto. Le strategie di mitigazione hanno portato ad una performance migliore per il rivestimento anche se è ancora presente in parte la contaminazione. Nel lavoro di tesi si è prestata attenzione a lavorare in un ambiente pulito in modo tale da evitare che i risultati venissero modificati da eventuali contaminazioni. Va sottolineato che il lavoro di tesi non è basato sulla realizzazione di componenti in scala reale ma è uno studio preliminare, che funge da possibile punto di partenza per cui non sono state implementate particolari strategie di mitigazione per valutare il ciclo di vita del rivestimento o per valutare la possibile contaminazione.

L'ultima considerazione riguarda il fatto che il rivestimento realizzato in questa tesi viene applicato su componenti strutturali che possono andare a costituire le pareti interne dello spacecraft. Al fine di scegliere i materiali strutturali un aspetto chiave è il rapporto resistenza-massa, dato che si vogliono avere possibilmente materiali leggeri e ad elevata resistenza. Ci sono anche altri aspetti chiave da considerare come il comportamento a carichi statici e dinamici, la performance in termini di controllo termico e la resistenza a corrosione in modo tale da non avere un degrado delle prestazioni. Infine, si deve considerare anche l'aspetto dei

costi. In questo lavoro di tesi si è voluto caratterizzare in modo preliminare l'aspetto del controllo termico tramite la valutazione del coefficiente di assorbimento e emissione infrarossa con prove allo spettrofotometro, e la resistenza a cicli termici tramite test di shock termico. [5]

1.3 Descrizione del processo Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

Il processo elettrochimico che prende il nome di Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) è una tecnica che si basa sull'ottenimento di un rivestimento di natura ceramica formato da ossidi sulla superficie di leghe leggere come le leghe di alluminio, titanio e magnesio. Al termine del processo si è in grado di aumentare le prestazioni in termini di resistenza alla corrosione e all'usura. Inoltre, si possono conferire al substrato una serie di proprietà funzionali come: proprietà anti-attrito, proprietà ottiche e dielettriche, e permette di fornire uno strato ceramico che funge da barriera termica.

Il processo PEO può essere posto in confronto con il tradizionale processo di anodizzazione. A differenza di quest'ultimo, esso opera ad una tensione elettrica superiore alla tensione di breakdown. Tale fatto implica che durante il processo si formino sulla superficie del substrato una serie di micro-scariche. Di conseguenza, il processo viene chiamato anche microarc oxidation (MAO).

Il processo viene svolto in una soluzione acquosa e si basa sull'applicazione di una differenza di potenziale elettrico tra il pezzo, che risulta svolgere il ruolo di anodo, e un secondo elemento, che svolge la funzione di catodo. La presenza di micro-scariche porta alla formazione di un rivestimento costituito da ossidi che presentano elementi che appartengono al substrato e ai composti chimici inseriti nella soluzione. La microstruttura del rivestimento e le sue proprietà possono essere personalizzate attraverso un'attenta selezione dei reagenti e dei parametri elettrici. Questo comporta che il PEO può essere impiegato in diversi settori industriali, compreso il settore aerospaziale.

In Figura 3 viene riportato in modo schematico l'apparato sperimentale necessario per svolgere il processo. Per prima cosa è necessaria la presenza di un generatore di corrente e tensione elettrica (Power supply unit). Tale generatore può essere in grado di generare una corrente continua o può essere in grado di dare origine ad una corrente pulsata, eventualmente, tramite la presenza di un apposito strumento collegato al generatore. Si può notare la presenza di un elemento conduttore che svolge la funzione di catodo (Electrolyser) che deve essere isolato rispetto alla superficie in cui viene posto, e di conseguenza, viene posizionato un piatto isolante (Insulating plate). Si ha, in seguito, la presenza del componente sul quale si vuole realizzare il

rivestimento (Component). Tra il catodo e l'anodo si va a versare la soluzione, e, per evitare un eccessivo aumento di temperatura, si posiziona un sistema di raffreddamento (Cooling system). Può anche essere presente un elemento ausiliario che permette di stimare la temperatura come una termocoppia (Thermocouple). Infine, la soluzione viene mantenuta in agitazione durante il processo tramite un agitatore (mixer).

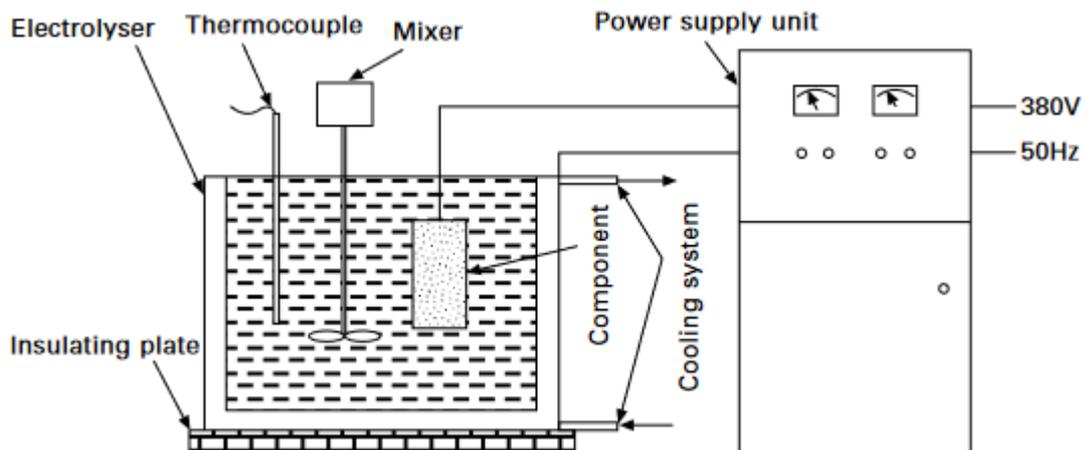


Figura 3: schema degli elementi presenti nella strumentazione necessaria per svolgere il processo PEO [6]

Il processo PEO presenta diversi vantaggi sia in termini di proprietà del rivestimento sia in termini di proprietà funzionali che possono essere conferite al rivestimento. Il rivestimento, infatti, può conferire al substrato caratteristiche di elevata resistenza all'usura o alla corrosione o proprietà come la funzionalità di barriera termica. Inoltre, si può osservare che non si ha una diminuzione delle proprietà meccaniche del substrato dato che l'apporto di calore del processo è limitato e si può notare una buona adesione tra il rivestimento e il substrato.

Rispetto all'anodizzazione, il processo PEO presenta dei vantaggi a partire dal fatto che le soluzioni utilizzate sono tipicamente basiche e questo si distingue dai convenzionali processi di anodizzazione in cui si usano soluzioni acide. Questo fatto comporta un processo più sostenibile ambientalmente e senza l'uso di sostanze pericolose per la salute o complesse da smaltire. A quanto detto in precedenza si deve aggiungere il fatto che tramite PEO si riescono ad ottenere dei rivestimenti più spessi rispetto a quelli ottenibili con l'anodizzazione.

Si riporta in Tabella 4 una lista di principali differenze tra l'anodizzazione e il processo PEO. Si può notare che in tabella si fa riferimento all'anodizzazione naturale e l'anodizzazione dura, che a differenza del precedente permette di ottenere spessori maggiori per il rivestimento e migliori proprietà in generale.

	Anodizzazione naturale	Anodizzazione dura	PEO
Differenza di potenziale (V)	10-50	20-120	150-800
Densità di corrente (A/dm²)	0,5-2,5	1,5-3,0	5-20
Proprietà dell'elettrolita	Acido	Acido	Alcalino debole
Spessore del rivestimento (µm)	0,1-3	40-70	Fino a 200
Aspetti legati all'ambiente	Inquinamento ambientale legato all'uso degli acidi	Inquinamento importante nel caso di uso di cromo	Processo più sostenibile a livello ambientale

Tabella 4: riassunto delle principali caratteristiche del processo PEO posto in confronto all'anodizzazione naturale e all'anodizzazione dura [6]

Come già osservato in precedenza, il processo PEO si sviluppa a seguito della presenza di micro-scariche sulla superficie del substrato. Le micro-scariche sono influenzate da diversi aspetti legati alla soluzione elettrolitica e ai parametri elettrici con i quali il processo viene svolto. Tuttavia, si può notare che nei vari casi si ha un simile processo di formazione del rivestimento. Considerando il caso a corrente costante, si possono analizzare le varie fasi che concorrono alla formazione del rivestimento. Per caratterizzare le varie fasi si va considerare il diagramma in cui viene posto in ordinata il potenziale elettrico (U espresso in Volt, V) e in ascissa il tempo (t espresso in minuti, min). Tale grafico viene riportato in Figura 4. La prima fase da analizzare è quella di partenza in cui si parte da un substrato metallico in cui è presente naturalmente un rivestimento passivo molto sottile in termini di spessore (Passive film). Lo strato protettivo naturalmente presente fornisce una protezione limitata in termini, ad esempio, di resistenza alla corrosione. Con la crescita del potenziale elettrico si arriva al punto in cui la tensione supera la tensione di breakdown, e si passa alla seconda fase, nella quale si ha la nascita dei processi di micro-scarica sulla superficie (Sparking stage). Tali processi portano alla rottura dello strato passivo naturale. In questa fase si possono notare sul campione una serie di scariche piccole ed uniformi sulla superficie, che portano alla conseguente formazione di numerosi micro-pori che si distribuiscono uniformemente sul campione. In seguito all'ulteriore crescita della tensione elettrica si ha una riduzione del numero di micro-scariche in termini numerici ma

la loro intensità cresce (Microarc stage). In questa fase le modifiche nella morfologia della superficie sono più rilevanti e lo spessore del rivestimento tende a crescere più velocemente rispetto alla fase precedente. Se la tensione elettrica aumenta ancora, si può passare ad una fase in cui le micro-scariche sono molto intense (Powerful arc stage). A causa dell'intensità del processo si può ottenere il distacco del rivestimento. Al fine di ottenere rivestimenti di alta qualità si deve evitare questa fase. [6]

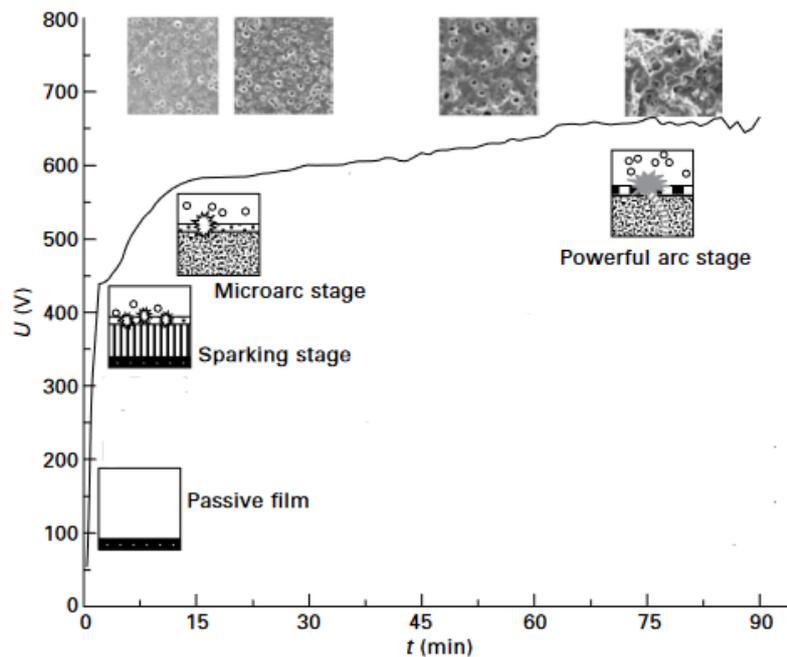


Figura 4: diagramma della tensione elettrica U (V) in funzione del tempo t (min), con le varie fasi del processo PEO [6]

Riguardo il generatore utilizzato per il processo possono essere fatte alcune considerazioni. Il generatore, infatti, deve essere in grado di fornire il potenziale e la corrente adeguati affinché il processo avvenga. Si deve osservare che le micro-scariche, ed, in particolare, la loro intensità, sono legate al potenziale applicato tra il catodo e l'anodo, che comporta condizioni di alta temperatura e alta pressione sulla superficie dei campioni e conseguente formazione del rivestimento. Tipicamente il processo PEO avviene ad un potenziale tra 250 V e 750 V al fine di essere in grado di far avvenire correttamente il processo, andando in questo modo a superare la tensione di breakdown. [7] In particolare, viene riportato che il processo avviene ottimamente tra 400 V e 700V, ossia quando si supera la tensione di breakdown di qualche centinaio di volt. [8] Si può notare che è importante il regime secondo il quale si decide di far funzionare il generatore. Si può utilizzare, infatti, un regime: di corrente continua (DC), di corrente pulsata bipolare, di corrente pulsata unipolare o di corrente alternata (AC). L'uso di un regime a discapito di un altro ha delle implicazioni sulla crescita del rivestimento, sulla morfologia e

sulle proprietà del rivestimento. In particolare, si può notare che la controllabilità del processo PEO è limitata nel caso di uso di un regime di corrente continua (DC), data la limitata possibilità nella scelta di parametri elettrici. A causa di questo limite, si stanno sviluppando soluzioni che impiegano gli altri regimi elettrici al fine di avere una maggiore flessibilità nell'ottenimento dei rivestimenti. All'interno del laboratorio in cui questa tesi è stata svolta si hanno sia la modalità a corrente continua sia la modalità a corrente pulsata bipolare, e sono state usate entrambe.

Si può notare che un aspetto legato al regime per svolgere il PEO è l'ottimizzazione dei parametri elettrici utilizzati. In particolare, con l'uso della modalità a corrente continua si può operare solo sulla scelta della densità di corrente. La densità di corrente è un parametro importante perché è legata strettamente all'intensità con cui si manifestano le micro-scariche. Una densità di corrente più elevata è associata ad un'intensità più elevata del processo e porta a rivestimenti più spessi, più porosi e meno uniformi. [9] Nel caso, invece, dell'uso della modalità di corrente pulsata è possibile modificare anche altri parametri elettrici, ossia il ciclo di lavoro (duty cycle) e la frequenza. Il ciclo di lavoro si definisce come il rapporto tra quando il segnale è ad alto livello in un periodo e il periodo totale considerato. Si può notare che il ciclo di lavoro è un parametro che entra in gioco perché la durata e l'intensità delle micro-scariche dipendono rispettivamente dal tempo in cui il segnale è ad alto livello e dall'energia. Considerando l'energia di un singolo impulso E_p si può definire la seguente formula:

$$E_p = \int_0^{tduty} U_p I_p dt$$

Per la formula precedente, $tduty$ rappresenta il tempo in cui il segnale è ad alto livello, U_p rappresenta il potenziale legato all'impulso, e, I_p rappresenta la corrente legata all'impulso. Si comprende allora, chiaramente, che una variazione del ciclo di lavoro può comportare delle modifiche nei fenomeni delle micro-scariche, e conseguentemente nelle proprietà ottenute nel rivestimento finale. Anche la frequenza ha un ruolo nella crescita e sviluppo del rivestimento. In particolare, si è osservato che la diminuzione della frequenza porta ad una maggiore crescita del rivestimento. Questo è in linea con il fatto che una densità di corrente più elevata porta ad un fenomeno energeticamente più intenso, e questo comporta un rivestimento più spesso. [6] Un altro aspetto importante del processo riguarda la soluzione che viene usata, ossia quali composti chimici vengono inseriti al fine di ottenere un determinato risultato. La soluzione, infatti, definibile anche come elettrolita, svolge diversi ruoli. Il primo suo scopo è quello di promuovere il fenomeno della passivazione in modo da formare un sottile strato isolante che è necessario per avere i fenomeni delle micro-scariche, i quali, infatti, si formano quando si supera la tensione di breakdown (come già osservato in precedenza). In particolare, vengono

utilizzati dei composti chimici che fanno riferimento ai gruppi dei silicati, dei fosfati e degli alluminati. I vantaggi nell'uso di questi gruppi sono legati anche al basso impatto ambientale e al costo relativamente contenuto. Il secondo scopo è quello di rendere la soluzione conduttiva affinché il processo possa avvenire correttamente. Infine, i composti chimici inseriti permettono di avere degli elementi che, al termine del processo, in forma ricombinata rispetto alle formule chimiche iniziali, si possono ritrovare nel rivestimento. In particolare, la soluzione presenta dei composti chimici con l'ossigeno, il quale permette di ottenere gli ossidi che sono ritrovabili tramite la caratterizzazione del rivestimento. Si deve osservare che possono essere aggiunti nella soluzione dei composti chimici che vengono definiti additivi, i quali hanno la funzione di conferire o migliorare una determinata proprietà del rivestimento. Si noti che un aspetto critico è il consumo dei composti chimici inseriti nella soluzione. Risulta, infatti, difficile mantenere un controllo della quantità dei composti consumati dal processo PEO. Questo aspetto richiede particolare approfondimento nell'ambito industriale, dove la realizzazione di diversi pezzi con un'unica soluzione è importante. Nel lavoro di questa tesi, le dimensioni contenute dei campioni e la quantità relativamente bassa di soluzione (500 mL) hanno permesso di considerare tale problematica come secondaria. [6] Per quanto riguarda, ad esempio, la lega di alluminio, vengono riportati come composti chimici da aggiungere alla soluzione, il silicato di sodio e il fosfato di sodio. [10] [11]

1.4 Applicazione del PEO al settore aerospaziale e alle leghe di alluminio

Date le elevate proprietà in termini di resistenza all'usura e alla corrosione, i rivestimenti ottenuti tramite PEO sono ampiamente utilizzati nel settore industriale. In particolare, i rivestimenti risultano essere interessanti per applicazioni nell'ambito spaziale. I rivestimenti, infatti, presentano un'elevata resistenza agli shock termici data la buona adesione con il substrato. Il processo PEO è stato utilizzato per l'esperimento EXPOSE svolto sull'International Space Station (ISS). L'esperimento riguarda il settore astro-biologico e il processo PEO è stato realizzato su componenti in alluminio al fine di aumentare la resistenza a corrosione. Si osservi, inoltre, che le superfici trattate tendono a presentare una bassa tendenza a fenomeni di outgas in modo da evitare contaminazioni. Si riporta in Figura 5 un'immagine nella quale è possibile vedere le zone in cui è stato realizzato il rivestimento.



Figura 5: esperimento EXPOSE che ha previsto la realizzazione di componenti in PEO per lega di alluminio [12]

Questa caratteristica di bassa tendenza verso l'outgas è importante, in particolare, per le applicazioni ottiche. Si riporta in Figura 6 un esempio di un'applicazione ottica su lega di magnesio. Si osservi il colore nero del componente dell'ottica che è stato realizzato tramite l'aggiunta di appositi additivi.



Figura 6: componente ottico in cui è stato realizzato un rivestimento PEO su lega di magnesio [12]

In generale, un'applicazione interessante per i rivestimenti PEO è quella che riguarda il controllo termico degli spacecrafts. Si possono, infatti, realizzare diversi colori per la superficie in base alla funzionalità desiderata. Un'ultima interessante applicazione legata all'ambito aerospaziale consiste nel realizzare dei rivestimenti PEO per dissipatori al fine di migliorare l'integrità superficiale. Si riporta un esempio di dissipatore trattato con PEO in Figura 7. [12]

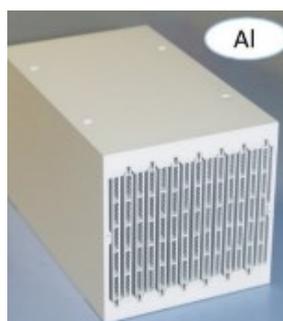


Figura 7: dissipatore di alluminio rivestito tramite processo PEO [12]

Infine, per il progetto MEDET a bordo dell'ISS, è stato realizzato un rivestimento tramite processo PEO con il fine di controllo termico. Si riporta in Figura 8 il micro-calorimetro che è stato sviluppato (Keronite coated micro-calorimeter). [6], [13]

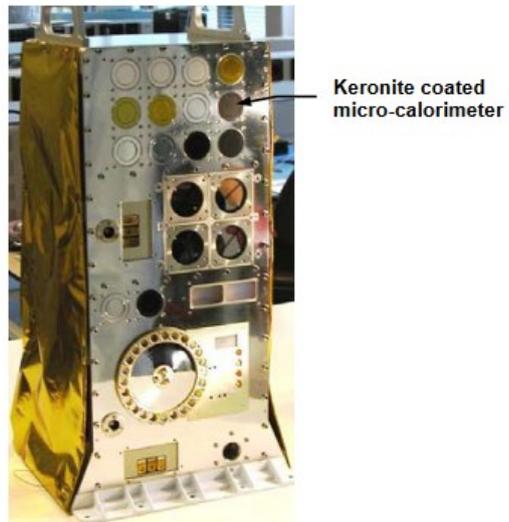


Figura 8: micro-calorimetro realizzato tramite processo PEO per il progetto MEDET a bordo dell'ISS [13]

Capitolo 2

Applicazioni ed ottenimento di rivestimenti neri tramite PEO

2.1 Controllo termico degli spacecraft

Per comprendere l'utilità di realizzare dei rivestimenti tramite PEO di colore nero per applicazioni aerospaziali è necessario discutere l'aspetto del controllo termico degli spacecrafts. Il controllo delle temperature di tutti i componenti all'interno di uno spacecraft è fondamentale per garantire la sua corretta operatività durante tutte le fasi di una missione spaziale. Si possono definire preliminarmente tre diversi gruppi di temperature ai quali i componenti possono appartenere. Il primo gruppo riguarda le applicazioni legate alla criogenia, ossia ad un range di temperature molto basse (<200 K). A questo gruppo appartengono, ad esempio, i sistemi ottici che operano nella regione infrarossa. Tipicamente, in questa fascia di temperature, il trasferimento di flussi termici deve essere limitato, al fine di garantire, ad esempio, il mantenimento delle migliori condizioni operative degli apparati ottici. Il secondo gruppo riguarda le applicazioni ad alte temperature (>470 K). In questo caso un esempio può essere fornito dalle precauzioni necessarie per il rientro dei corpi in atmosfera, in cui si devono impiegare appositi materiali al fine di svolgere la funzione di scudo termico. Il terzo gruppo è quello delle applicazioni convenzionali, ossia i componenti e gli strumenti più diffusi (temperature tra 200 K e 470 K). Tipicamente, infatti, l'elettronica impiegata viene qualificata e va ad operare tra -40°C e $+50^{\circ}\text{C}$, e le unità esterne come pannelli solari e antenne funzionano tra -170°C e $+90^{\circ}\text{C}$.

Considerando un satellite attorno ad un'orbita terrestre (ma il ragionamento è estendibile a qualsiasi corpo attorno ad un pianeta e con una determinata stella) si ha che il trasferimento di calore è legato solo al trasporto per radiazione. Considerando, infatti, condizioni al di fuori dell'atmosfera in cui i satelliti operano, il trasferimento per convezione è trascurabile date le condizioni di vuoto. Un satellite, di conseguenza, va ad interagire con l'ambiente circostante tramite il solo trasporto per radiazione (il trasporto per conduzione è importante solo se si considerano i componenti interni del satellite mentre ora si considera il satellite come corpo unico). Il controllo termico si basa sul controllo dei flussi termici tra il satellite e l'ambiente spaziale circostante in modo tale da ottenere un range di temperatura adeguato per i componenti

considerati. Analizzando l'ambiente attorno al satellite si può osservare che esso interagisce con il Sole e con la Terra. Il Sole fornisce una radiazione solare diretta che presenta il massimo della radiazione per il range di lunghezze d'onda del visibile (tra 300 nm e 750 nm). La Terra contribuisce tramite la radiazione di albedo, ossia la radiazione solare riflessa dalla Terra che va poi ad incidere sul satellite. Inoltre, contribuisce con una componente di radiazione infrarossa, ossia la radiazione emessa dalla Terra che risulta essere nella regione infrarossa data la sua temperatura. Passando al satellite si può osservare che in ingresso presenta i flussi termici definiti in precedenza, ed in uscita, presenta il flusso di calore emesso a seguito del funzionamento dei suoi componenti. Dato che quest'ultimi vanno ad operare nei range di temperatura indicati in precedenza, si ha che l'emissione avviene nella regione infrarossa tramite l'uso di appositi radiatori. Si noti che nello spazio circostante si può definire una temperatura di background di 3 K. Si riporta in Figura 9 una schematizzazione degli scambi termici appena discussi. [14]

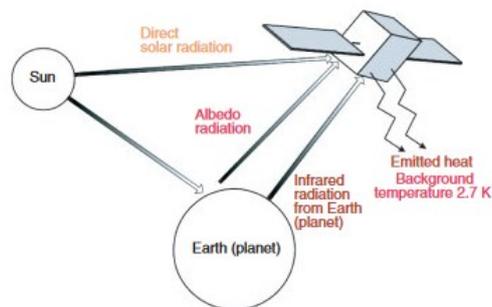


Figura 9: rappresentazione schematica degli scambi termici che si possono avere tra satellite e ambiente [14]

Il trasporto per radiazione si basa sull'energia trasportata dalle onde elettromagnetiche. Un corpo emette energia nello spazio circostante secondo la seguente formula:

$$P_{\varepsilon} = \sigma \varepsilon T^4 A$$

Nella formula si ha che: $\sigma = 5,67 * 10^{-8} W/(m^2K^4)$ risulta essere la costante di Stefan-Boltzmann, ε = emissività, T = temperatura espressa in K, A = area totale dello spacecraft. In generale, per un corpo esposto alla radiazione, si ha una parte che viene assorbita, una parte riflessa e una parte che viene trasmessa. Vale la seguente formula:

$$\alpha + r + t = 1$$

Nella formula si definisce: α = coefficiente di assorbimento, r = coefficiente di riflessione, t = coefficiente di trasparenza. Tipicamente i materiali impiegati nel controllo termico non sono trasparenti per cui è possibile considerare un coefficiente di trasparenza nullo. Si definisce anche la formula per l'energia assorbita:

$$P_{\alpha} = \alpha S A_P$$

Nella formula si definisce: α = coefficiente di assorbimento, S = costante solare (con valore medio pari a 1353 W/m^2), A_P = area proiettata dello spacecraft perpendicolare ai raggi solari. Tramite le formule precedenti è possibile ricavare la temperatura di equilibrio dello spacecraft andando ad uguagliare l'energia emessa e l'energia assorbita. Si può scrivere che:

$$\sigma \varepsilon T^4 A = \alpha S A_P$$

Dalla quale è immediato ricavare la temperatura di equilibrio (espressa in K):

$$T = \sqrt[4]{\frac{\alpha S A_P}{\sigma \varepsilon T^4 A}}$$

Dato che nella formula S , A e A_P sono costanti si può comprendere che la temperatura è controllata da α e da ε tramite il loro rapporto. [15]

Le leggi di Kirchoff riguardo l'emissività permettono di affermare che se il corpo è grigio allora vale che:

$$\alpha_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}$$

Ossia le leggi di Kirchoff permettono di dire che, considerata una superficie arbitraria che è assumibile come corpo grigio, la superficie assorbe ed emette energia in uguale misura, se si considera una distribuzione spettrale uguale per la radiazione assorbita e per la radiazione emessa.

Nella pratica comune però i due coefficienti α e ε hanno significati diversi. Vale, infatti, che il coefficiente di assorbimento solare (indicabile come VIS, che sta per visibile) si riferisce alla capacità di una superficie di assorbire radiazione nello spettro solare. Si ha che l'energia proveniente dal Sole può essere comparata ad un corpo nero equivalente alla temperatura di 5760 K. Si osservi che dell'energia totale associata alla radiazione, il 97% di essa è localizzata nel range di lunghezze d'onda tra $0,2 \mu\text{m}$ e $2,8 \mu\text{m}$ con un massimo a circa $0,48 \mu\text{m}$. È per questo motivo che si associa l'indicazione visibile (VIS) al coefficiente di assorbimento. L'emissività viene riferita come emissività termica dato che dipende dalla temperatura del corpo da cui la radiazione viene emessa. Si può notare che i componenti tipicamente utilizzati si possono riferire ad una temperatura di circa 300 K. Tramite la legge di Wien, si può notare che tale radiazione associata alla temperatura di 300 K è localizzata nella regione infrarossa e si ha il massimo a circa $8 \mu\text{m}$. Per questo motivo si parla di emissività infrarossa (IR). [14]

Quanto appena discusso riguardo le definizioni convenzionali comporta la possibilità di caratterizzare le diverse proprietà delle superfici al fine di agire sul bilancio termico dello spacecraft. Basandosi sulle finalità del controllo termico di uno spacecraft, si possono

individuare quattro gruppi di superfici per il controllo termico: solar absorbers, flat absorbers, solar reflectors e flat reflectors. I solar absorbers sono delle superfici che assorbono la maggior parte dell'energia solare incidente, mentre emettono solo una piccola parte dell'energia infrarossa. Sono, di conseguenza, caratterizzati da α elevato ed ε basso, e, quindi, un alto rapporto α/ε . Esempi di questa tipologia di superficie sono dati da superfici metalliche lucidate e rivestimenti metallici. I flat absorbers sono delle superfici che assorbono quasi tutta l'energia sia nel range di lunghezza d'onda visibile sia nel range di lunghezza d'onda infrarossa. Per cui, si avranno α elevato e ε elevato, e quindi, α/ε sarà circa unitario. Alcuni esempi sono dati dalle vernici nere e dall'anodizzazione nera delle superfici. I solar reflectors sono delle superfici che non assorbono elevate quantità di energia solare dato che sono in grado di rifletterla nello spazio circostante, mentre emettono un'elevata quantità di energia infrarossa. Sono, di conseguenza, caratterizzati da α basso e ε elevato, e, quindi, un basso rapporto α/ε . Esempi sono dati da vernice bianca e optical solar reflectors (OSR). I flat reflectors sono superfici che non assorbono energia sia per la lunghezza d'onda visibile sia per la lunghezza d'onda infrarossa, per cui vanno a riflettere energia per l'intero range di lunghezze d'onda. Per cui, si avranno α basso e ε basso. Si tratta di superfici difficili da realizzare ed un esempio di ciò è dato da vernice siliconica con alluminio. Un riassunto delle principali superfici è riportato in Tabella 5. [15]

Superficie per il controllo termico	α	ε
Solar absorber (esempio metalli lucidati)	Elevato	Bassa
Flat absorber (esempio vernice nera)	Elevato	Elevata
Solar reflector (esempio vernice bianca)	Basso	Elevata
Flat reflector (esempio pittura con alluminio)	Basso	Bassa

Tabella 5: tabella riassuntiva in cui sono indicate le principali superfici con i relativi coefficienti

Nel lavoro di questa tesi si vuole realizzare una superficie di tipo flat absorber. I flat absorbers date le loro proprietà di controllo termico precedentemente descritte sono utilizzate come superfici per le pareti interne dello spacecraft. Per fare ciò si vuole realizzare un rivestimento nero su lega di alluminio tramite il processo PEO. Per la realizzazione convenzionale di flat absorbers si può ricorrere all'uso di vernici o si possono considerare dei processi elettrochimici di finitura superficiale. Tra i processi elettrochimici si ha l'anodizzazione che viene usata per ottenere uno strato di ossido protettivo sul substrato di interesse. Il processo permette di ottenere un rivestimento ceramico e può essere perfezionato in modo tale che il rivestimento possa dare particolari proprietà in termini di controllo termico. In particolare, andando ad ottimizzare i

parametri pre-anodizzazione e i parametri post-anodizzazione, è possibile modificare la struttura, composizione e le proprietà del rivestimento. Tramite l'anodizzazione si possono realizzare dei rivestimenti neri. Convenzionalmente il processo è composto da due fasi: una prima fase comporta l'anodizzazione e in seguito viene applicata una vernice nera. Si può anche operare con un processo unico in cui l'anodizzazione avviene in contemporanea con la colorazione del rivestimento. Questa tecnica presenta, però, il problema di essere molto sensibile alla composizione della lega e quindi può portare dei problemi nella colorazione ottenuta. Un esempio del processo condotto in due fasi prevede l'anodizzazione e poi la seguente immersione in una soluzione di acetato di cobalto e solfuro di cobalto. La precipitazione del solfuro di cobalto che si viene a generare nella soluzione porta alla colorazione nera, ed in particolare si arriva ad un valore di emissività del 91%. Al fine di ottenere una maggiore resistenza all'abrasione e per prevenire la saldatura a freddo, si può andare ad utilizzare l'anodizzazione dura che comporta valori del coefficiente di assorbimento pari a 90% e di emissività pari a 88%. [15]

Il processo PEO si pone come alternativa ai classici processi di anodizzazione descritti in precedenza dati i vantaggi discussi nel Capitolo 1. Si è fissato in questo lavoro di tesi l'obiettivo di ottenere possibilmente dei rivestimenti con valori del coefficiente di assorbimento e di emissività superiori al 90%. Questo obiettivo è in linea con quanto riportato da Shrestha et al. [13] in cui viene indicato che per certe applicazioni di controllo termico viene richiesto un coefficiente di assorbimento superiore ad 80% e una emissività superiore ad 70%. Si riporta in Figura 10 un esempio di un rivestimento ottenuto su lega di alluminio 7075 tramite anodizzazione dura (hard anodised) e un rivestimento ottenuto tramite un processo PEO (Keronite, dove quest'ultimo nome indica l'azienda che ha prodotto il rivestimento). Visivamente, è possibile notare che il rivestimento ottenuto tramite anodizzazione appare meno scuro di quello ottenuto tramite il processo PEO.



Figura 10: rivestimento nero ottenuto su lega di alluminio 7075 ottenuto tramite PEO (Keronite) e tramite anodizzazione dura (Hard anodised) [13]

2.2 Strumentazione per realizzare il PEO disponibile in laboratorio

I campioni sui quali è stato svolto il processo PEO sono stati prima adeguatamente preparati. Per prima cosa sono stati tagliati tramite la troncatrice *Labotom-3* al fine di ottenere dei campioni di lunghezza di circa 4 cm. In seguito, tutti i campioni sono stati lucidati tramite carte abrasive seguendo il seguente ordine di numeri di grana: P120, P320, P500 e P800. Infine, prima del processo PEO si è svolta una pulizia tramite ultrasuoni.

La strumentazione di laboratorio necessaria per il PEO si compone di diversi elementi che sono visualizzabili in Figura 11. Si ha la presenza del crogiolo in cui si versa la soluzione, il quale è posto al di sopra di un agitatore magnetico (stirrer). Inoltre, si può notare la presenza del portacampioni, che è necessario per il posizionamento dei campioni durante il processo (Riquadro 1 in Figura 11). Si può osservare, in seguito, il generatore elettrico che è costituito da un dispositivo *TDK-Lambda GEN-300-8-1P230*. Il generatore è collegato ad un dispositivo *Rigol DG812*, che permette di ottenere la modalità con corrente pulsata unipolare (Riquadro 2 in Figura 11). Il processo, infatti, può essere svolto in laboratorio tramite la modalità a corrente continua o la modalità a corrente pulsata unipolare. Tale passaggio tra le modalità è garantito tramite un ponte elettrico che permette di escludere o includere il generatore di segnali *Rigol DG812*. Infine, è presente il sistema di raffreddamento in cui viene posizionato del ghiaccio, in modo tale da mantenere un corretto raffreddamento della soluzione durante il processo (Riquadro 3 in Figura 11).

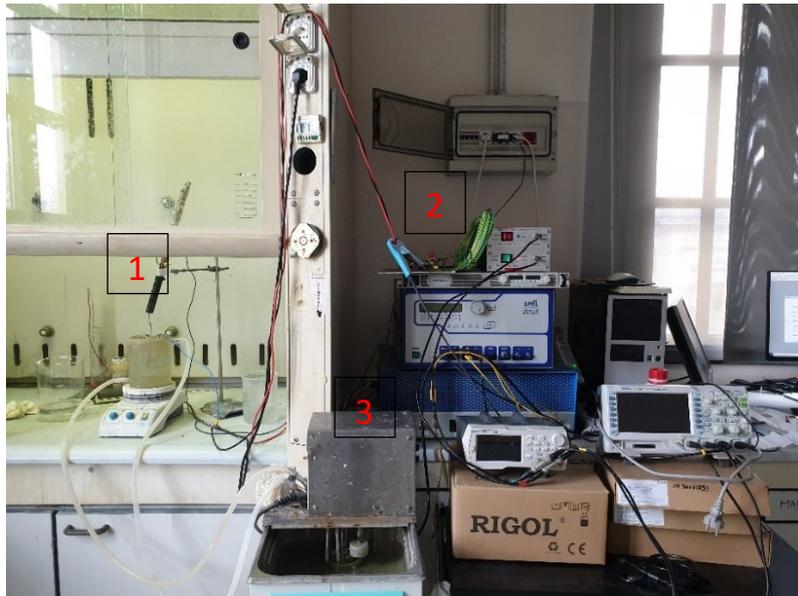


Figura 11: strumentazione presente in laboratorio per svolgere il processo PEO

Come già osservato nel Capitolo 1 al fine di svolgere il processo PEO è necessaria la presenza di un catodo. In questo caso il catodo è rappresentato da una piccola gabbia in acciaio al carbonio che è visualizzabile in Figura 12.



Figura 12: immagine del crogiolo in cui è visualizzabile la gabbia di acciaio al carbonio che svolge la funzione di catodo

Il generatore consente di erogare al massimo una corrente pari a 8,4 A e un potenziale pari al massimo a 315 V. In particolare, quest'ultimo aspetto legato al potenziale è importante perché tipicamente il processo viene condotto a potenziali maggiori come già osservato in precedenza nel Capitolo 1. Di conseguenza, la realizzazione di campioni ad un potenziale limitato e numericamente basso rappresenta un aspetto innovativo e permette di indagare la possibilità di realizzare dei rivestimenti in queste condizioni di processo.

2.3 Discussione sugli additivi ed ottenimento dei campioni

Al fine di realizzare i rivestimenti è necessario partire da una soluzione che viene definita “base” perché ad essa si vanno ad aggiungere degli additivi per ottenere la colorazione nera desiderata. La soluzione “base” è stata scelta secondo un lavoro, svolto in precedenza in laboratorio, su campioni di lega di alluminio AlSi10Mg e riportato in Pezzato et al. [11].

In particolare, si è proceduto con il realizzare una soluzione acquosa in cui è stato inserito: silicato di sodio (Na_2SiO_3) per una quantità di 25 g/L e idrossido di sodio ($NaOH$) per una quantità di 2,5 g/L. Sono stati, in seguito, definiti i parametri elettrici e il tempo di trattamento. Basandosi su alcune prove che sono state svolte in modo preliminare si è deciso di operare in corrente continua con una densità di corrente pari a 0,2 A/cm², per un tempo di 10 minuti. Questo ha portato alla realizzazione del campione definito “base” che è stato utilizzato come riferimento per la colorazione e anche per tutte le prove che sono state realizzate.

Le considerazioni fatte in precedenza sono state applicate sui campioni della lega di alluminio 7075 e della lega di alluminio 6061.

Si riporta in Figura 13 il campione di lega di alluminio 7075 dopo che è stato sottoposto al processo. Si può osservare un rivestimento abbastanza uniforme di colore tra il bianco ed il grigio. In Figura 14 e in Figura 15 sono riportate due immagini ottenute allo stereomicroscopio con un ingrandimento rispettivamente di 0,65X e di 2X. Da tali immagini si può notare l’uniformità diffusa del rivestimento con la presenza di alcune zone in cui è possibile osservare la presenza di piccole porosità legate alle micro-scariche che avvengono durante il processo. [11]

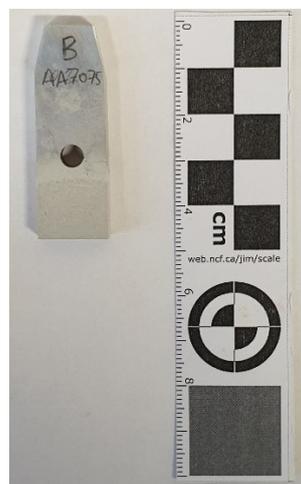


Figura 13: campione di lega di alluminio 7075 sottoposto a PEO usando la soluzione "base"

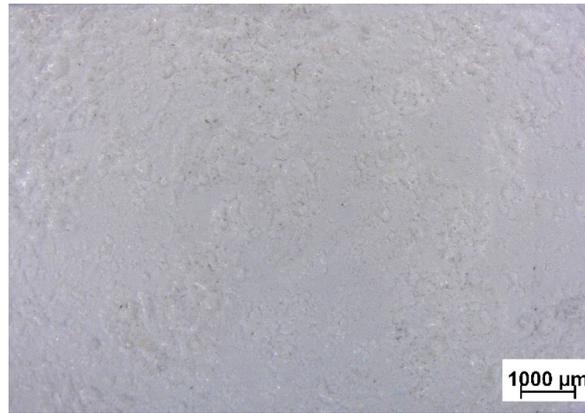


Figura 14: immagine allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per il campione "base" di lega di alluminio 7075

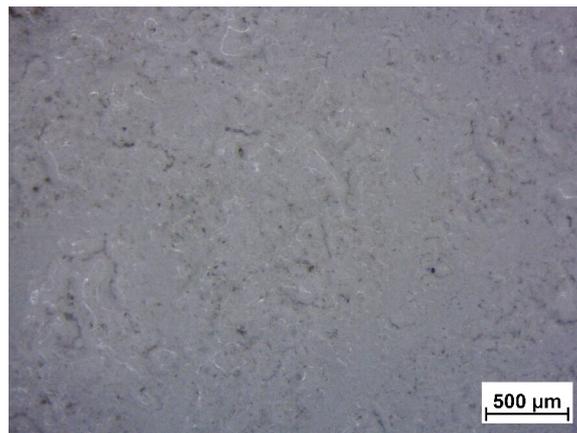


Figura 15: immagine allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per il campione "base" di lega di alluminio 7075

In Figura 16 viene riportato il campione "base" per la lega di alluminio 6061. Si può osservare che a livello morfologico superficiale si ha un comportamento analogo al caso precedente. In Figura 17 e in Figura 18 sono riportate le immagini allo stereomicroscopio ottenute con un ingrandimento rispettivamente di 0,65X e di 2X. Il comportamento è simile nei due casi e ciò indica la possibilità di usare il processo PEO definito in questo lavoro di tesi per diverse leghe di alluminio in base alla necessità.

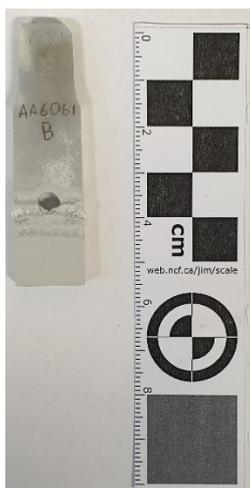


Figura 16: campione di lega di alluminio 6061 sottoposto a PEO usando la soluzione "base"

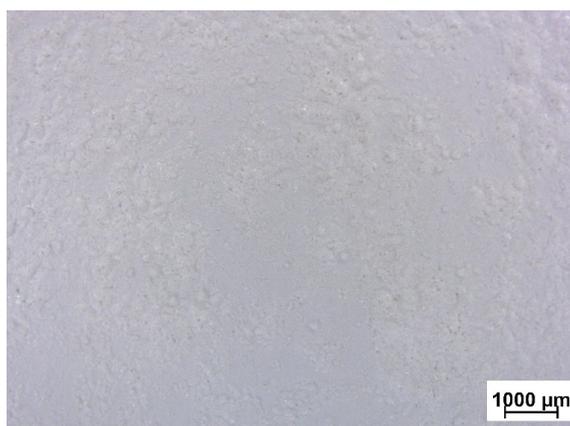


Figura 17: immagine allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per il campione "base" di lega di alluminio 6061

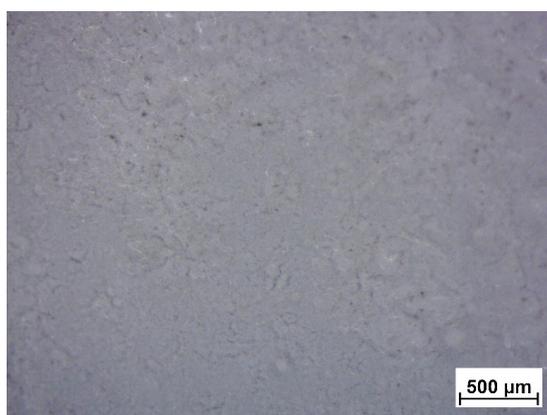


Figura 18: immagine allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per il campione "base" di lega di alluminio 6061

A partire dalle condizioni definite in precedenza si è condotta una ricerca bibliografica al fine di individuare l'additivo che permetta di ottenere la colorazione nera.

Una lista di possibili additivi utilizzati su lega di alluminio 7075 è riportata da Arunnellaiappan et al. [16]. In particolare, viene utilizzato l'eptamolibdato di ammonio $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ per una quantità di additivo pari a 4 g/L. Data la presenza di tale additivo all'interno del

laboratorio si è scelto di provarlo per vedere i possibili risultati. Un altro additivo associato alla colorazione nera dei rivestimenti è dato dal tungstato di sodio (Na_2WO_4) come riportato in [17], [18], [19], [20], [21]. L'uso di questo additivo non ha portato a risultati soddisfacenti dato che si è formato un rivestimento poco aderente e soprattutto di un colore bianco-grigio. È stato utilizzato anche il permanganato di potassio ($KMnO_4$) perché, in Aliramezani et al. [22], viene riportato il passaggio di colore del rivestimento da marrone a nero in determinate condizioni di processo. L'uso di questo additivo non ha portato ad un rivestimento nero dato che si è arrivati ad ottenere un rivestimento di colore marrone. Infine, è stato individuato un ultimo gruppo di additivi di interesse, ossia i composti chimici che presentano del vanadio. In particolare, si è partiti da quanto riportato da Pillai et al. [23], in cui si va proprio a sviluppare un rivestimento di tipo flat absorber (per cui di colorazione nera) su lega di alluminio 6061. In questo articolo l'additivo utilizzato è il solfato di vanadile ($VOSO_4$) con una quantità pari a 10 g/L. Sono presenti anche altri articoli in cui si discute dell'uso di composti a base di vanadio come il vanadato d'ammonio (NH_4VO_4) in [17], [18] [24], [25], [26]. In laboratorio, l'additivo vanadio è presente nel composto monovanadato di sodio ($NaVO_3$). Si è dunque scelto di utilizzare tale composto per realizzare i campioni.

Dopo varie prove per ottimizzare i rivestimenti ottenuti si è deciso di procedere con gli additivi indicati in precedenza e si è deciso di produrre 10 campioni per ogni lega. Per quanto riguarda l'eptamolibdato di ammonio si è scelta la modalità di corrente continua e sono state realizzate tre diverse soluzioni con all'interno una quantità variabile di additivo: 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L. La densità di corrente è stata posta pari a 0,2 A/cm² e il tempo di trattamento è stato impostato a 10 minuti. Per quanto riguarda il monovanadato di sodio, si è scelto di procedere con entrambe le modalità di corrente continua e pulsata. In questo caso sono state utilizzate le seguenti quantità di additivo: 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L. In questo caso sono state imposte le condizioni: per la corrente continua, una densità di corrente pari a 0,3 A/cm² con un tempo di trattamento di 10 minuti, per la corrente pulsata bipolare, una densità di corrente pari a 0,8 A/cm², una frequenza pari a 500 Hz, un duty cycle pari al 50% con un tempo di trattamento di 8 minuti. Infine, per realizzare un confronto tra l'effetto degli additivi si è scelto di realizzare un campione utilizzando entrambi gli additivi in quantità di 7,5 g/L per il monovanadato di sodio e di 2,5 g/L per l'eptamolibdato di ammonio, per le stesse condizioni di corrente pulsata riportate in precedenza.

Si riporta in Tabella 6, l'indicazione completa per tutti i campioni (sample) realizzati con il nome associato, che sarà utilizzato per indicare i diversi casi in questo lavoro di tesi. Si ricordi

che gli stessi campioni sono stati riprodotti per entrambe le leghe al fine di avere una comparazione possibile tra i vari risultati.

Sample	Soluzione base	Additivo	Modalità elettrica	Densità corrente	Frequenza	Duty cycle	Tempo
“base”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$		Corrente continua	0,2 A/cm ²			10 min
“5MoDC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	5 g/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Corrente continua	0,2 A/cm ²			10 min
“10MoDC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	10 g/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Corrente continua	0,2 A/cm ²			10 min
“15MoDC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	15 g/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	Corrente continua	0,2 A/cm ²			10 min
“5VDC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	5 g/L $NaVO_3$	Corrente continua	0,3 A/cm ²			10 min
“5VPC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	5 g/L $NaVO_3$	Corrente pulsata	0,8 A/cm ²	500 Hz	50%	8 min
“10VPC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	10 g/L $NaVO_3$	Corrente pulsata	0,8 A/cm ²	500 Hz	50%	8 min
“15VPC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	15 g/L $NaVO_3$	Corrente pulsata	0,8 A/cm ²	500 Hz	50%	8 min
“7,5V 2,5Mo PC”	25 g/L Na_2SiO_3 5 g/L $NaOH$	2,5 g/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 7,5 g/L $NaVO_3$	Corrente pulsata	0,8 A/cm ²	500 Hz	50%	8 min

Tabella 6: caratteristiche di tutti i campioni sottoposti al processo PEO

Prima di andare effettivamente a caratterizzare i campioni ottenuti è necessario riportate delle immagini reali di essi, al fine di avere un’immediata conferma visiva sul colore del rivestimento ottenuto. Si riportano anche una serie di immagini ottenute tramite lo stereomicroscopio in modo tale da poter visualizzare nel dettaglio la morfologia superficiale dei rivestimenti.

Si considerano entrambe le leghe utilizzate e si parte dalla lega 7075.

Si considerano per primi i campioni trattati con l'eptamolibdato di ammonio. Si riporta in Figura 19 il campione "5MoDC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Da tali immagini è possibile notare che il rivestimento ha un colore tendente al grigio e presenta una morfologia superficiale poco omogenea.

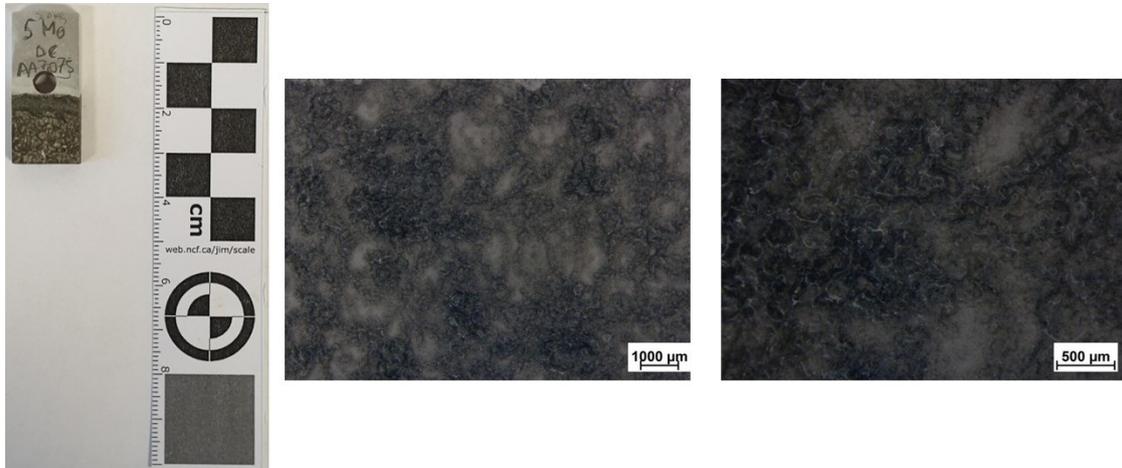


Figura 19: campione "5MoDC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si riporta, in seguito, in Figura 20 il campione "10MoDC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Da tali immagini è possibile notare che il rivestimento ha un colore più scuro rispetto al caso precedente con una morfologia superficiale che rimane irregolare. Si possono notare nelle immagini ottenute allo stereomicroscopio delle zone in cui il rivestimento risulta essere staccato, anche se sono molto contenute.

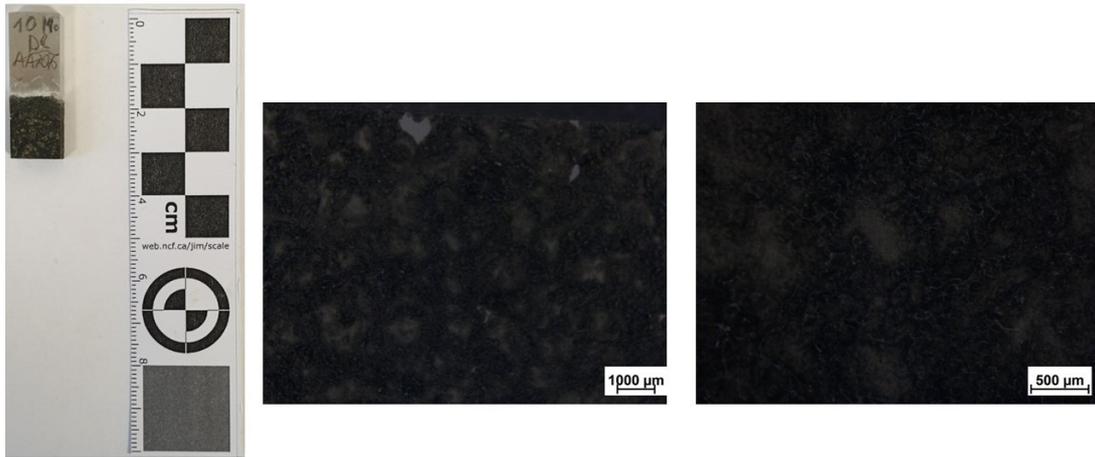


Figura 20: campione "10MoDC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si riporta in Figura 21 il campione "15MoDC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Da tali immagini è possibile notare che il rivestimento ha un colore scuro tendente verso il nero come nel caso precedente e mantiene la solita morfologia irregolare. Anche in questo caso il rivestimento tende ad avere delle zone in cui si ha un parziale distacco e quest'ultime sono visualizzabili tramite lo stereomicroscopio. Si può affermare che aumentando la quantità di eptamolibdato di ammonio si hanno dei rivestimenti più scuri a livello di colore.

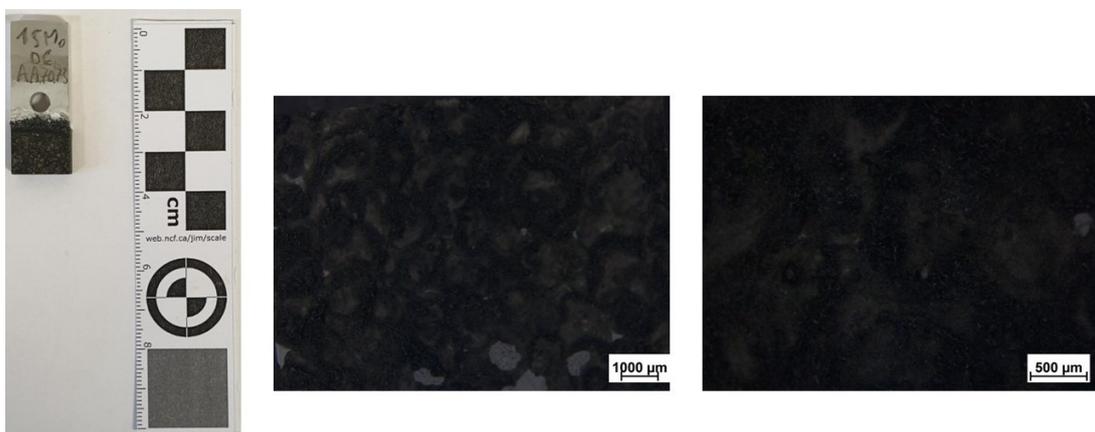


Figura 21: campione "15MoDC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si passa ora al caso del monovanadato di sodio. Si riporta in Figura 22 il campione "5VDC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Da tali immagini è possibile notare che il rivestimento ha un colore molto scuro che visivamente

è definibile come nero. Inoltre, le immagini allo stereomicroscopio permettono di evidenziare un rivestimento fortemente rugoso il quale è rilevabile solo in questo campione per il caso del monovanadato di sodio. Passando, infatti, alla modalità di corrente pulsata si avranno dei rivestimenti più uniformi a livello di morfologia superficiale. Si può, dunque, concludere che l'intensità maggiore del processo legata al regime di corrente continua, porta alla crescita di rivestimenti più rugosi.

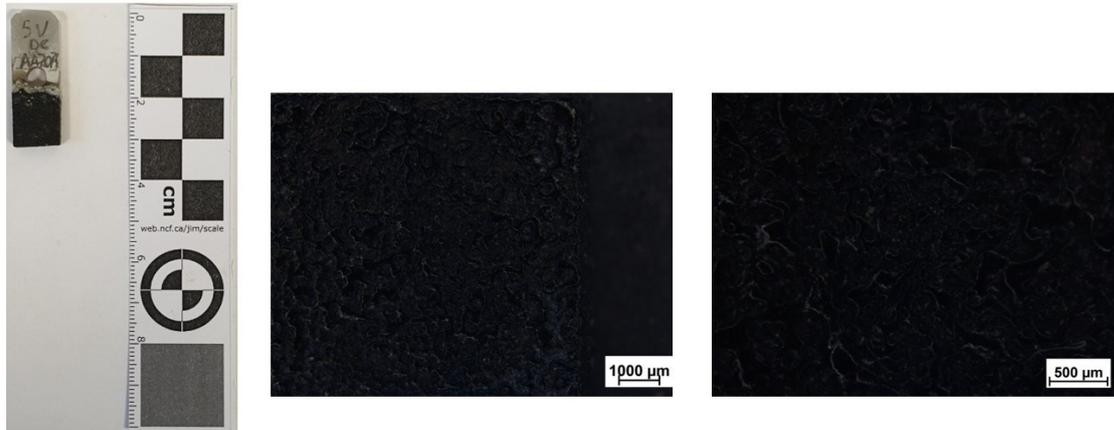


Figura 22: campione "5VDC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si riporta in Figura 23 il campione "5VPC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Da tali immagini è possibile notare che il rivestimento ha un colore scuro che tende verso il nero. Le immagini allo stereomicroscopio permettono di evidenziare un rivestimento molto uniforme che è legato al cambio di modalità di corrente. Si può notare che il rivestimento non presenta un'uniformità di colore in tutta la sua superficie ma tende ad essere più scuro in alcune zone e più chiaro in altre.

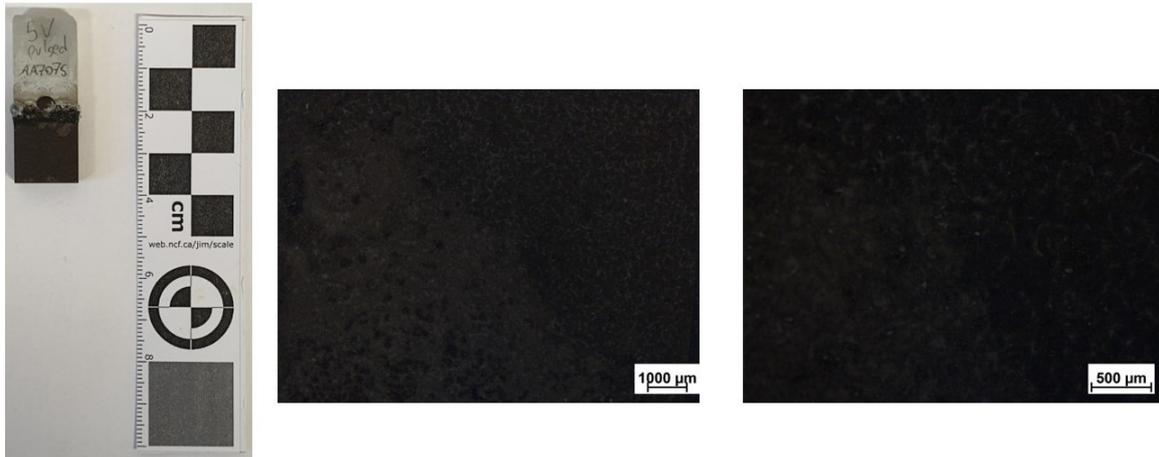


Figura 23: campione "5VPC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si riporta in Figura 24 il campione "10VPC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Si può osservare che il rivestimento è definibile come nero e, a differenza del caso "5VPC", il colore è uniforme e uguale per tutta la superficie. Le immagini allo stereomicroscopio permettono di confermare quanto già osservabile visivamente dall'immagine reale dato che si ha una morfologia molto uniforme senza zone di variazione del colore o della stessa morfologia. Si può concludere che per le condizioni di processo imposte la quantità di 10 g/L di monovanadato di sodio è quella ottimale.

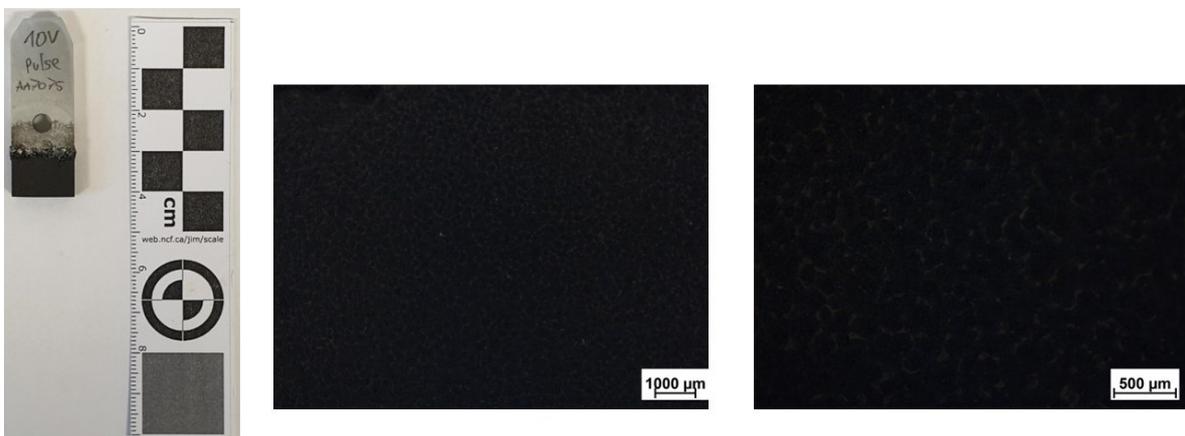


Figura 24: campione "10VPC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si riporta, infine, in Figura 25 il caso del campione "15VPC" con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X. Si può notare che il rivestimento risulta essere staccato rispetto al substrato. Si può osservare che una quantità troppo elevata di

additivo non è ottimale perché rende il processo troppo intenso e questo comporta il distacco del rivestimento a seguito del processo.

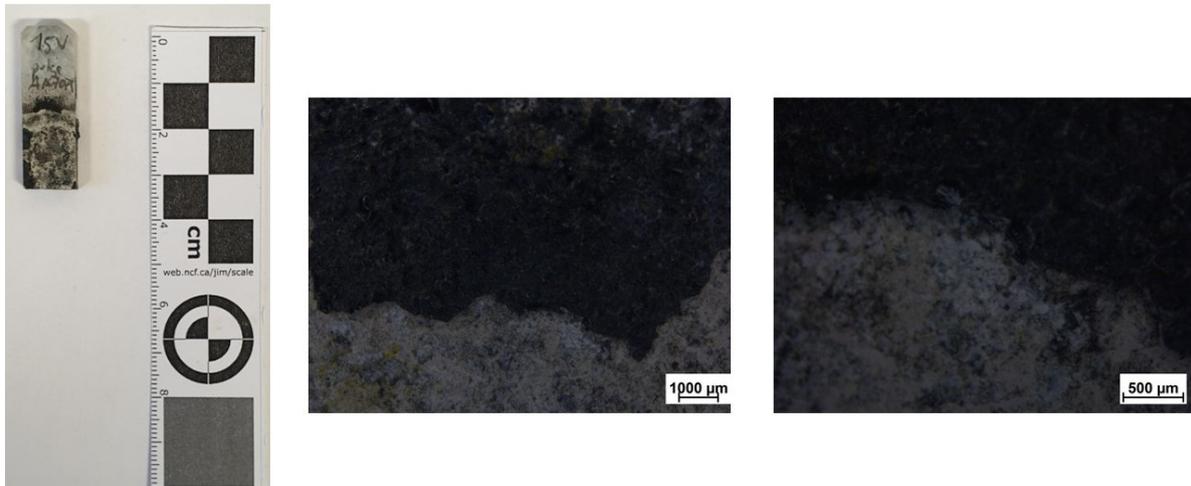


Figura 25: campione "15VPC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

L'ultimo caso da analizzare è riportato in Figura 26 e riguarda il campione "7,5V2,5MoPC", ossia il caso in cui sono stati utilizzati entrambi gli additivi. Si può osservare che il rivestimento risulta possedere le stesse caratteristiche osservate in precedenza per i campioni trattati con monovanadato di sodio in modalità di corrente pulsata. Questo è indice del fatto che il monovanadato di sodio è responsabile della colorazione più scura che è stata visualizzata e discussa in precedenza.

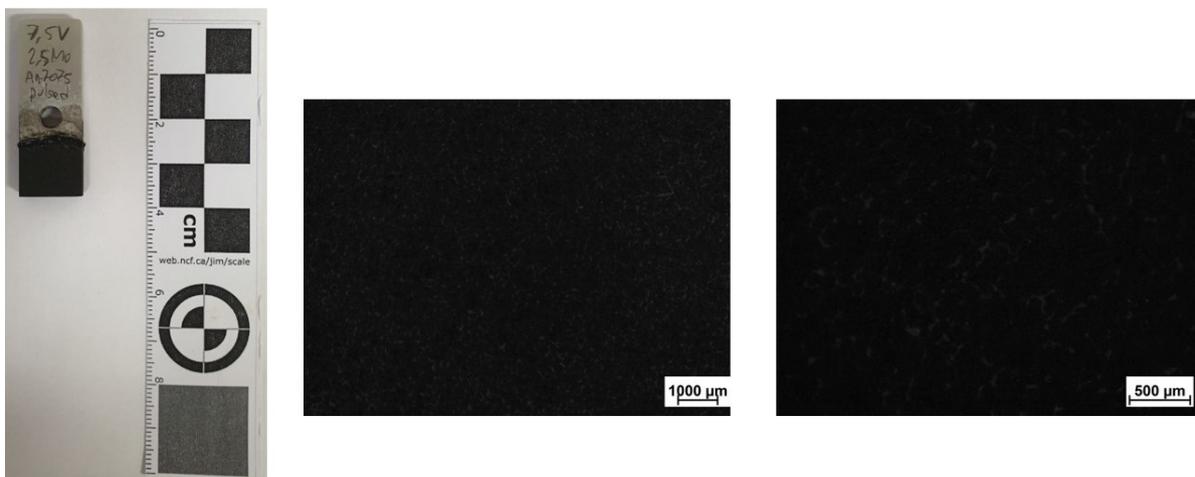


Figura 26: campione "7,5V2,5MoPC" per la lega di alluminio 7075; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Si passa poi a considerare la lega di alluminio 6061. Per essa sono stati condotti gli stessi processi indicati in precedenza e si può notare che i rivestimenti risultano essere simili sia a livello di colore che a livello di morfologia superficiale. Si può, dunque, notare che i processi sono applicabili anche ad una diversa lega e il risultato non presenta grandi variazioni. Le considerazioni che si possono fare sono le stesse indicate in precedenza. L'unica differenza è legata al campione "5VPC" in cui nel caso della lega di alluminio 6061 risulta presentare un rivestimento morfologicamente più omogeneo. Tale fatto può essere attribuito alla quantità ridotta di monovanadato di sodio rispetto alle condizioni ottimali (10 g/L) e di conseguenza ad un processo nel quale la quantità di ossidi di vanadio, che sono legati alla colorazione scura, non riescono a formarsi ed essere parte del rivestimento. [27]

Si riportano da Figura 27 a Figura 34 i campioni ottenuti per la lega di alluminio 6061 con allegate le immagini ottenute allo stereomicroscopio per un ingrandimento di 0,65X e 2X.

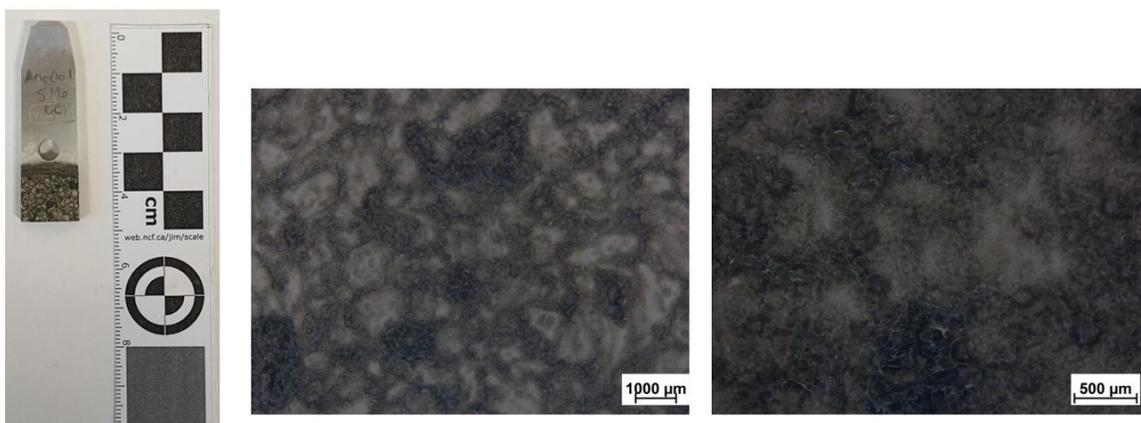


Figura 27: campione "5MoDC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

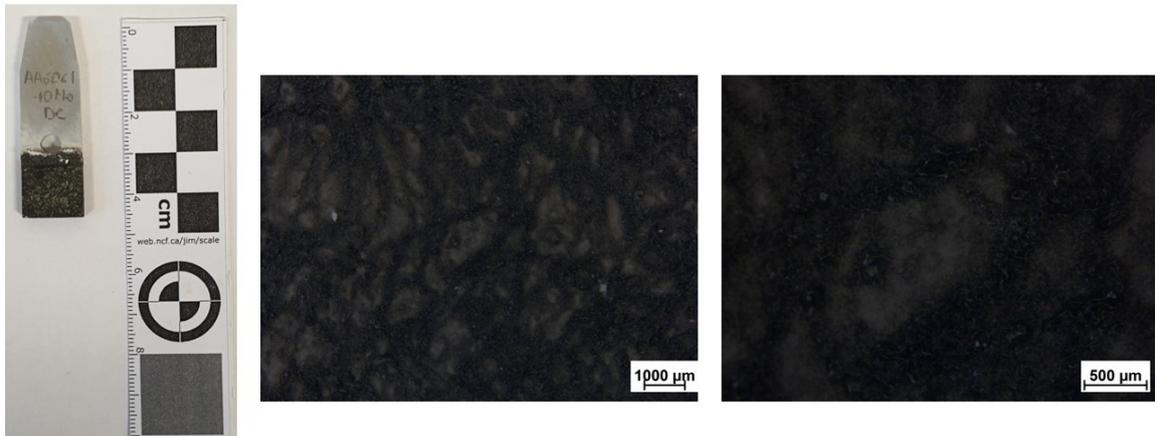


Figura 28: campione "10MoDC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

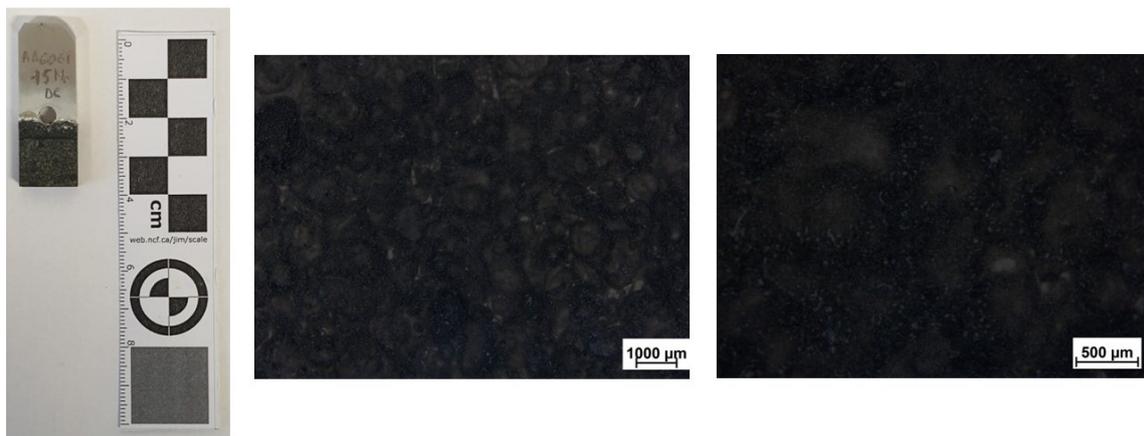


Figura 29: campione "15MoDC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

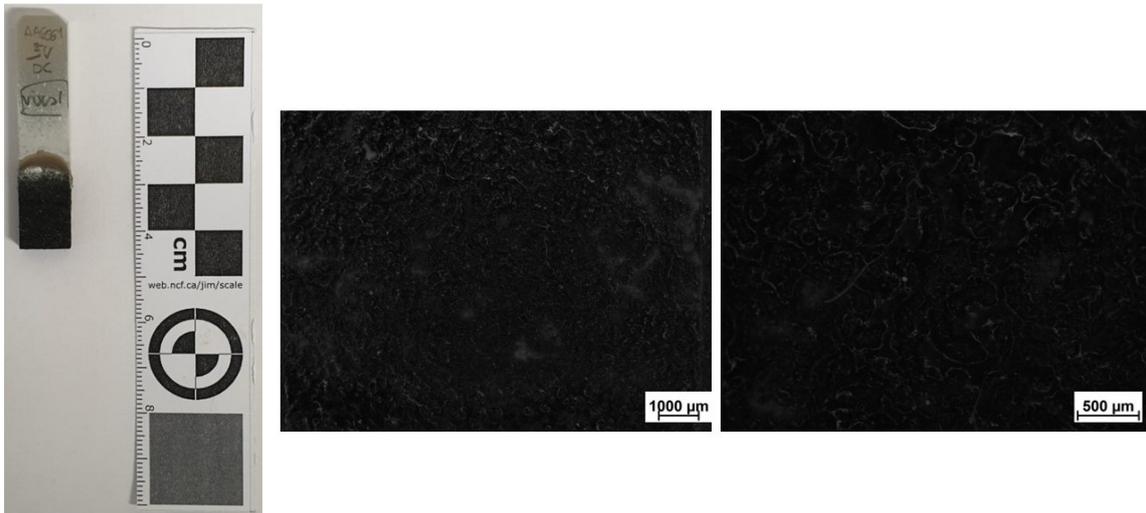


Figura 30: campione "5VDC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

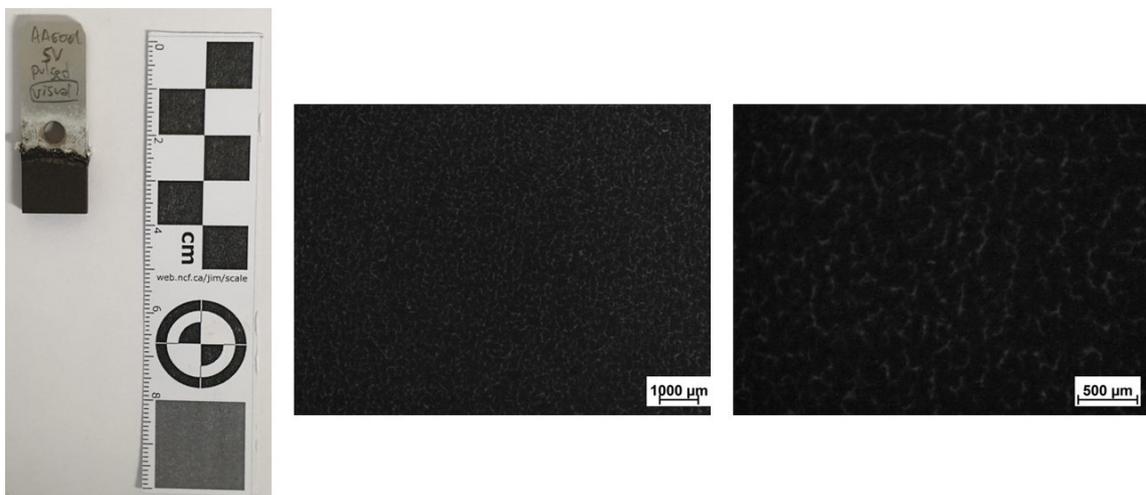


Figura 31: campione "5VPC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

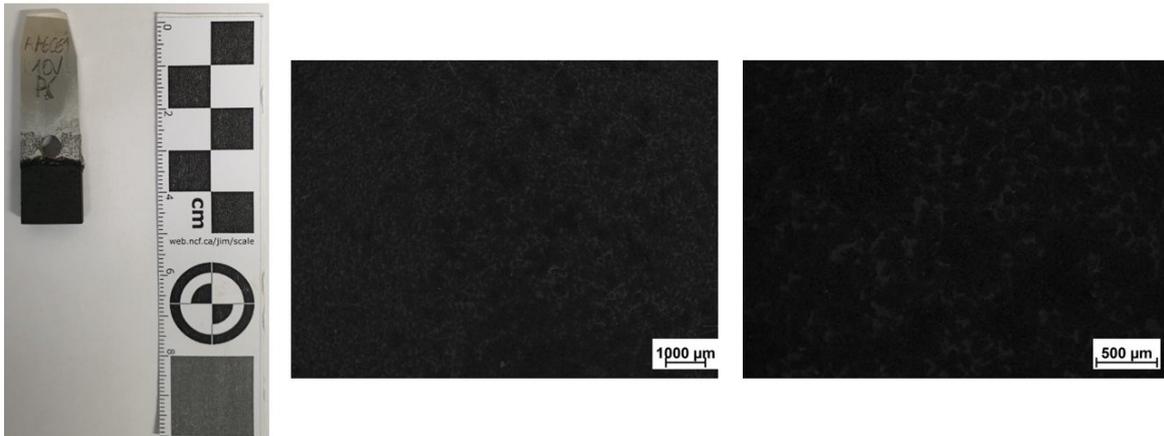


Figura 32: campione "10VPC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

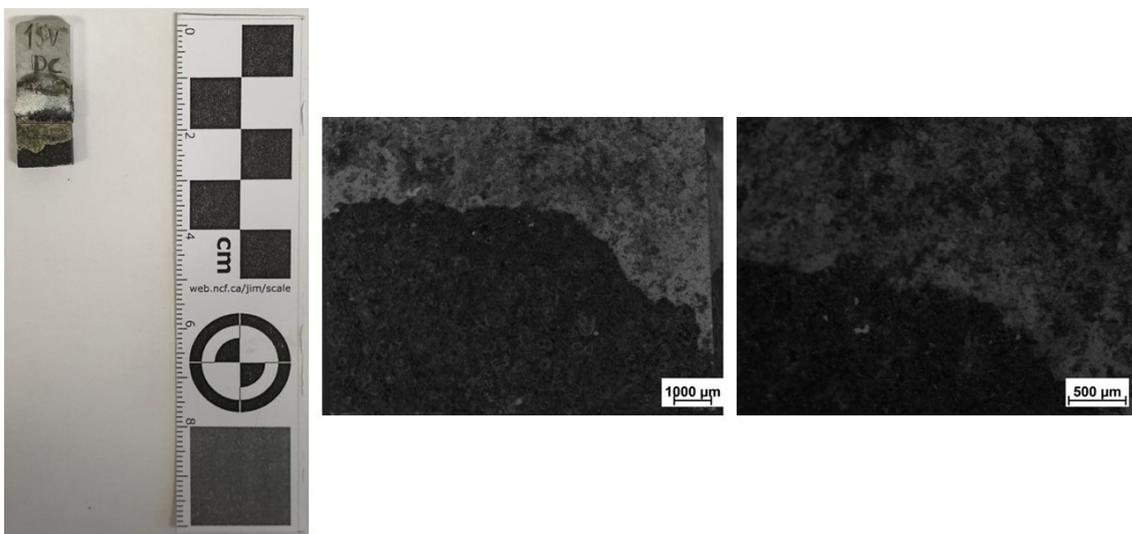


Figura 33: campione "15VPC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

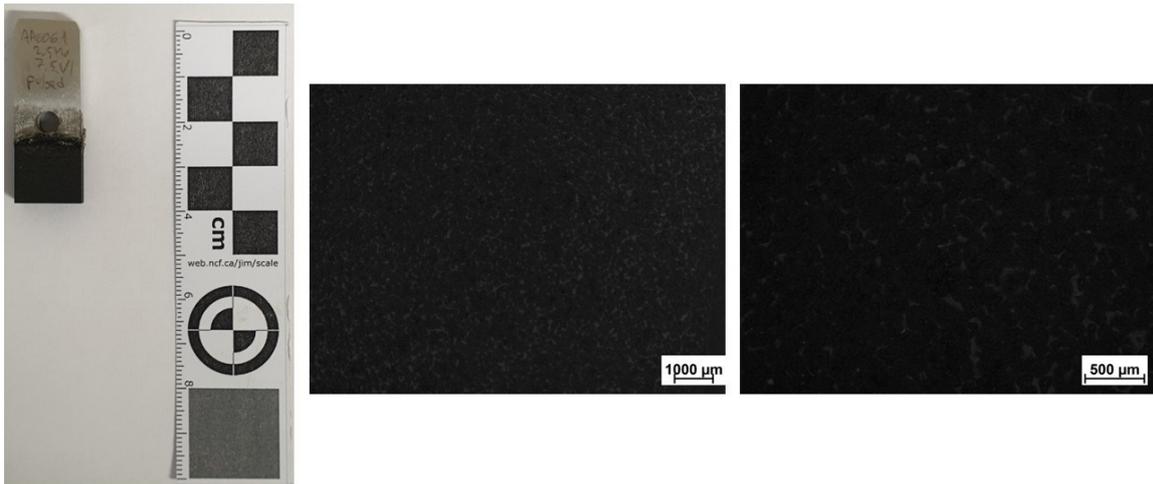


Figura 34: campione "7,5V2,5MoPC" per la lega di alluminio 6061; si riportano: a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X

Capitolo 3

Caratterizzazione dei campioni ottenuti tramite SEM e XRD

3.1 Caratterizzazione dei campioni tramite osservazioni al SEM

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) è basata sull'osservazione della superficie e della sezione trasversale dei campioni. Per l'osservazione della sezione trasversale i campioni sono stati tagliati con la troncatrice *Brilliant 210A*, inglobati a freddo, lucidati con le carte abrasive con grana P120, P320, P500 e P800. In seguito, i campioni inglobati sono stati lucidati ai panni con pasta diamantata di grana 6 μm , 3 μm e 1 μm . Infine, sono stati sottoposti a carbonatura.

Si va a realizzare l'analisi per ogni campione definito in precedenza. Inizialmente verrà analizzata la lega di alluminio 7075 e in seguito si andrà ad analizzare la lega 6061.

Il primo campione è quello definito "base" per la lega AA7075, ossia quello realizzato senza l'aggiunta di additivi. Si riporta in Figura 35 l'immagine della superficie ottenuta con un ingrandimento di 200X. Si può osservare che la superficie presenta una diffusa porosità superficiale come da aspettative date le peculiarità del processo PEO.

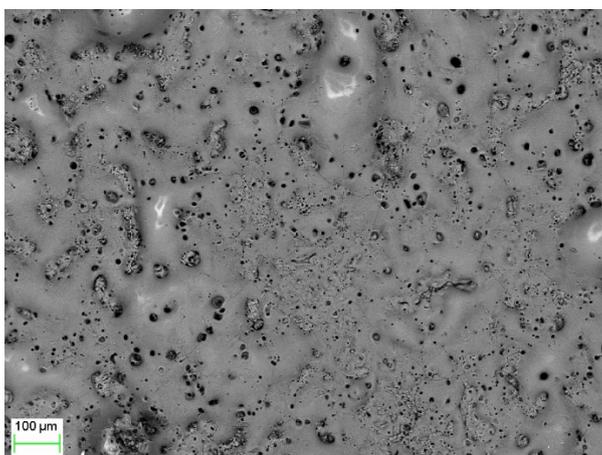


Figura 35: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "base" della lega di alluminio 7075

In Figura 36 viene riportato un ingrandimento a 1000X, che permette di osservare nel dettaglio la porosità e si possono evidenziare la presenza dell'inizio di sviluppo di piccole crepe esterne nel rivestimento.

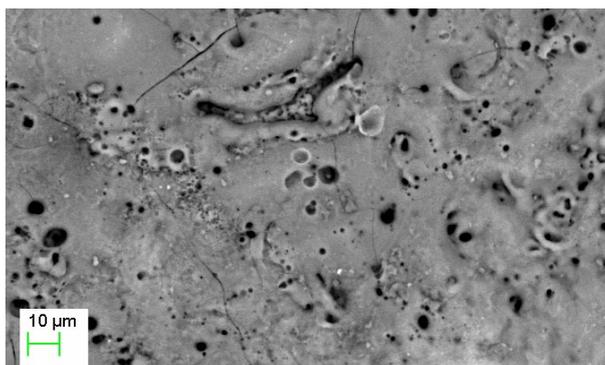


Figura 36: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione “base” della lega di alluminio 7075

La sezione trasversale del campione “base” viene riportata in Figura 37 con un ingrandimento di 1000X. Si può osservare che lo spessore del rivestimento è $30 \pm 5 \mu\text{m}$ ed è abbastanza uniforme. Si osserva come già notato in precedenza la presenza di porosità nella zona più aderente al substrato come è tipico per il processo PEO, e come già osservato su campioni di un'altra lega di alluminio da Pezzato et al. [11].

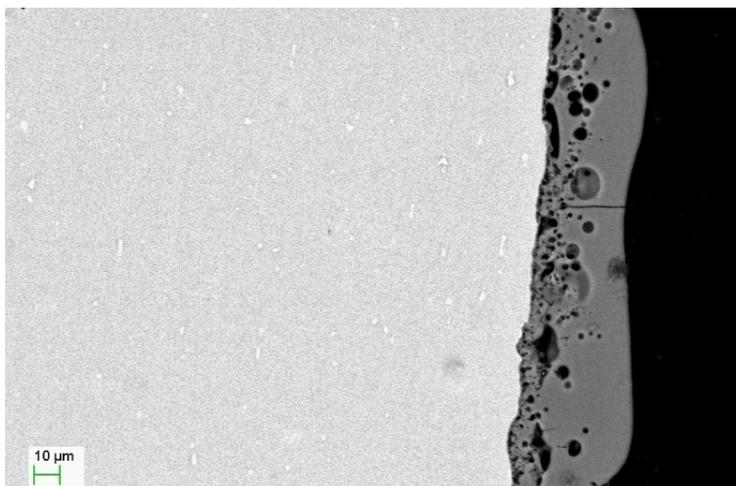


Figura 27: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione “base” della lega di alluminio 7075

Al fine di comprendere gli elementi presenti nel rivestimento viene eseguita l'analisi EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), la quale viene riportata in Figura 38 e in Figura 39 per il campione “base”, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale.

Si deve sottolineare che l'EDS fornisce un'analisi qualitativa e non quantitativa degli elementi presenti. Si può osservare la presenza degli elementi che erano previsti perché inseriti come composti chimici nella soluzione. In particolare, si può notare che gli elementi più presenti sono

l'alluminio, il silicio e l'ossigeno, e che tali elementi si vanno a combinare al fine di realizzare i composti presenti nel rivestimento.

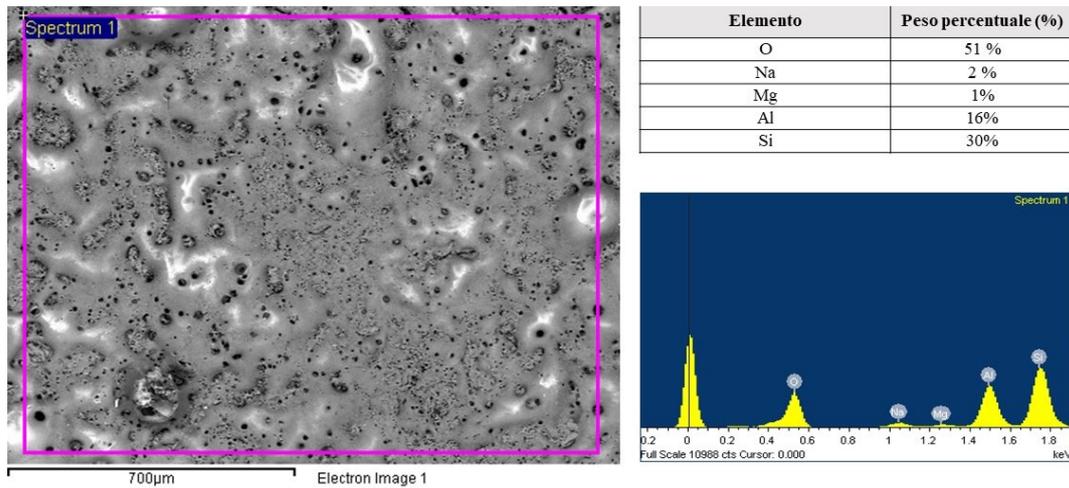


Figura 38: analisi EDS per la superficie del campione "base" della lega di alluminio 7075

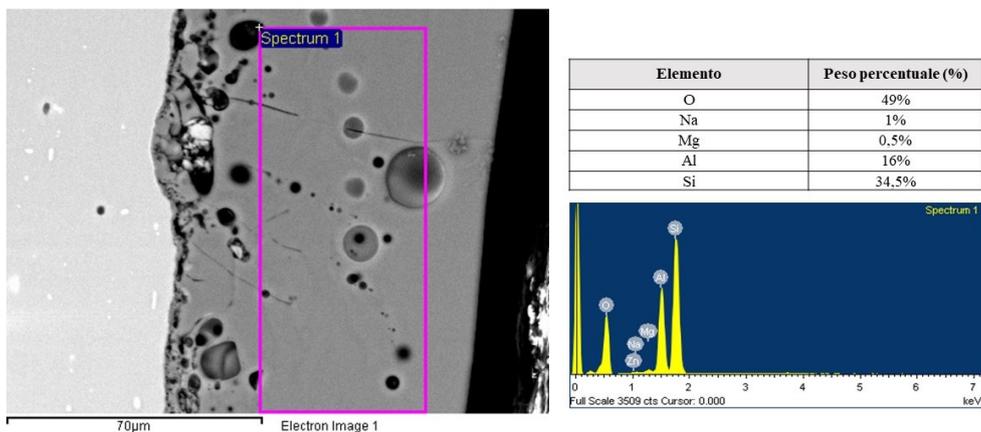


Figura 39: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "base" della lega di alluminio 7075

Si considera poi il caso in cui è stato aggiunto come additivo l'eptamolibdato di ammonio. Si parte dal considerare il campione "5MoDC", ossia il campione realizzato aggiungendo 5 g/L di eptamolibdato di ammonio alla soluzione base. Si riporta in Figura 40 un'immagine a 200X di ingrandimento per la superficie del campione. Da essa si può notare che la porosità superficiale si è ridotta rispetto al caso "base" e questo è spiegabile dal fatto che l'additivo si è inserito all'interno dei pori presenti nel rivestimento base andandoli a chiudere. [16]

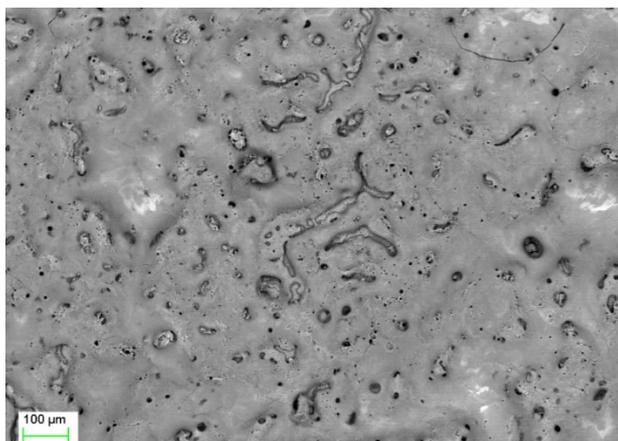


Figura 40: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "5MoDC" della lega di alluminio 7075

Come per il caso "base" si riporta un ingrandimento a 1000X in Figura 41. Da esso si può osservare che è presente uno strato esterno meno omogeneo al livello di morfologia e in seguito uno strato più uniforme nella parte sottostante.

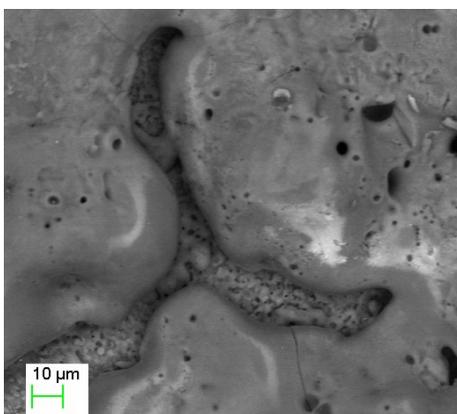


Figura 41: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione "5MoDC" della lega di alluminio 7075

Per caratterizzare adeguatamente il campione è necessario osservare anche la sezione trasversale, che viene riportata con un ingrandimento di 1000X in Figura 42. Si può notare che in questo caso il rivestimento risulta presentare una minore porosità ma si è ridotto a livello di spessore passando a $25 \pm 5 \mu m$.

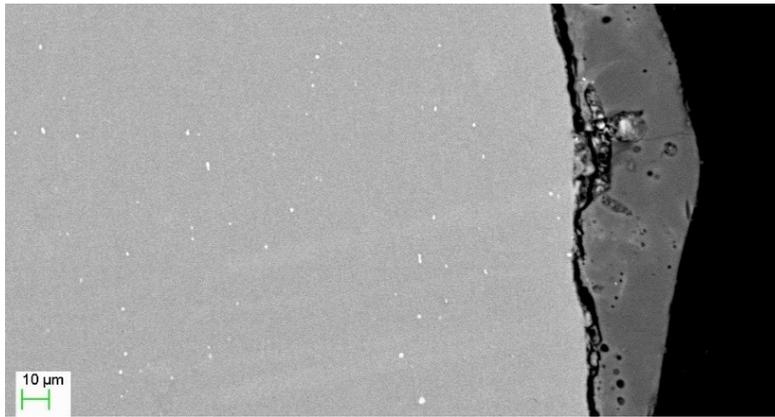


Figura 42: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione “5MoDC” della lega di alluminio 7075

Si inserisce anche in questo caso l’analisi EDS per il campione “5MoDC” in Figura 43 e in Figura 44, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. Si può osservare che gli elementi più presenti risultano essere come in precedenza l’alluminio, il silicio e l’ossigeno, ma in questo caso compare come previsto il molibdeno.

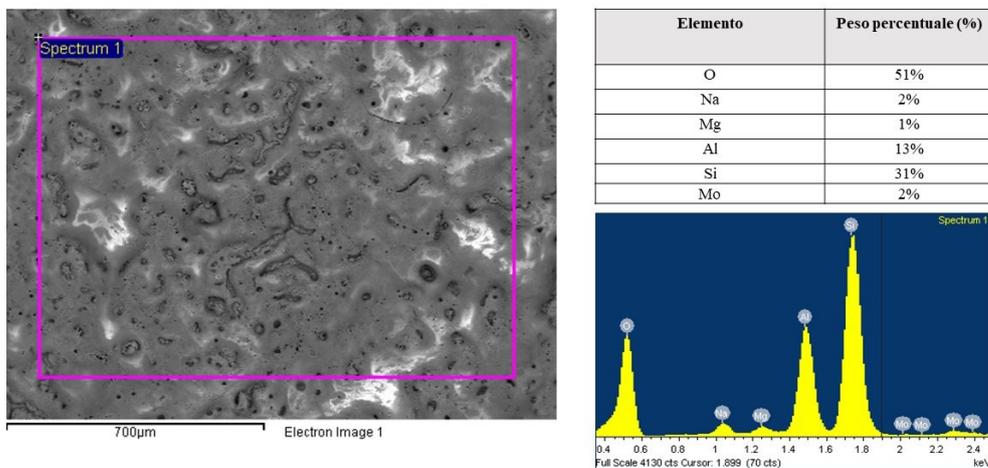


Figura 43: analisi EDS per la superficie del campione “5MoDC” della lega di alluminio 7075

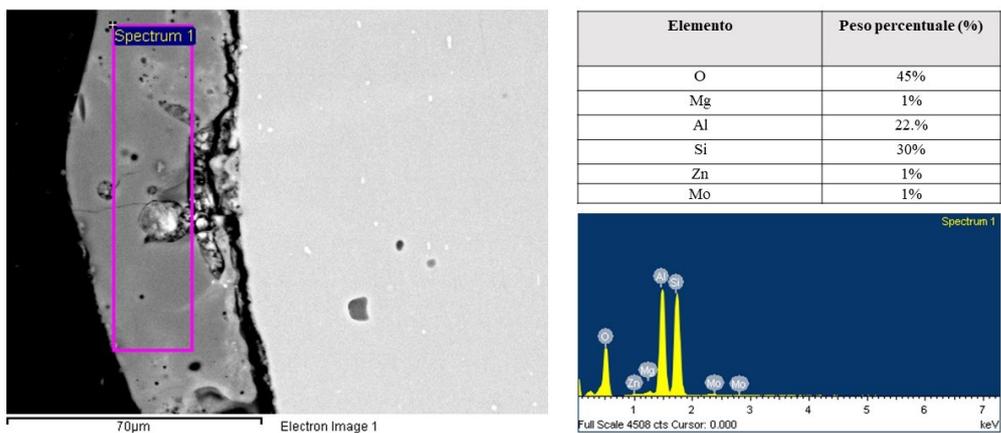


Figura 44: analisi EDS per la sezione trasversale del campione “5MoDC” della lega di alluminio 7075

Si considera il campione “10MoDC”, ossia il campione realizzato aggiungendo 10 g/L di eptamolibdato di ammonio alla soluzione base. Si può notare un’immagine della superficie con ingrandimento 200X in Figura 45. Da essa si può notare che la morfologia della superficie è simile al caso “5MoDC”.

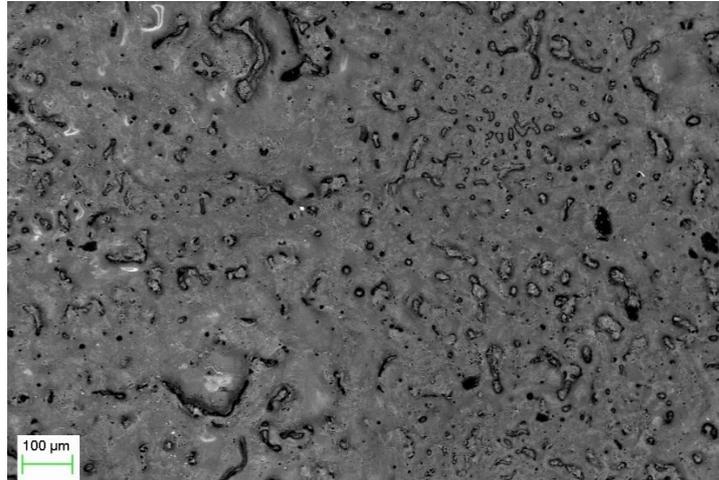


Figura 45: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione “10MoDC” della lega di alluminio 7075

Si riporta un’immagine della sezione trasversale ottenuta tramite un ingrandimento di 1000X in Figura 46. Si può notare che sono presenti delle crepe superficiali e, in generale, il rivestimento tende ad essere distaccato dal substrato. Da tale immagine si può affermare che non si ha aderenza ottimale tra il substrato e il rivestimento. Quanto appena detto, probabilmente, è la causa per la quale il campione dà dei risultati di resistenza a corrosione molto bassi. Questo è spiegabile con il fatto che la soluzione usata per testare la resistenza a corrosione per il potenziostato penetra tra le crepe e arriva a diretto contatto con il substrato, il quale è in uno stato alterato a causa del processo PEO che ha subito.

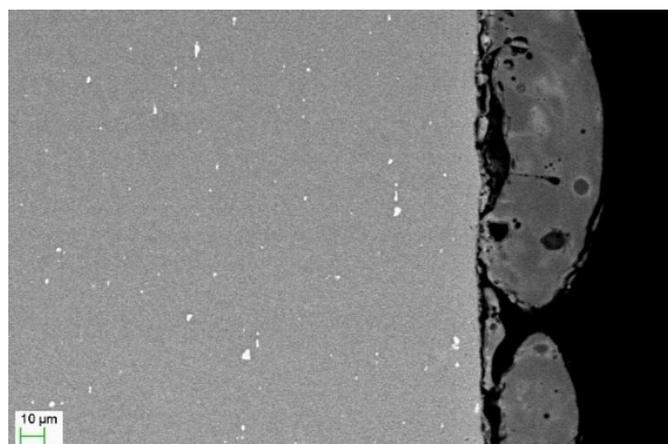


Figura 46: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione “10MoDC” della lega di alluminio 7075

Si riporta l'analisi EDS per il caso "10MoDC in Figura 47 e in Figura 48, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. Si può notare che aumentando la quantità di eptamolibdato di ammonio nella soluzione, aumenta anche la quantità di molibdeno rilevabile nel rivestimento tramite EDS. Gli elementi maggiormente presenti rimangono sempre il silicio, l'alluminio e l'ossigeno.

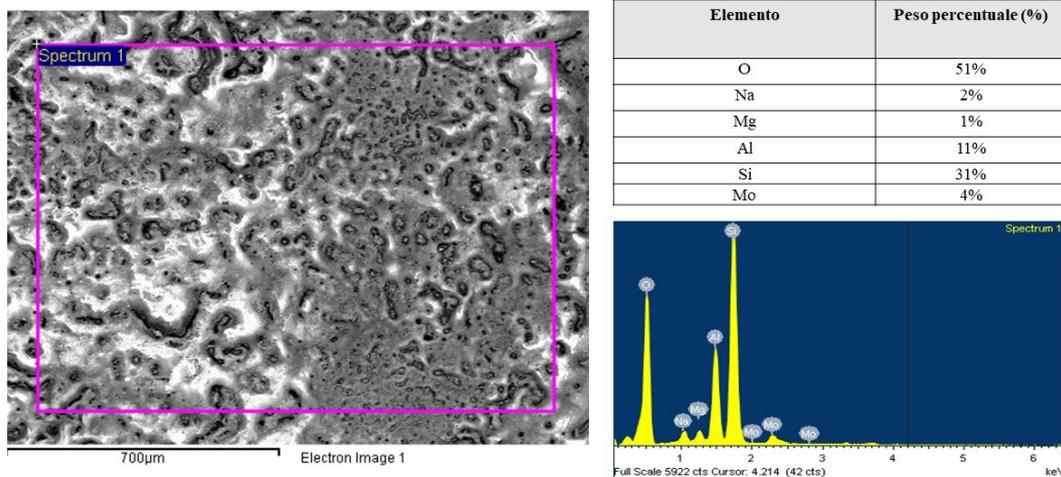


Figura 47: analisi EDS per la superficie del campione "10MoDC" della lega di alluminio 7075

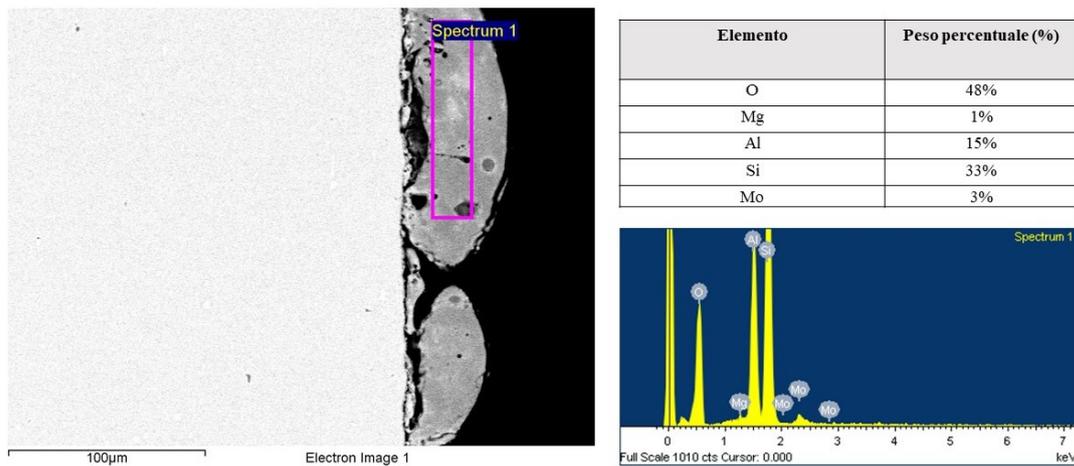


Figura 48: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "10MoDC" della lega di alluminio 7075

Si considera, infine, il campione "15MoDC", ossia il campione realizzato aggiungendo 15 g/L di eptamolibdato di ammonio alla soluzione base.

Si riporta in Figura 49 un'immagine ad ingrandimento 200X che riporta la superficie del campione. Da essa si può notare che la morfologia è simile a quanto discusso nei casi precedenti per l'eptamolibdato di ammonio, di conseguenza è possibile notare che, come da aspettative, l'aumento della quantità di additivo non porta a differenze sostanziali.

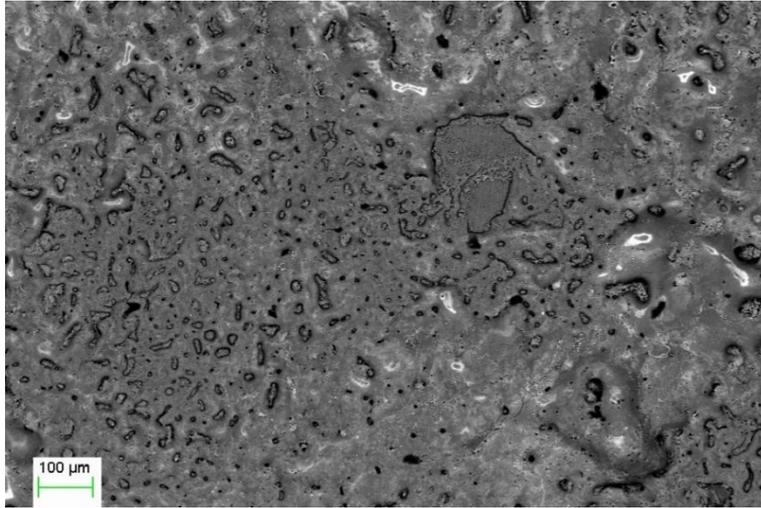


Figura 49: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "15MoDC" della lega di alluminio 7075

Anche in questo caso si va a riportare in Figura 50 l'immagine della sezione trasversale con un ingrandimento di 2000X. Si può notare che il comportamento della sezione è analogo con quanto osservato nei precedenti casi per l'eptamolibdato di ammonio. In questo caso, però, si osserva un rivestimento più fino con uno spessore ridotto di $15 \pm 5 \mu\text{m}$ con la presenza di crepe sul rivestimento.

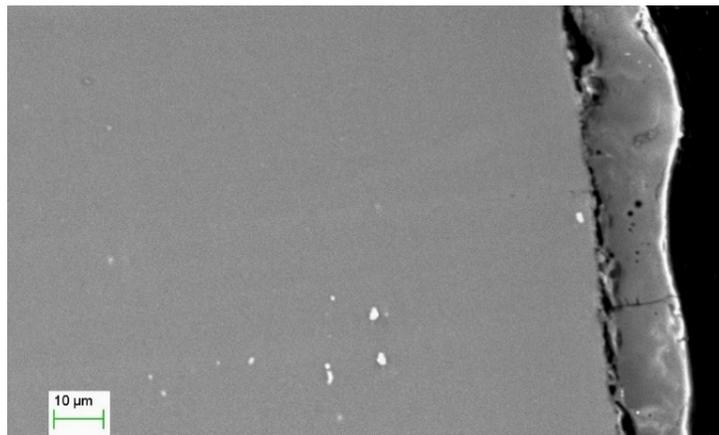


Figura 50: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 2000X per il campione "15MoDC" della lega di alluminio 7075

Si riporta anche in questo caso l'analisi EDS in Figura 51 e in Figura 52, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. Le considerazioni che possono essere fatte sono analoghe con quanto discusso in precedenza.

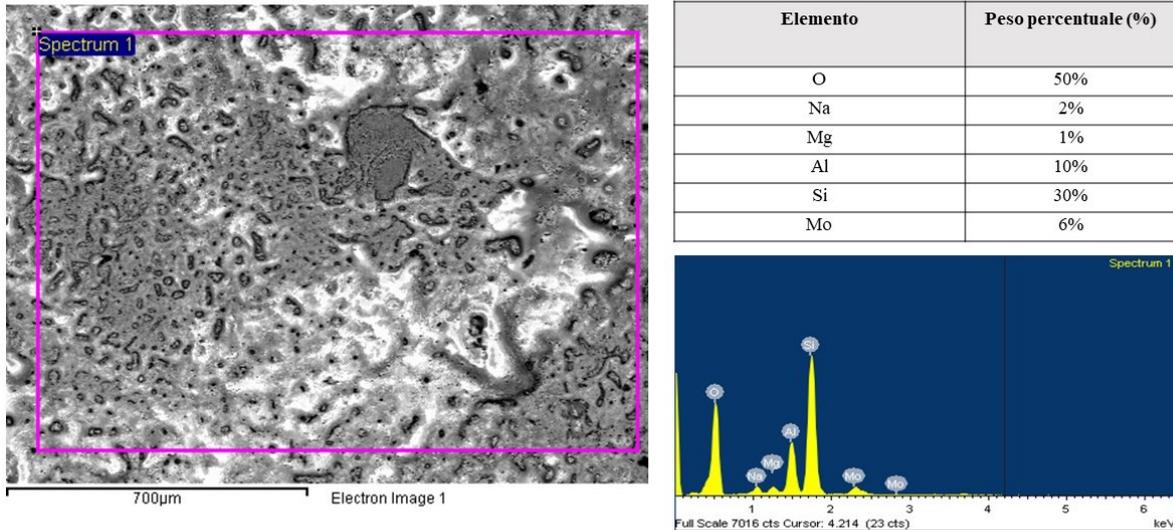


Figura 51: analisi EDS per la superficie del campione "15MoDC" della lega di alluminio 7075

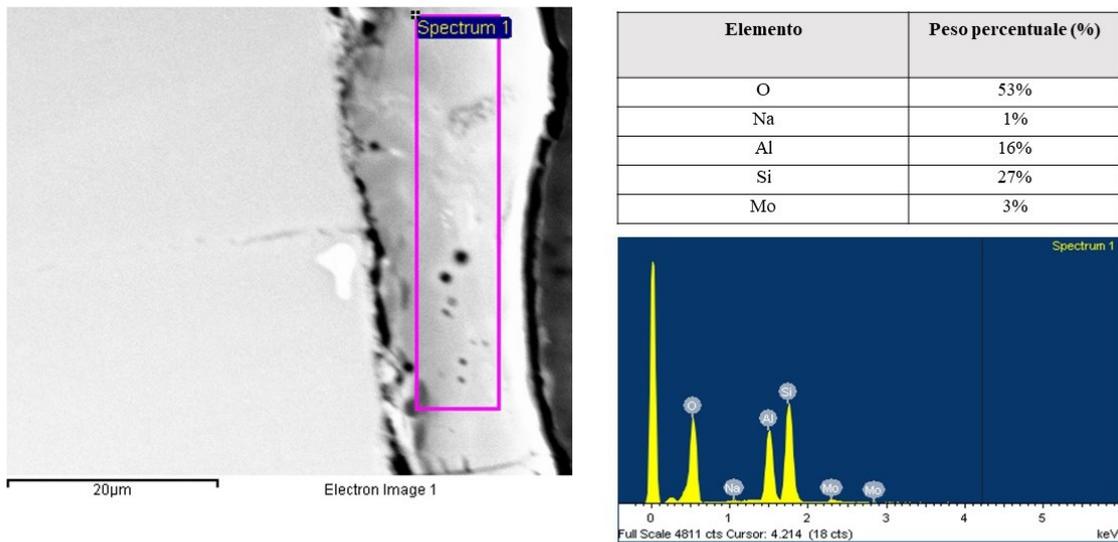


Figura 52: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "10MoDC" della lega di alluminio 7075

Considerando quanto appena discusso per l'eptamolibdato di ammonio, si è confrontato quanto ottenuto con i risultati sperimentali riportati da Arunnellaiappan et al. [16]. I campioni trattati tramite PEO, in generale, tendono sempre a presentare una microstruttura porosa nella parte superficiale.[6] I pori presentano differenti caratteristiche morfologiche in termini di dimensione, forma e distribuzione. Essi sono tipicamente generati a partire dalle micro-scariche che si verificano durante il processo PEO. [3] In particolare, un numero di pori ridotto e le dimensioni limitate di quest'ultimi sono legate alla formazione di micro-scariche più contenute in termini energetici. [16]

Viene riportato da Wang et al. [28] che un aumento del potenziale porta a un decremento nel numero dei canali in cui avvengono le micro-scariche, e quindi si avrà un aumento dell'energia di scarica per i canali del rivestimento, comportando, infine, una crescita della dimensione dei pori. Si può notare che l'aggiunta dell'additivo eptamolibdato di ammonio rispetto al caso del campione "base" porta probabilmente ad un aumento delle dimensioni dei pori a causa della partecipazione dell'anione MoO_4^{2-} nel processo PEO. Quanto appena detto può essere osservato in Figura 41 in cui si vede per il caso di un'aggiunta di 5 g/L di eptamolibdato di ammonio la presenza di un foro di grandi dimensioni rispetto al caso del campione "base" riportato in Figura 36. Infine, si deve sottolineare che tipicamente i pori più grandi tendono ad essere riempiti di materiale del rivestimento. [16] Si osservi che dall'osservazione delle sezioni trasversali dei campioni, si hanno spessori che sono in linea con quanto riportato da Arunnellaiappan et al. [16], dove si va ad indicare uno spessore dei rivestimenti ottenuti pari a $26 \pm 2 \mu\text{m}$, utilizzando, però, condizioni di processo diverse.

Si passa a considerare il caso in cui è stato aggiunto il monovanadato di sodio per le lega di alluminio 7075.

Si parte dal campione "5VDC", ossia il caso in cui è stato aggiunto 5 g/L di monovanadato di sodio e si è operato con corrente continua. Si riporta in Figura 53 l'immagine ottenuta al SEM per la superficie del campione, considerando un ingrandimento di 200X. Si può notare che il rivestimento presenta una morfologia non uniforme e sono presenti delle zone porose. Il comportamento è simile a quanto visto nei campioni precedenti che sono stati trattati tramite PEO in corrente continua.

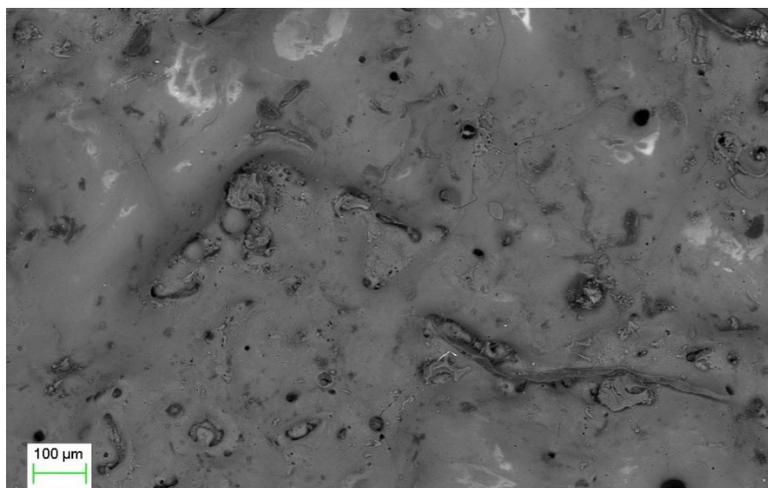


Figura 53: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "5VDC" della lega di alluminio 7075

Si riporta in Figura 54 un'immagine della sezione trasversale del campione ottenuta al SEM con un ingrandimento di 1000X. Si può notare che il rivestimento non risulta essere omogeneo come si è in grado di visualizzare visivamente. Lo spessore varia notevolmente e questo è legato al fatto che il processo, che avviene in corrente continua, risulta essere molto intenso a livello di micro-scariche.

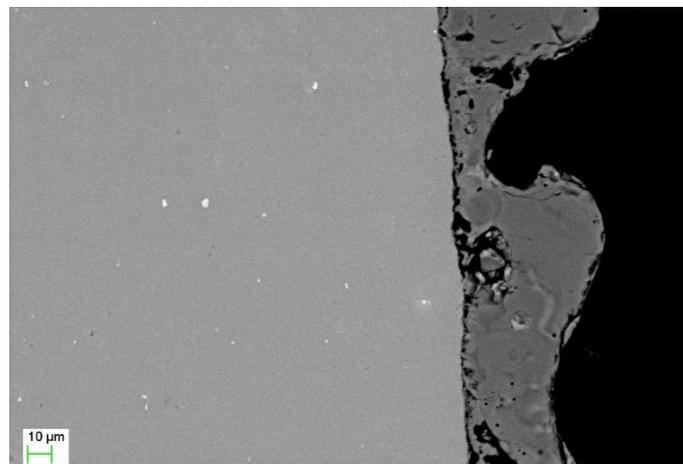


Figura 54: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione "5VDC" della lega di alluminio 7075

Si riporta anche in questo caso l'analisi EDS per il campione "5VDC" in Figura 55 e Figura 56, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. Si può osservare che gli elementi maggiormente presenti risultano essere il silicio, l'alluminio e l'ossigeno. Si può notare che compare tra gli elementi il vanadio in una percentuale maggiore rispetto al molibdeno dei precedenti campioni. Si può così affermare che il vanadio partecipa alla costruzione del rivestimento e probabilmente è la ragione del colore nero dei rivestimenti. [27]

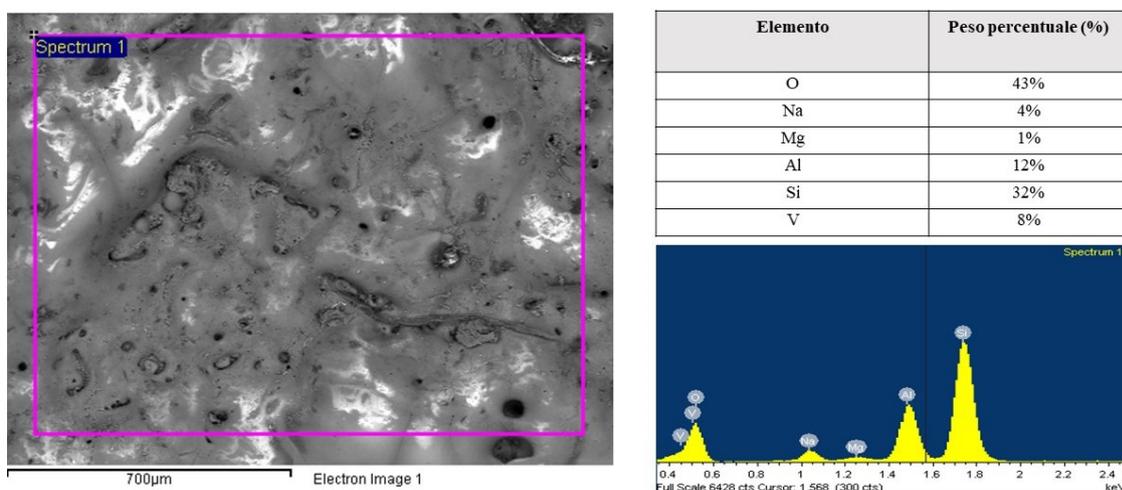


Figura 55: analisi EDS per la superficie del campione "5VDC" della lega di alluminio 7075

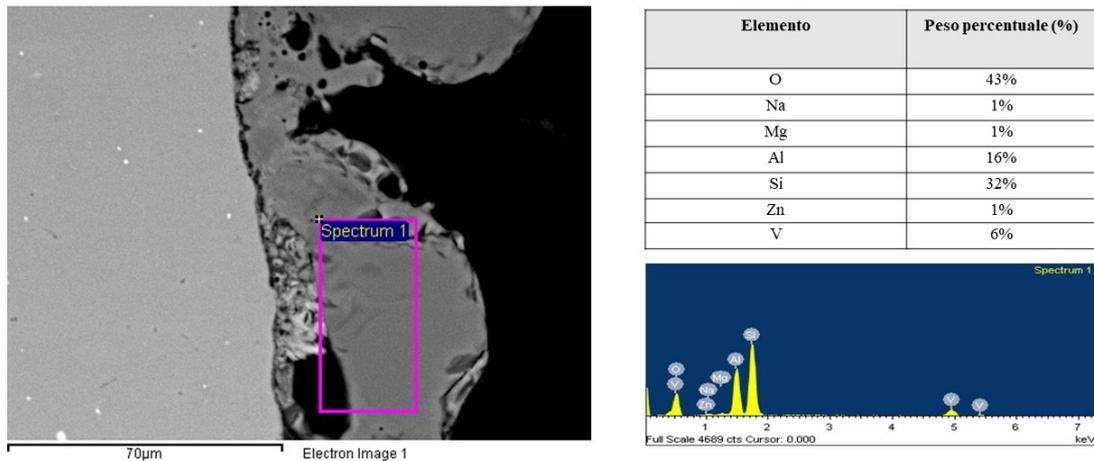


Figura 56: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "5VDC" della lega di alluminio 7075

Si passa a considerare il caso con corrente pulsata per il monovanadato di sodio. Si considera il campione "5VPC", ossia il campione ottenuto con 5 g/L di monovanadato di sodio come additivo in corrente pulsata. Si riporta in Figura 57 un'immagine ottenuta tramite il SEM con un ingrandimento di 200X per la superficie del rivestimento. Si può notare che, a differenza dei precedenti campioni trattati, in questo caso la porosità è caratterizzata da numerosi pori di dimensioni ridotte rispetto ai casi precedenti. Tale situazione può essere attribuita al fatto che il processo è meno intenso a livello di micro-scariche date le caratteristiche peculiari di questo regime elettrico. [6] Si notano ancora, però, delle porosità di dimensioni maggiori.

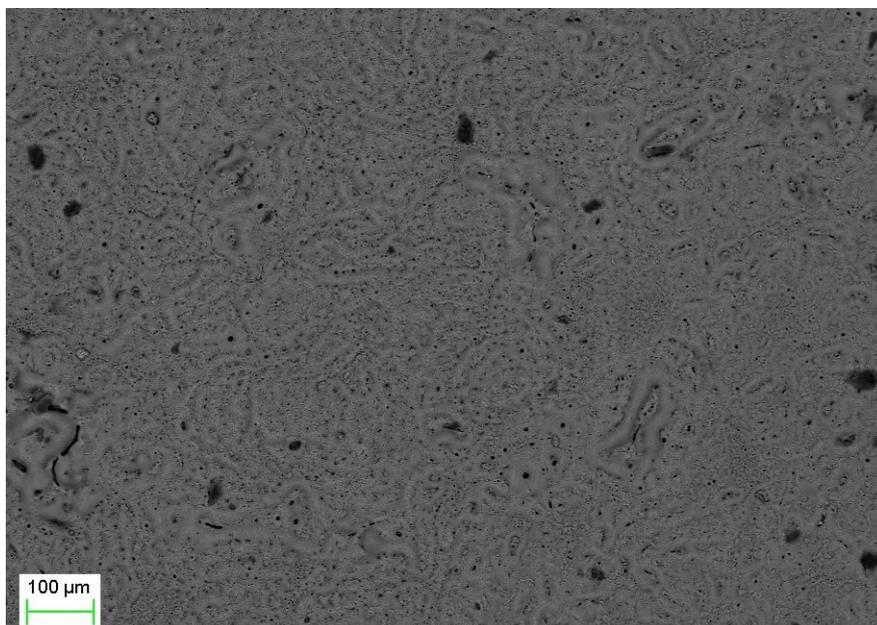


Figura 57: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "5VPC" della lega di alluminio 7075

Viene riportato in Figura 58 un ingrandimento della superficie del campione “5VPC” ottenuta tramite il SEM ad un ingrandimento di 1000X. Si può osservare che si conferma una struttura porosa in cui i pori sono molto ridotti di dimensione ed, inoltre, la morfologia è molto uniforme come appare visivamente nel campione.

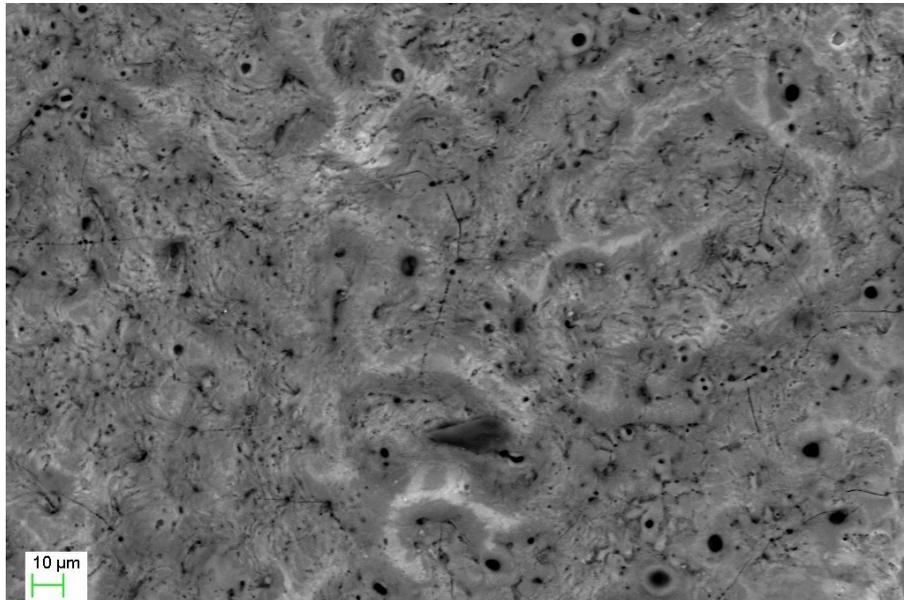


Figura 58: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione “5VPC” della lega di alluminio 7075

Si riporta in Figura 59 un’immagine della sezione trasversale ottenuta per il campione “5VPC” tramite il SEM ad un ingrandimento di 2000X. Si osservi che in questo caso è necessario usare un’immagine ad ingrandimento maggiore perché il processo PEO ha portato ad un rivestimento di spessore ridotto rispetto ai casi precedenti, e pari a $10 \pm 5 \mu m$.

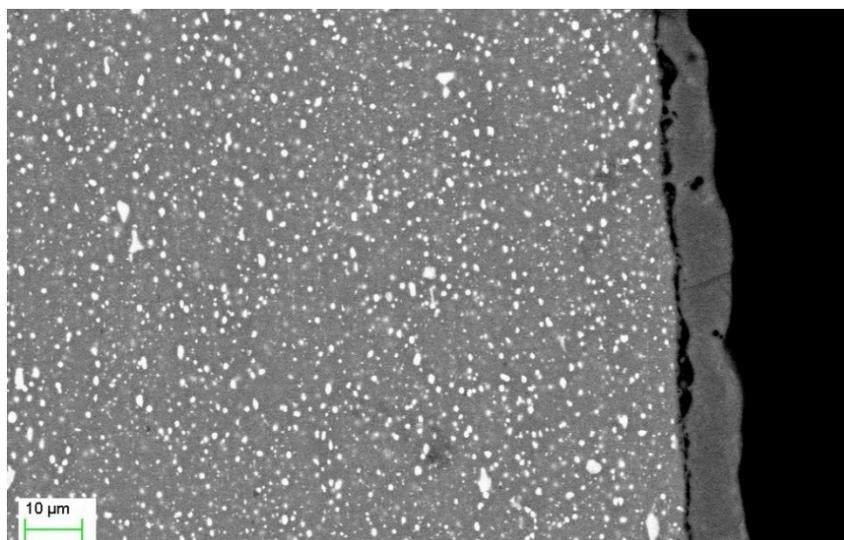


Figura 59: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 2000X per il campione “5VPC” della lega di alluminio 7075

Viene indicata l'analisi EDS per il campione "5VPC" in Figura 60 e in Figura 61, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. In questo caso si può notare che si ha la presenza del vanadio in quantità simili a quanto ricavato in precedenza per il caso "5VDC".

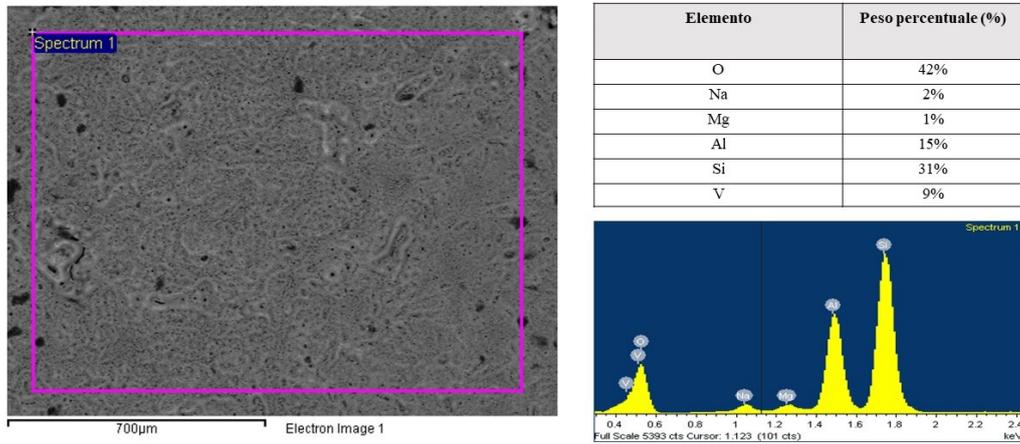


Figura 60: analisi EDS per la superficie del campione "5VPC" della lega di alluminio 7075

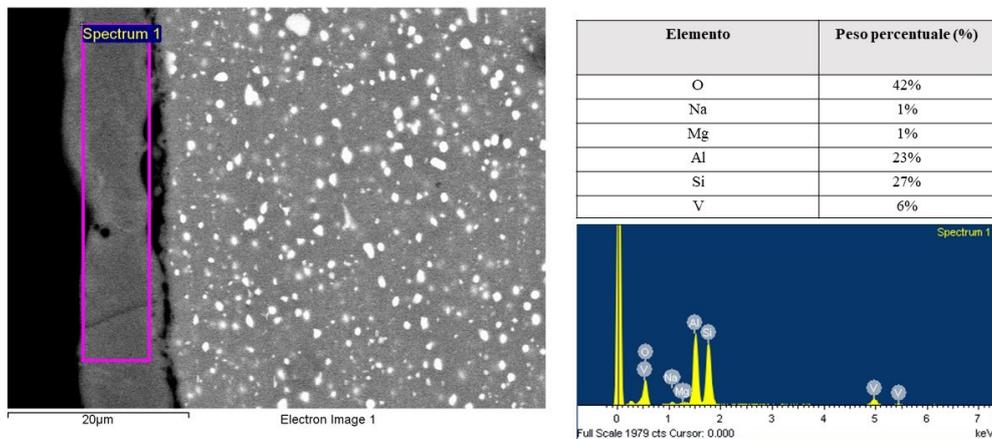


Figura 61: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "5VPC" della lega di alluminio 7075

Si considera il campione "10VPC", ossia il campione realizzato aggiungendo come additivo 10 g/L di monovanadato di sodio ed utilizzando la modalità di corrente pulsata. Si considera in Figura 62 un'immagine ottenuta tramite SEM ad un ingrandimento di 200X. Si può notare che la morfologia è in linea con quanto osservato in precedenza. Si osservi, in particolare, che si ha una porosità molto diffusa ma contenuta in termini di dimensioni.

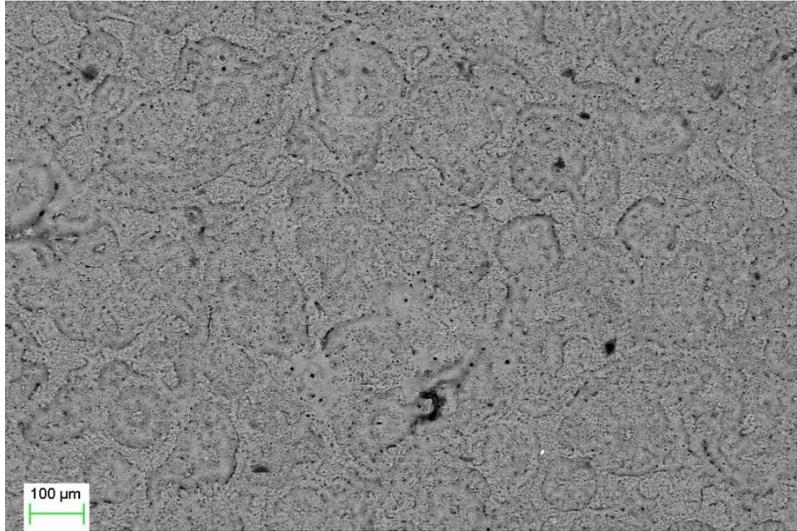


Figura 62: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "10VPC" della lega di alluminio 7075

Le dimensioni ridotte dei pori possono essere meglio osservate nell'immagine ad un ingrandimento di 1000X riportata in Figura 63. Si può osservare, inoltre, l'uniformità del rivestimento che risulta essere ben omogeneo in tutta la superficie.

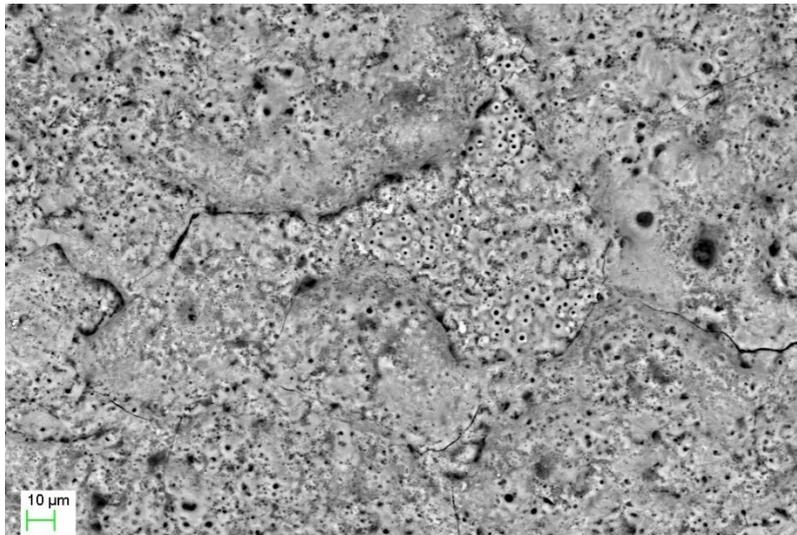


Figura 63: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione "10VPC" della lega di alluminio 7075

Si considera un'immagine della sezione trasversale che viene riportata in Figura 64 ad un ingrandimento di 2000X. Si può notare che il rivestimento presenta uno spessore abbastanza costante e pari a $10 \pm 5 \mu\text{m}$. Si osservi che il rivestimento risulta presentare una buona aderenza e una porosità interna legata al processo PEO. Il fatto di avere un rivestimento di spessore ridotto non va ad inficiare la qualità dei rivestimenti in termini di resistenza a corrosione,

essendo che, come visualizzabile nelle immagini della superficie, le porosità superficiali sono molto ridotte in termini di dimensioni.

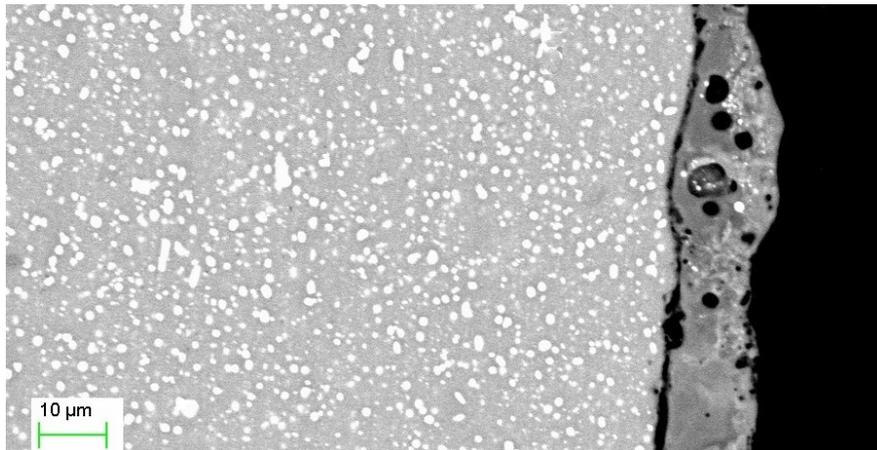
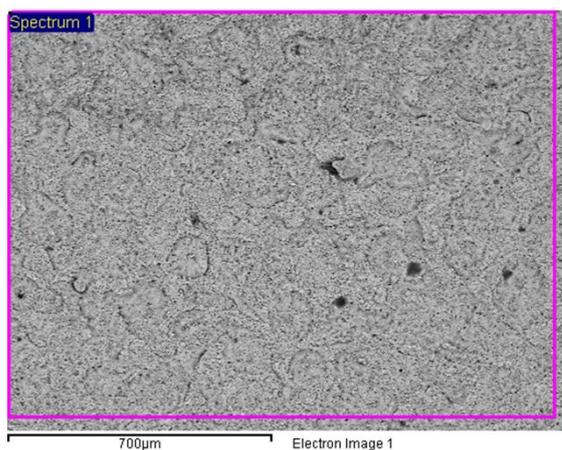


Figura 64: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 2000X per il campione "10VPC" della lega di alluminio 7075

Viene indicata l'analisi EDS per il campione "10VPC" in Figura 65 e in Figura 66, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. Si può notare che rispetto ai campioni precedenti la quantità di vanadio è maggiormente presente.



Elemento	Peso percentuale (%)
O	42%
Na	1%
Mg	1%
Al	9%
Si	32%
Zn	1%
V	14%

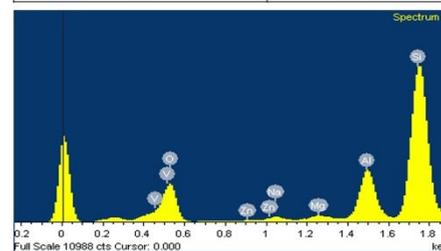


Figura 65: analisi EDS per la superficie del campione "10VPC" della lega di alluminio 7075

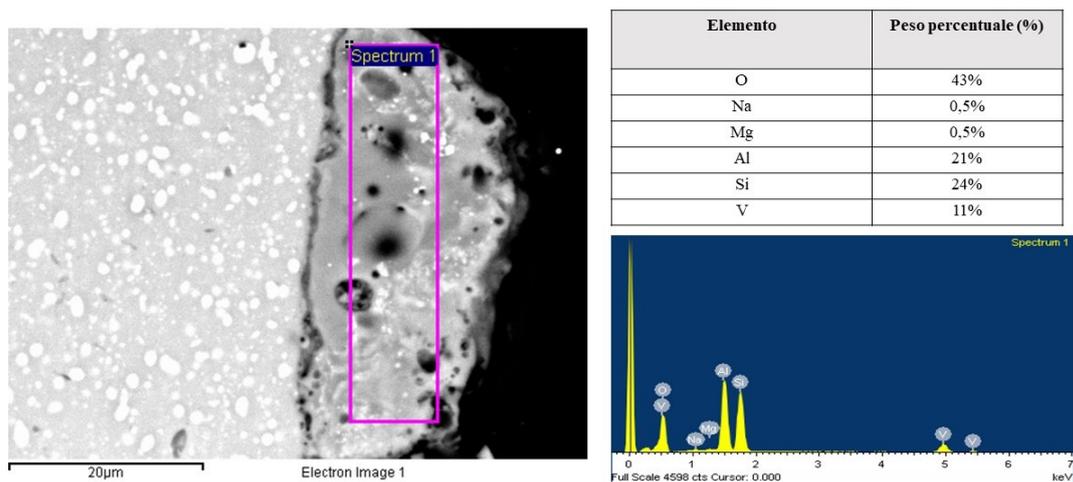


Figura 66: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "10VPC" della lega di alluminio 7075

Si riporta, infine, il campione "15VPC", ossia il campione realizzato aggiungendo 15 g/L di monovanadato di sodio in modalità di corrente pulsata. In Figura 67 è riportata un'immagine ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X. Si può notare che in questo caso si visualizza una zona in cui il rivestimento è attaccato dato che come visualizzato nel Capitolo 2, il rivestimento in varie zone risulta essere distaccato. Si osservi che la superficie risulta essere morfologicamente simile a quanto osservato in precedenza per il caso della modalità a corrente continua. In questo caso, infatti, il processo è avvenuto ad un'intensità elevata che ha provocato alla fine lo sviluppo di un rivestimento distaccato. Si ha, dunque, un'ulteriore conferma che un'intensità del processo troppo elevata porta a distacchi nel rivestimento.

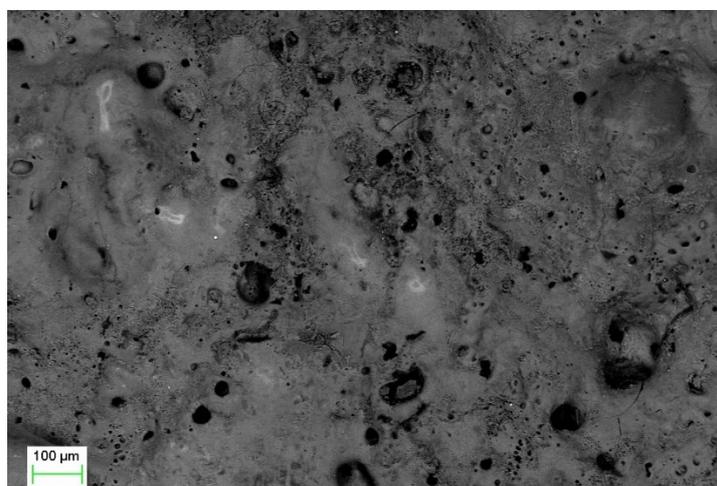


Figura 67: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "15VPC" della lega di alluminio 7075

Si riporta in Figura 68 un'immagine della sezione trasversale con un ingrandimento di 2000X. Si noti che è visibile il distacco del rivestimento.



Figura 68: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 1000X per il campione "15VPC" della lega di alluminio 7075

Si riporta, infine, l'analisi EDS per il campione in Figura 69 e in Figura 70, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. L'analisi in questo caso rileva la presenza di vanadio come da aspettative nelle zone in cui si ha il rivestimento.

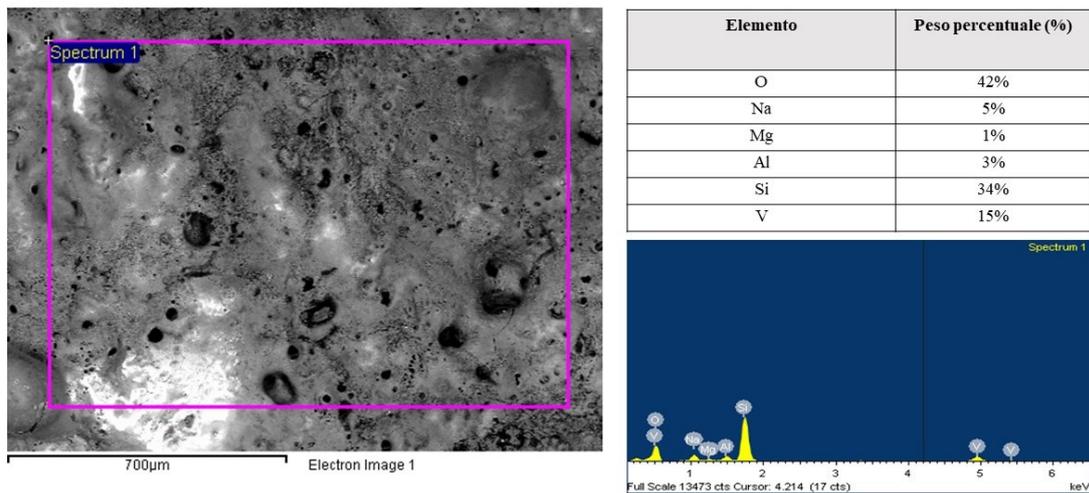


Figura 69: analisi EDS per la superficie del campione "15VPC" della lega di alluminio 7075

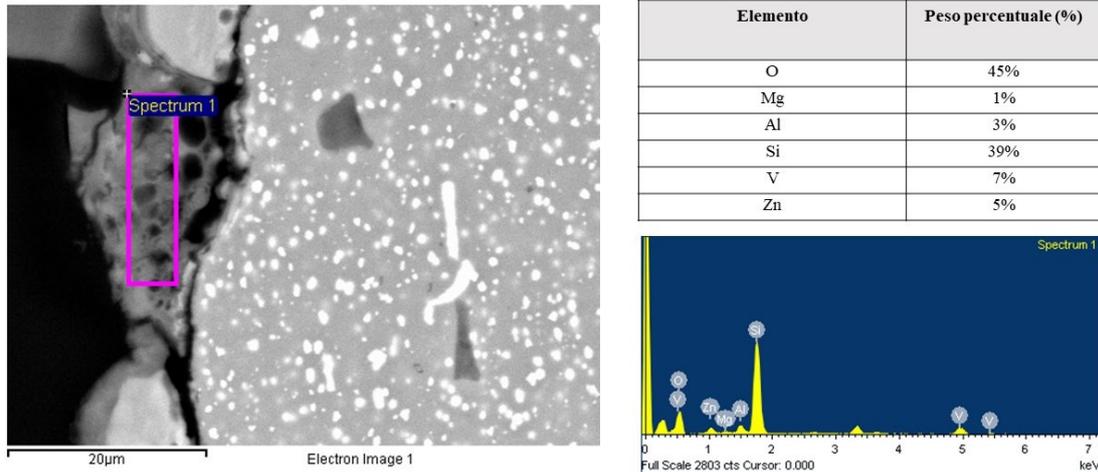


Figura 70: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "15VPC" della lega di alluminio 7075

L'ultimo caso considerato è quello in cui vengono usati entrambi gli additivi in modalità di corrente pulsata. Per il campione "7,5V2,5MoPC" si riporta in Figura 71 un'immagine della superficie ottenuta al SEM con un ingrandimento di 200X. Si può notare che il rivestimento presenta caratteristiche simili a quanto osservato in precedenza per i campioni trattati con il monovanadato di sodio. Di conseguenza si può notare che un ruolo primario è svolto dal monovanadato di sodio e dalla sua partecipazione nella costituzione del rivestimento.

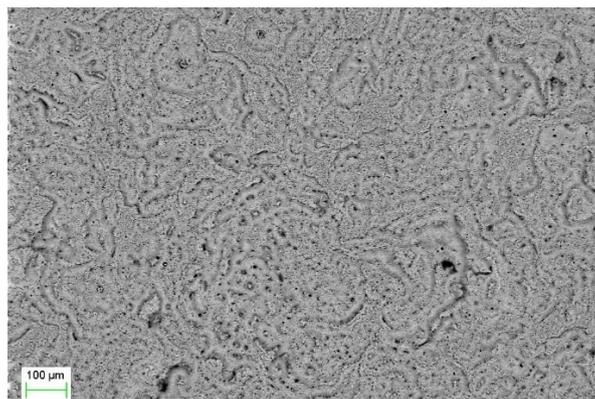


Figura 71: immagine della superficie ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 200X per il campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 7075

Si riporta in Figura 72 un'immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM per un ingrandimento di 1000X. Si può notare che lo spessore del rivestimento è in linea con quanto osservato in precedenza per i campioni precedenti trattati con monovanadato di sodio.

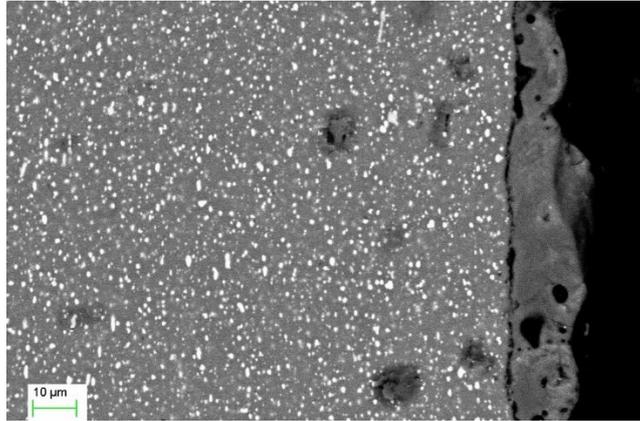


Figura 72: immagine della sezione trasversale ottenuta al SEM ad un ingrandimento di 2000X per il campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 7075

Si riporta, infine, l'analisi EDS per il campione in Figura 73 e in Figura 74, rispettivamente per la superficie e per la sezione trasversale. L'analisi in questo caso rileva la presenza di vanadio e una presenza molto ridotta del molibdeno. Tale fatto può essere legato al fatto che la quantità di eptamolibdato di ammonio è ridotta o al fatto che nel processo il vanadio partecipa in modo maggiore nella costituzione nella costruzione del rivestimento.

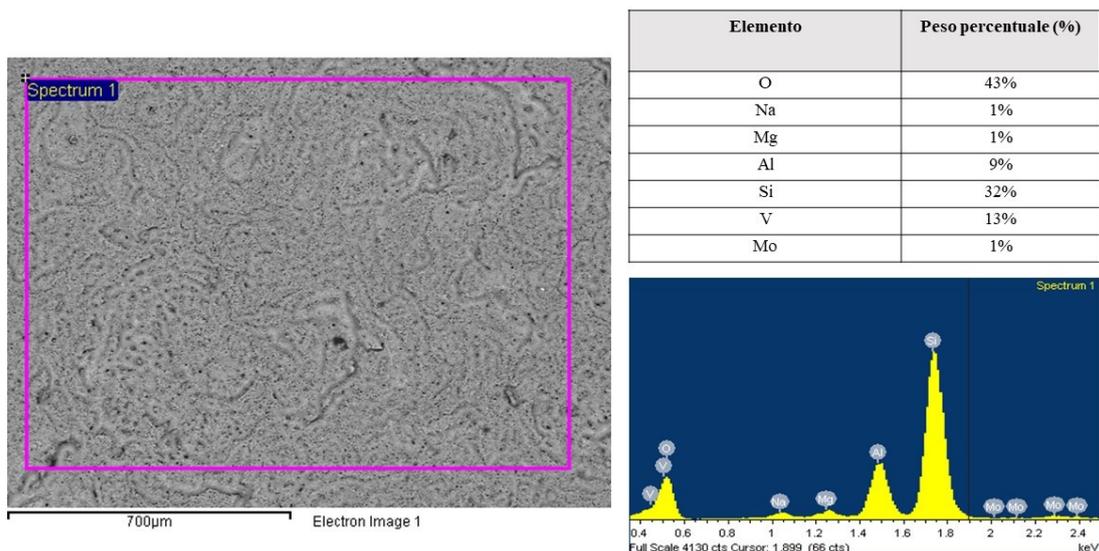


Figura 73: analisi EDS per la superficie del campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 7075

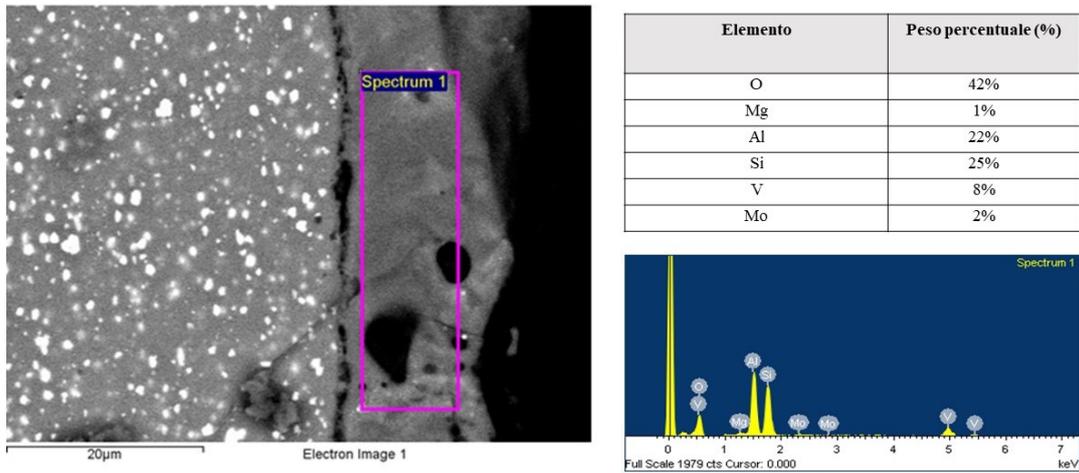


Figura 74: analisi EDS per la sezione trasversale del campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 7075

Per quanto riguarda la lega di alluminio 6061 i risultati sono simili a quanto osservato in precedenza per cui si andrà a riportare una versione più breve dell'analisi. Si può notare che cambiando la lega di alluminio il processo rimane valido e porta agli stessi risultati. Si riportano dalla Figura 75 alla Figura 92 le immagini della superficie e della sezione trasversale ottenute al SEM, ed in seguito i risultati dell'analisi EDS.

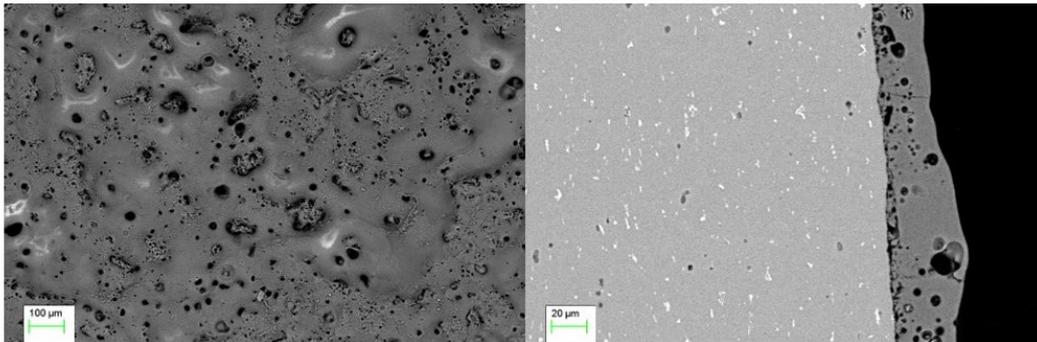
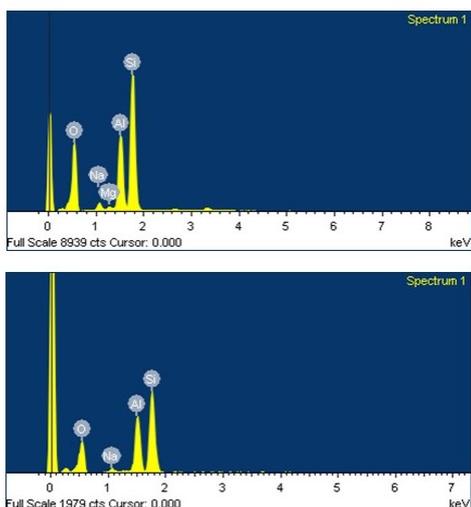


Figura 75: immagini ottenute al SEM per il campione "base" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	51%
Na	2%
Mg	1%
Al	14%
Si	32%

Elemento	Peso percentuale (%)
O	46%
Na	2%
Al	18%
Si	34%

Figura 76: analisi EDS per il campione "base" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

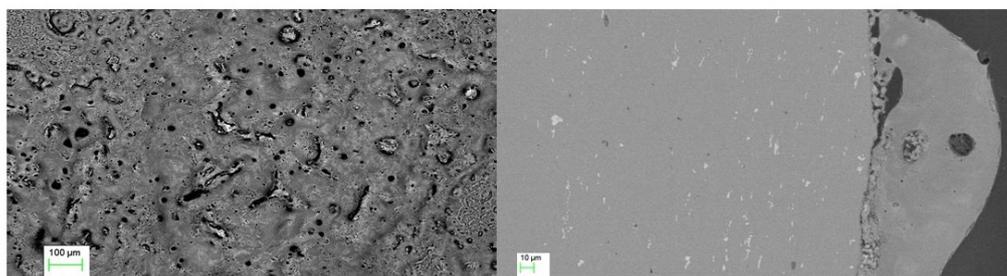
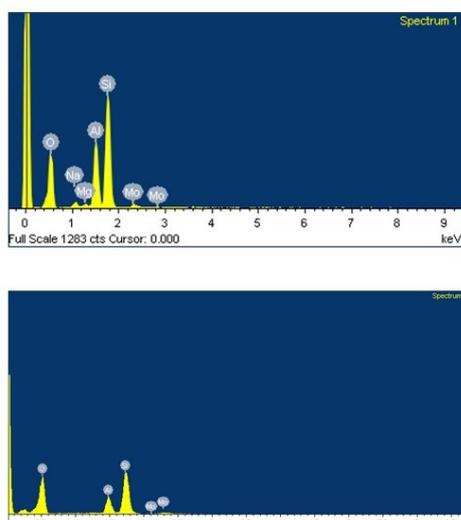


Figura 77: immagini ottenute al SEM per il campione "5MoDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	50%
Na	2%
Mg	1%
Al	14%
Si	30%
Mo	3%

Elemento	Peso percentuale (%)
O	50%
Al	11%
Si	35%
Mo	4%

Figura 78: analisi EDS per il campione "5MoDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

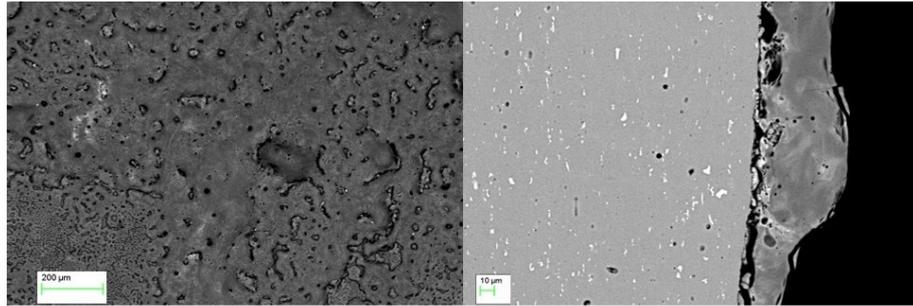
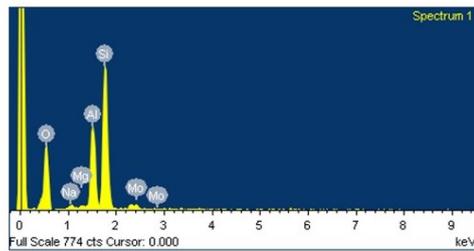
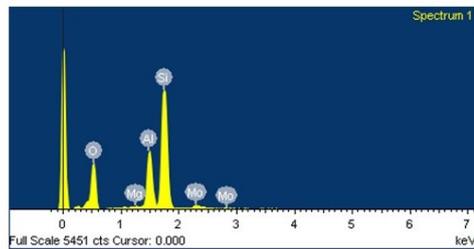


Figura 79: immagini ottenute al SEM per il campione "10MoDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	50%
Na	1%
Mg	1%
Al	15%
Si	31%
Mo	3%



Elemento	Peso percentuale (%)
O	50%
Mg	1%
Al	13%
Si	33%
Mo	3%

Figura 80: analisi EDS per il campione "10MoDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

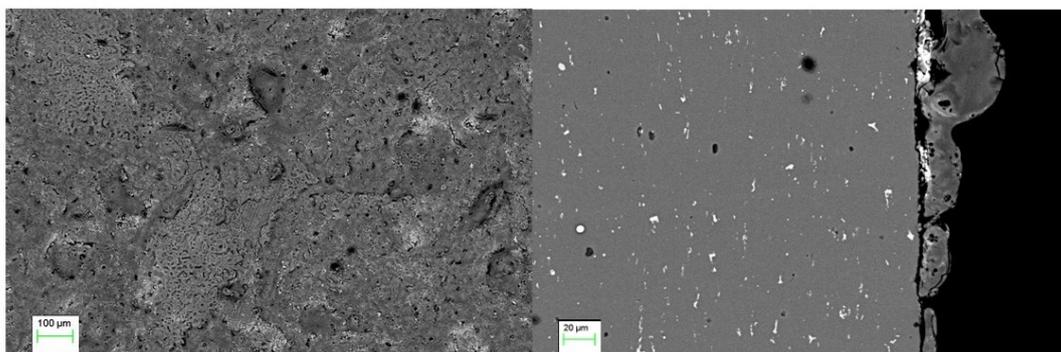
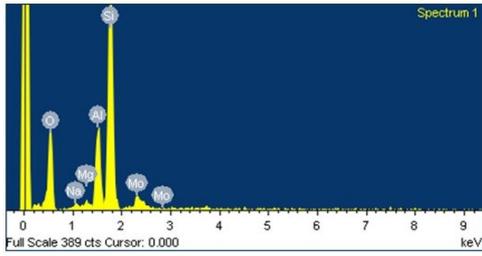
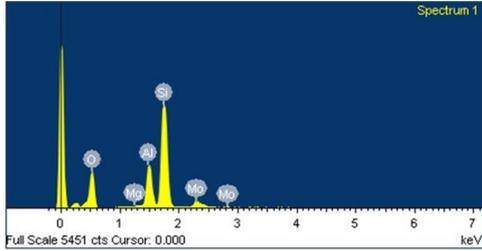


Figura 81: immagini ottenute al SEM per il campione "15MoDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	48%
Na	1%
Mg	1%
Al	10%
Si	34%
Mo	6%



Elemento	Peso percentuale (%)
O	47%
Mg	1%
Al	11%
Si	34%
Mo	7%

Figura 82: analisi EDS per il campione "15MoDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

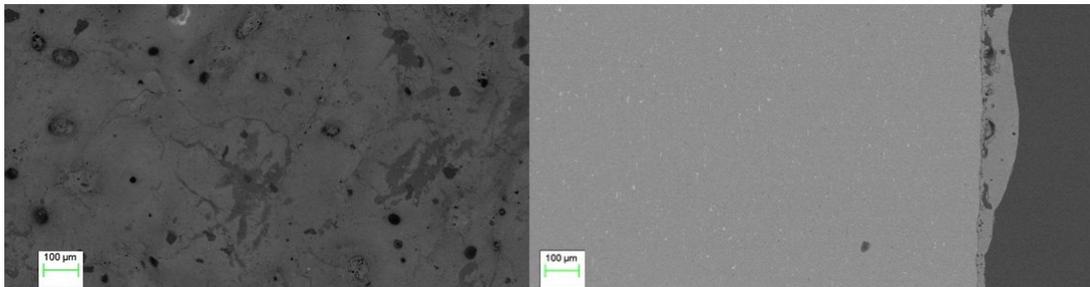
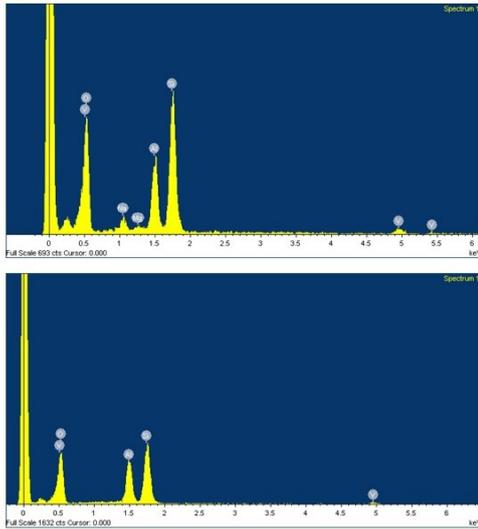


Figura 83: immagini ottenute al SEM per il campione "5VDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	43%
Na	3%
Mg	1%
Al	13%
Si	30%
V	10%

Elemento	Peso percentuale (%)
O	44%
Al	18%
Si	32%
V	6%

Figura 84: analisi EDS per il campione "5VDC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

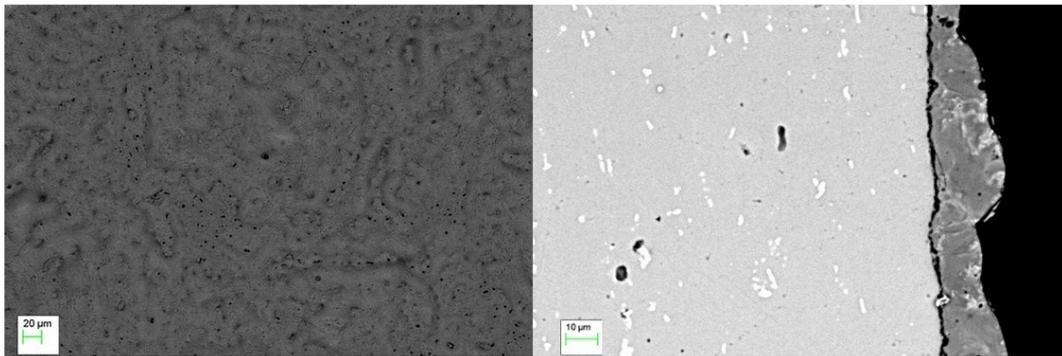
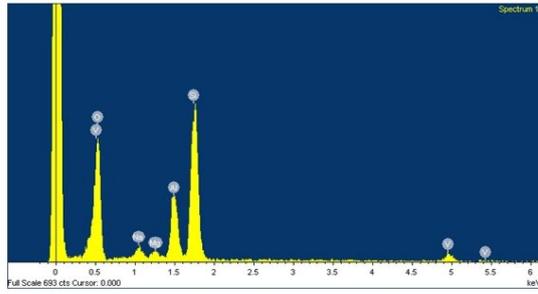
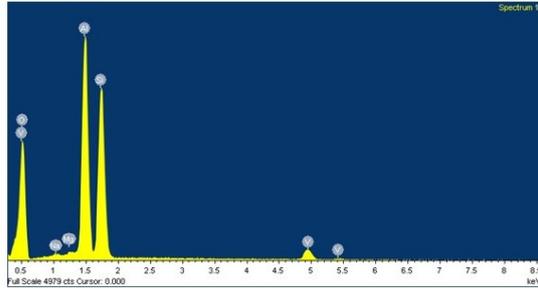


Figura 85: immagini ottenute al SEM per il campione "5VPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	44%
Na	2%
Mg	1%
Al	11%
Si	33%
V	11%



Elemento	Peso percentuale (%)
O	44%
Na	1%
Mg	1%
Al	24%
Si	25.5%
V	5%

Figura 86: analisi EDS per il campione "5VPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

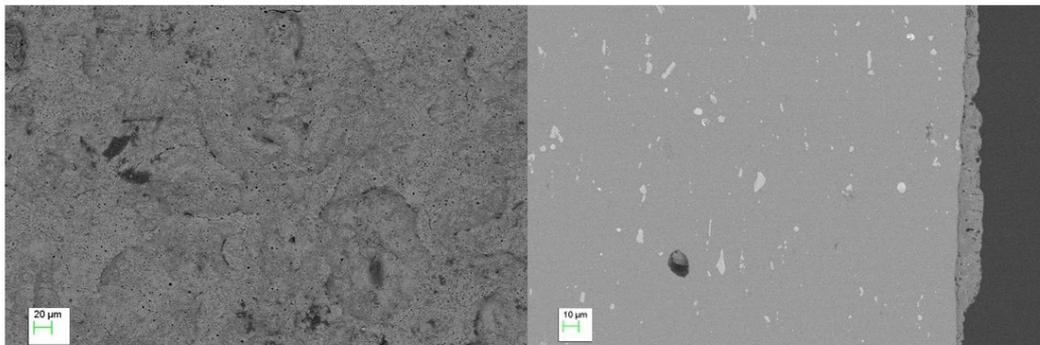
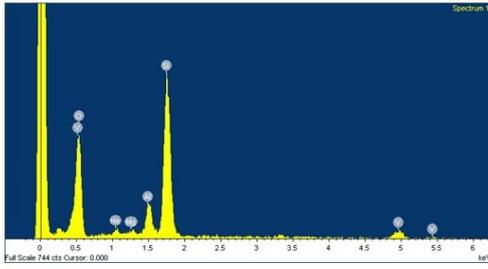
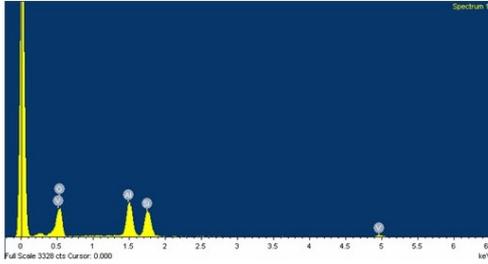


Figura 87: immagini ottenute al SEM per il campione "10VPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	42%
Na	1%
Mg	1%
Al	6%
Si	37%
V	13%



Elemento	Peso percentuale (%)
O	42%
Al	23%
Si	23%
V	12%

Figura 88: analisi EDS per il campione "10VPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

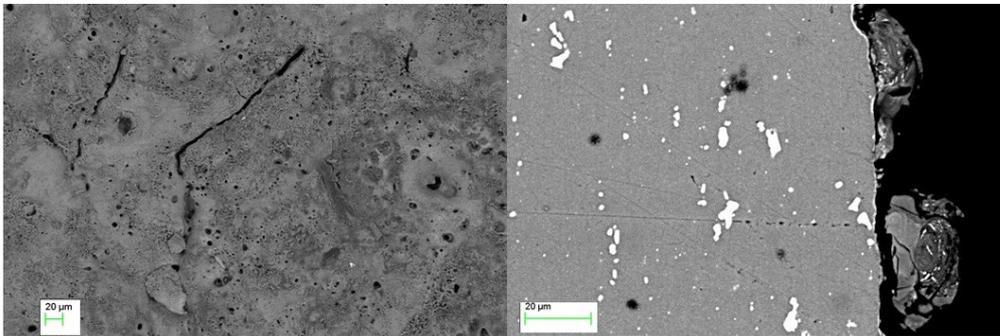
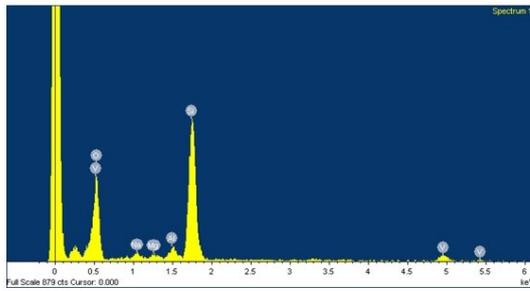
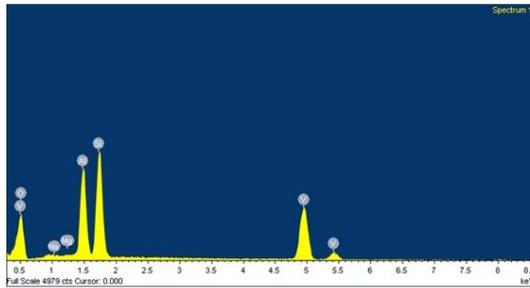


Figura 89: immagini ottenute al SEM per il campione "15VPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	43%
Na	1%
Mg	1%
Al	3%
Si	40%
V	13%



Elemento	Peso percentuale (%)
O	31%
Na	1%
Mg	1%
Al	13%
Si	19%
V	35%

Figura 90: analisi EDS per il campione "15VPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

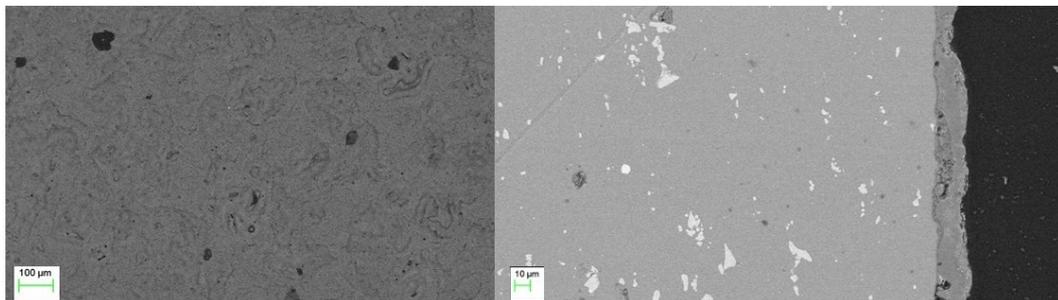
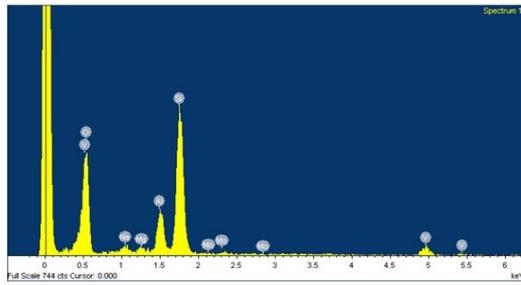
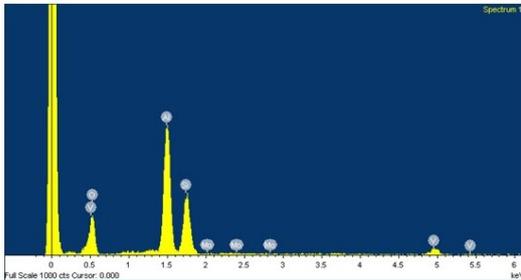


Figura 91: immagini ottenute al SEM per il campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta a sinistra l'immagine della superficie e a destra l'immagine della sezione trasversale



Elemento	Peso percentuale (%)
O	42%
Na	1%
Mg	1%
Al	8%
Si	32%
V	14%



Elemento	Peso percentuale (%)
O	38%
Al	33%
Si	21%
V	7%
Mo	1%

Figura 92: analisi EDS per il campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 6061. Si riporta nella parte superiore l'analisi per la superficie e nella parte inferiore l'analisi per la sezione trasversale

3.2 Caratterizzazione tramite analisi XRD

L'analisi tramite cristallografia ai raggi X (XRD, X-ray diffraction) permette di individuare come i vari elementi si combinano al fine di realizzare il rivestimento. A partire da quanto introdotto nella soluzione si possono identificare gli elementi che ci si aspetta di trovare, e in seguito, tramite apposito software (HighScore Plus) si possono individuare a cosa corrispondono i vari picchi dei pattern di diffrazione. La maggior parte dei composti individuabili sono già stati indicati in lavori precedenti condotti in laboratorio e riportati in Pezzato et al. [11]. Il colore nero ottenuto tramite l'aggiunta degli additivi è collegabile alla presenza di ossidi di molibdeno e ossidi di vanadio, che partecipando alla realizzazione del rivestimento risultano presentare una colorazione scura, come riportato in letteratura. [16] [23] [27]. Quanto appena discusso è visualizzabile nei seguenti pattern di diffrazione che sono riportati da Figura 93 a Figura 110. Si noti che i risultati in termini di composti individuabili sono comparabili tra le due diverse leghe.

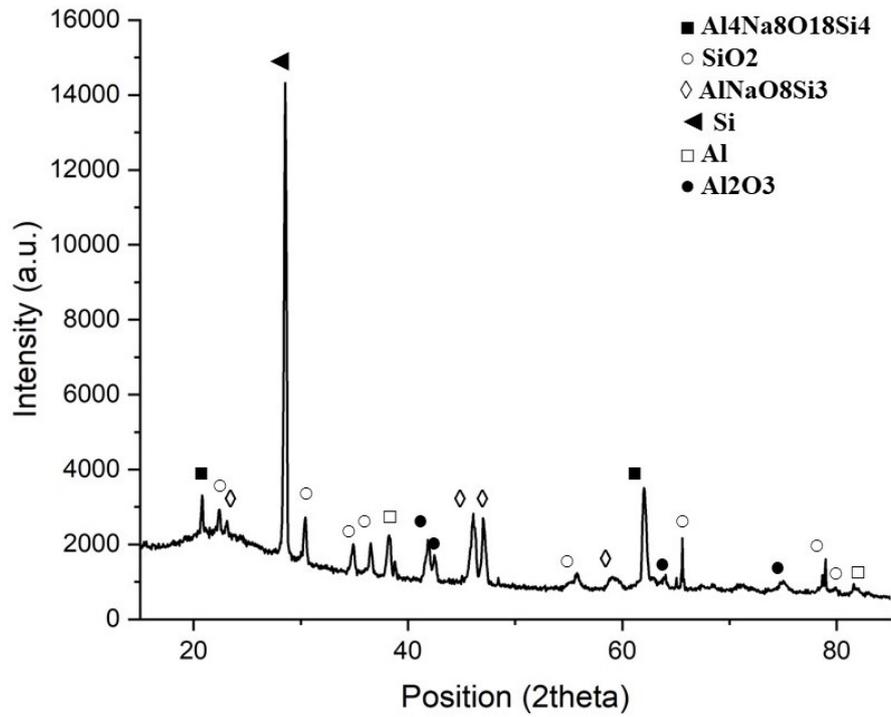


Figura 93: pattern di diffrazione per il campione "base" della lega di alluminio 7075

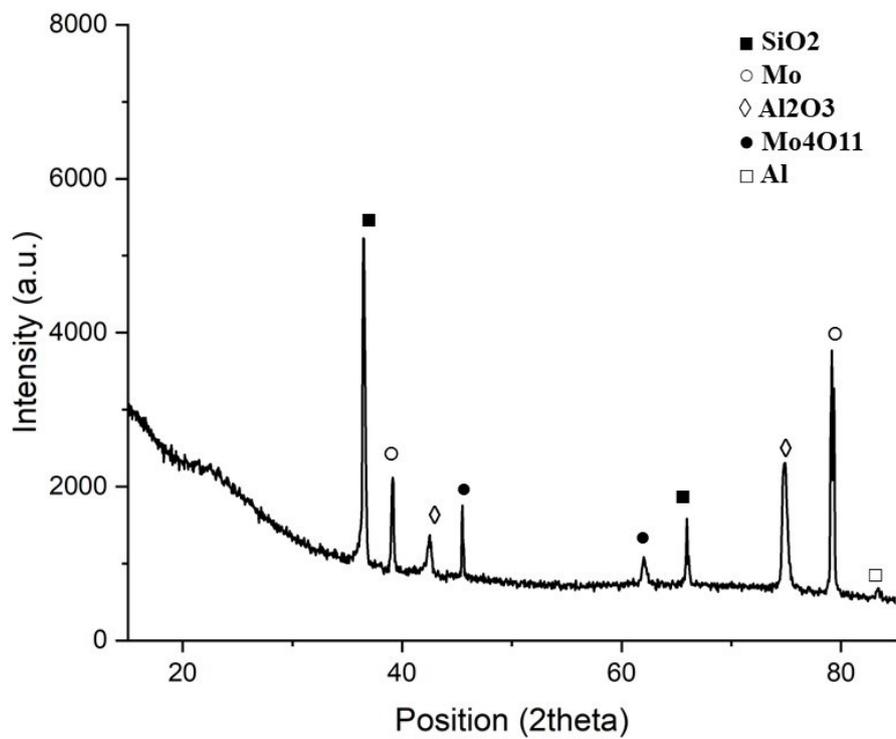


Figura 94: pattern di diffrazione per il campione "5MoDC" della lega di alluminio 7075

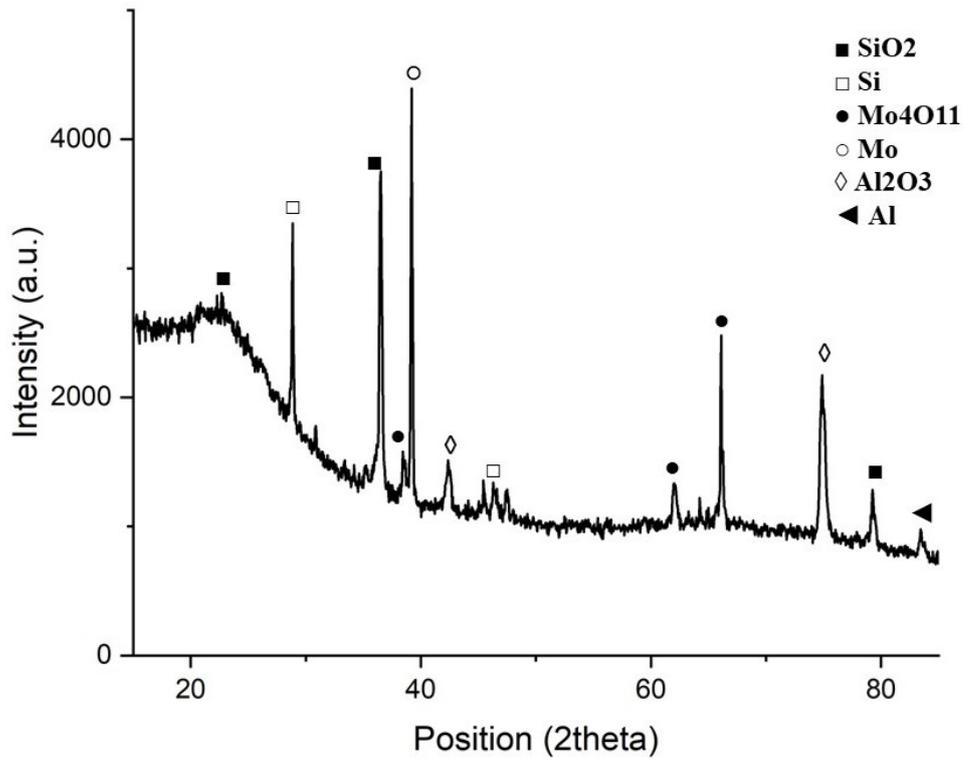


Figura 95: pattern di diffrazione per il campione "10MoDC" della lega di alluminio 7075

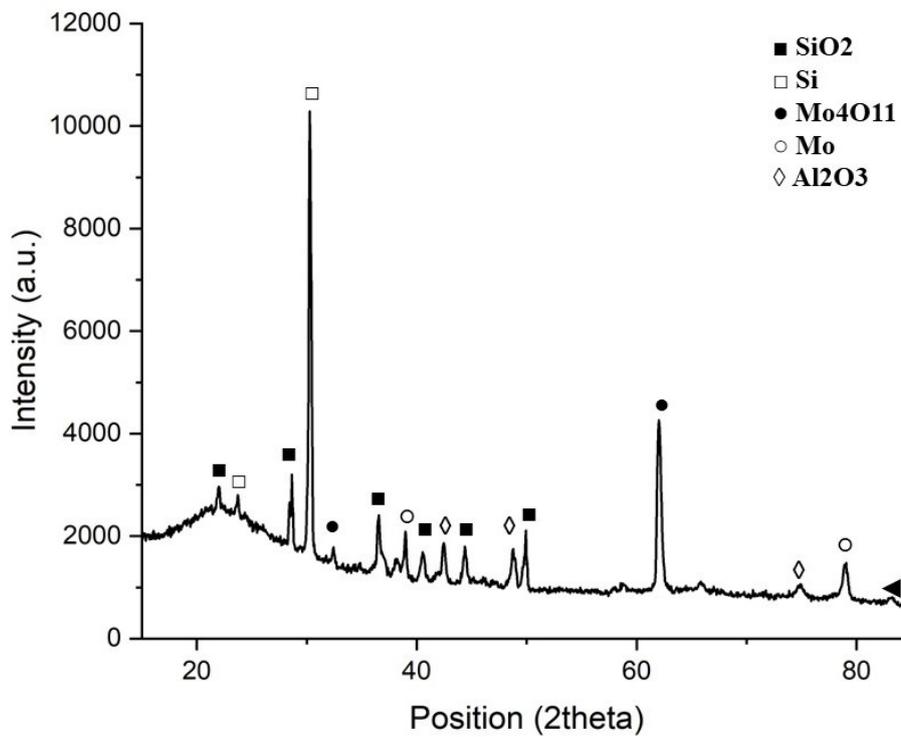


Figura 96: pattern di diffrazione per il campione "15MoDC" della lega di alluminio 7075

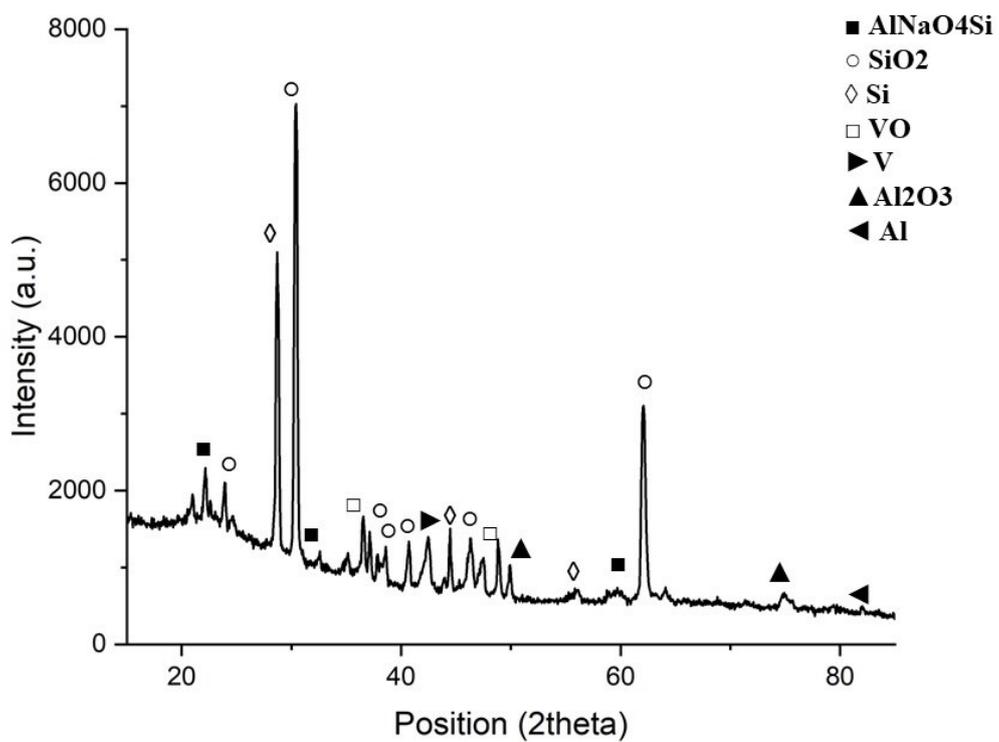


Figura 97: pattern di diffrazione per il campione "5VDC" della lega di alluminio 7075

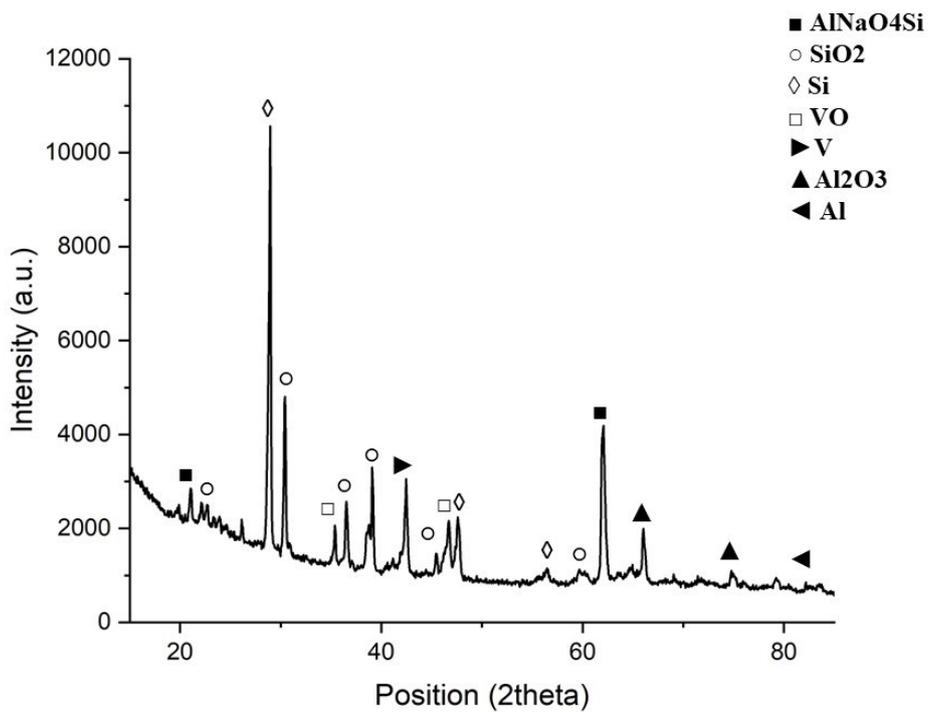


Figura 98: pattern di diffrazione per il campione "5VPC" della lega di alluminio 7075

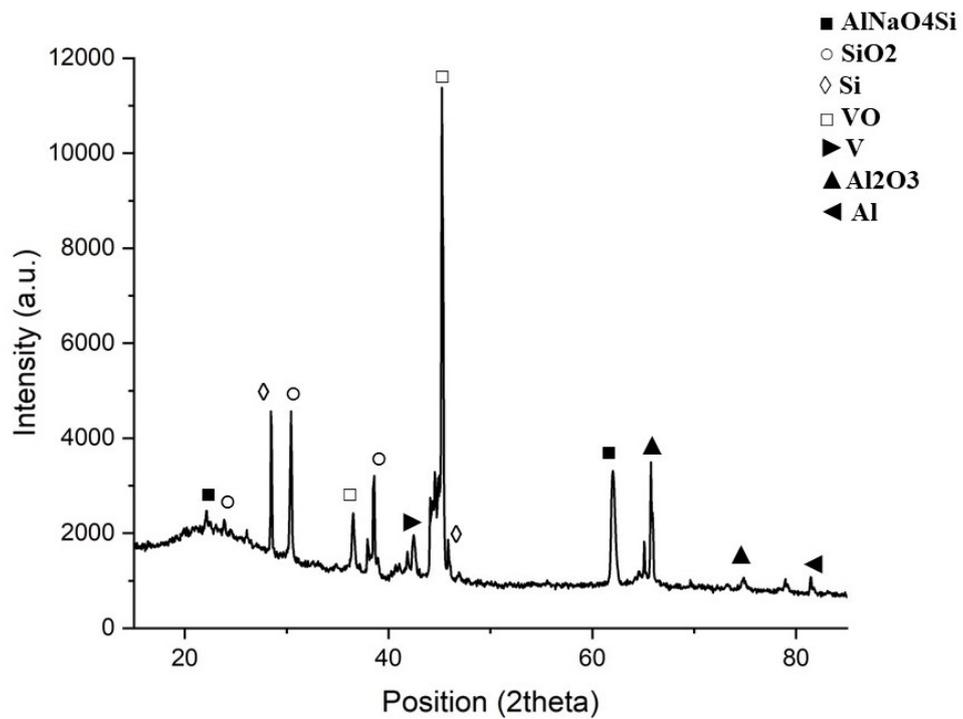


Figura 99: pattern di diffrazione per il campione "10VPC" della lega di alluminio 7075

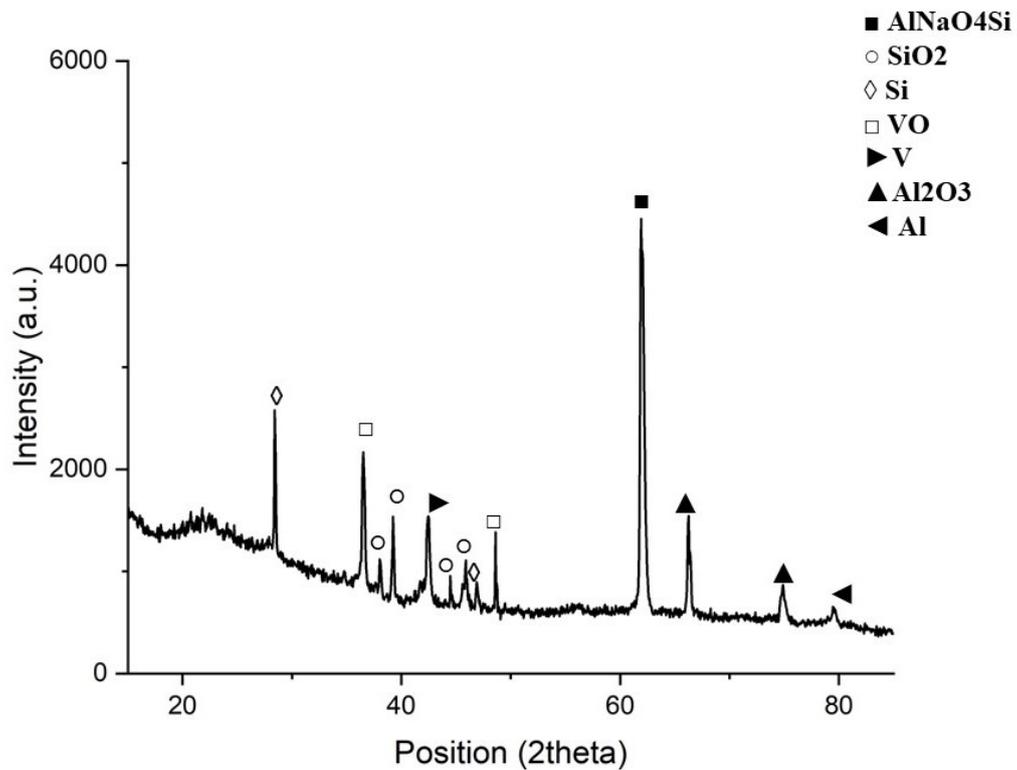


Figura 100: pattern di diffrazione per il campione "15VPC" della lega di alluminio 7075

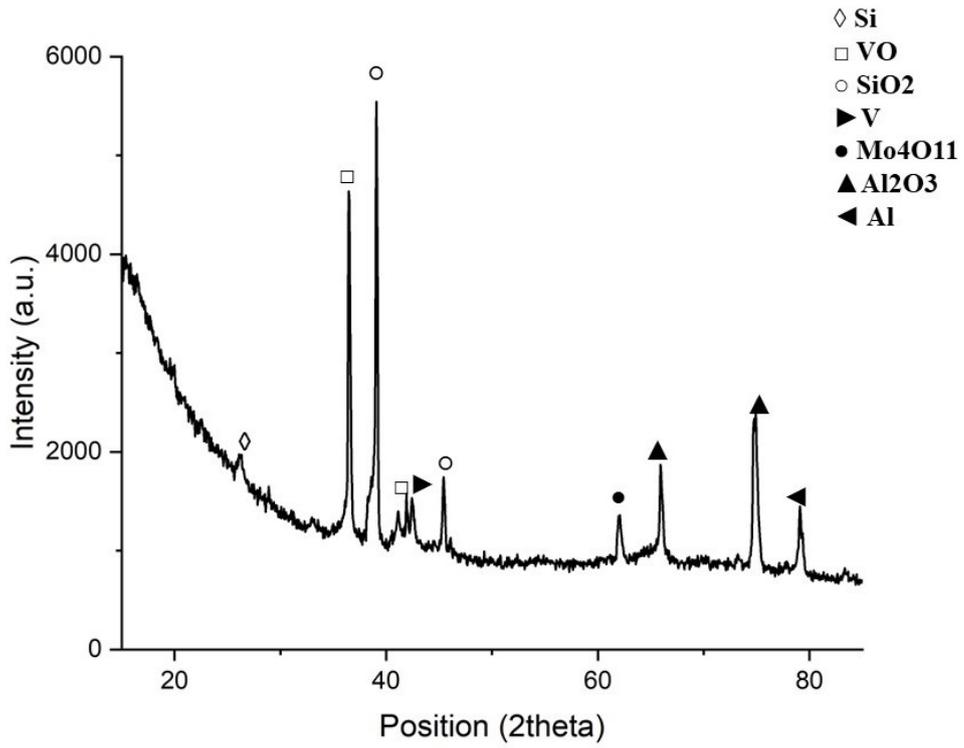


Figura 101: pattern di diffrazione per il campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 7075

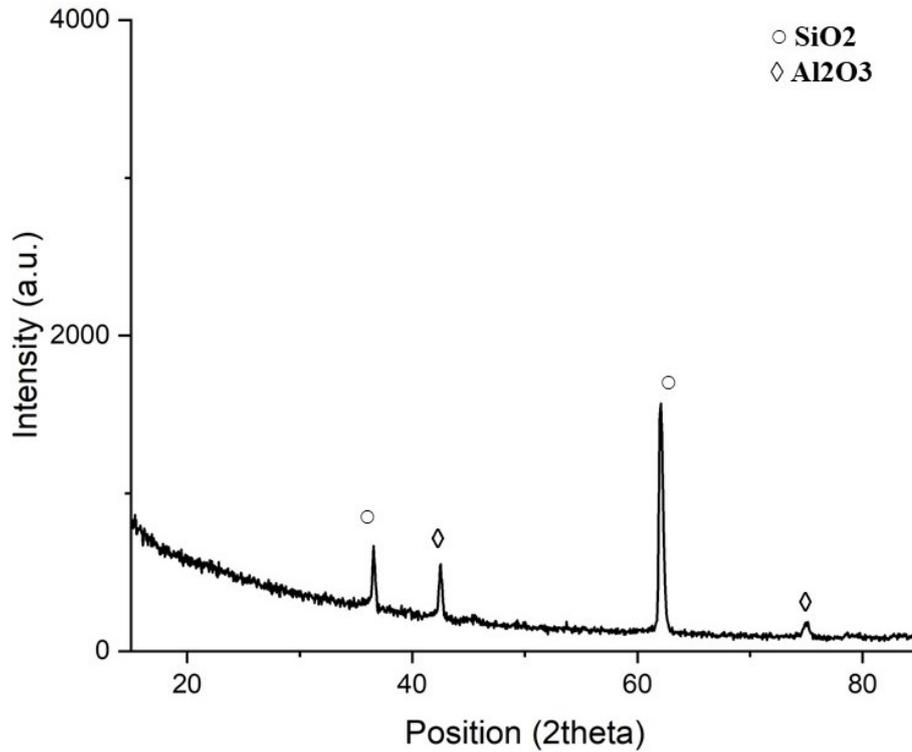


Figura 102: pattern di diffrazione per il campione "base" della lega di alluminio 6061

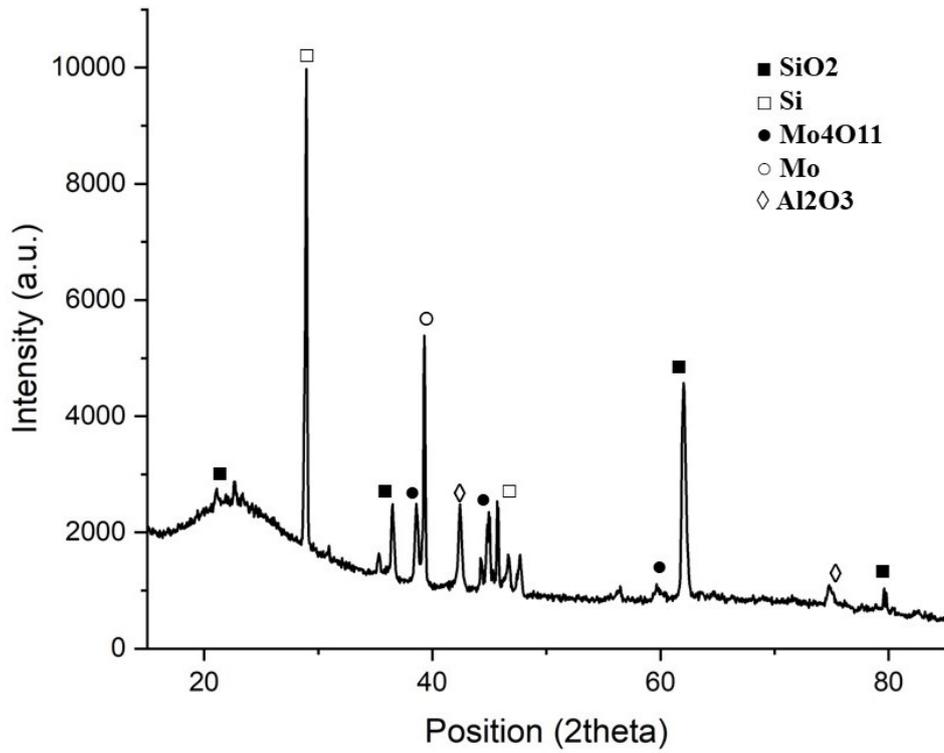


Figura 103: pattern di diffrazione per il campione "5MoDC" della lega di alluminio 6061

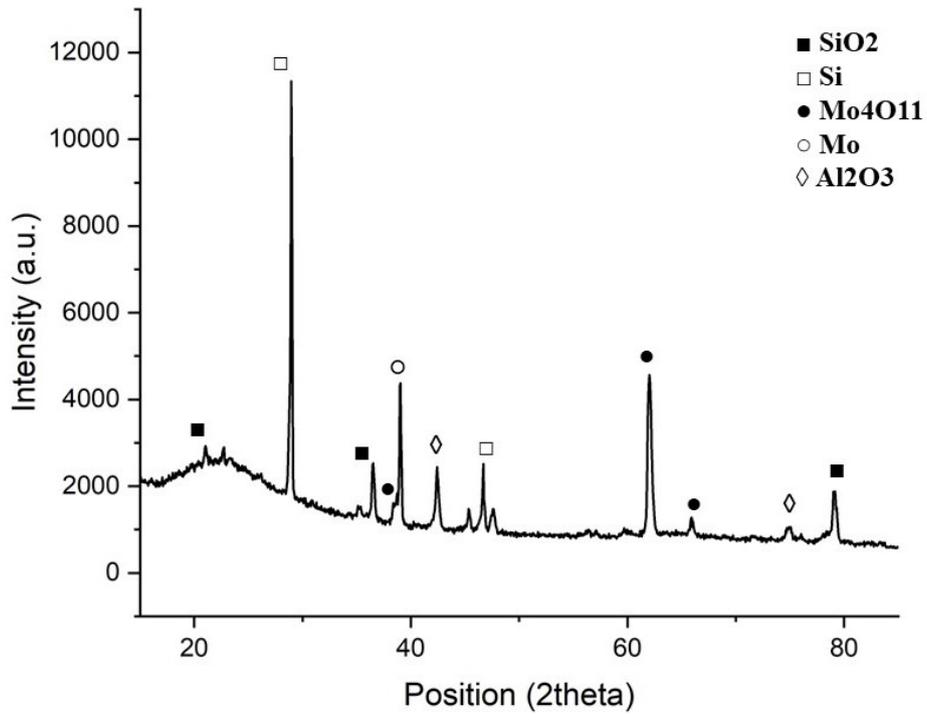


Figura 104: pattern di diffrazione per il campione "10MoDC" della lega di alluminio 6061

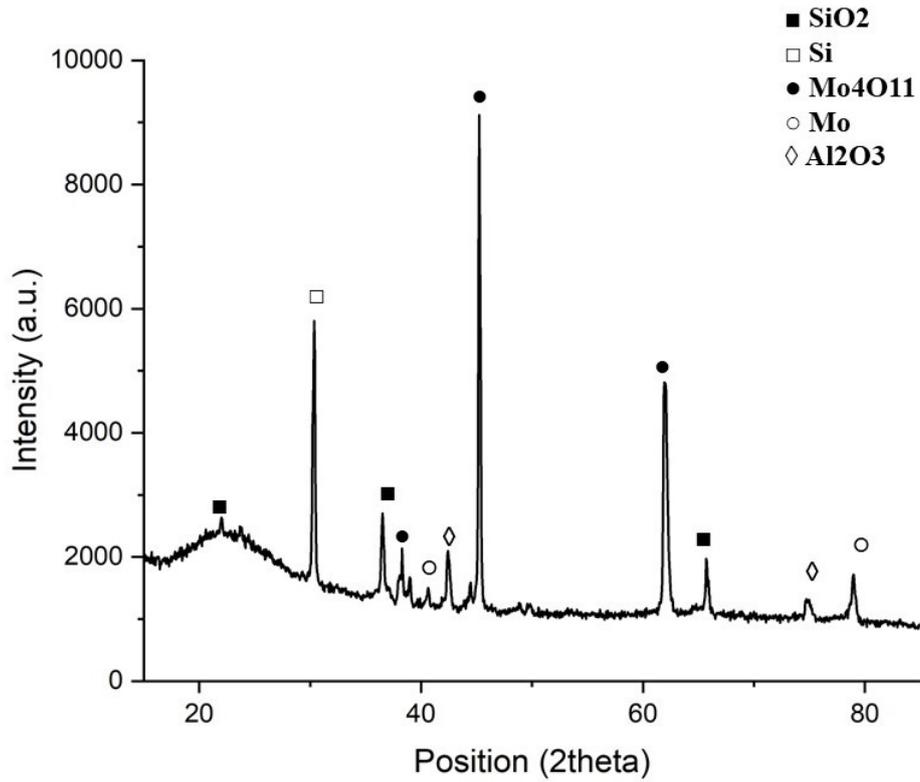


Figura 105: pattern di diffrazione per il campione "15MoDC" della lega di alluminio 6061

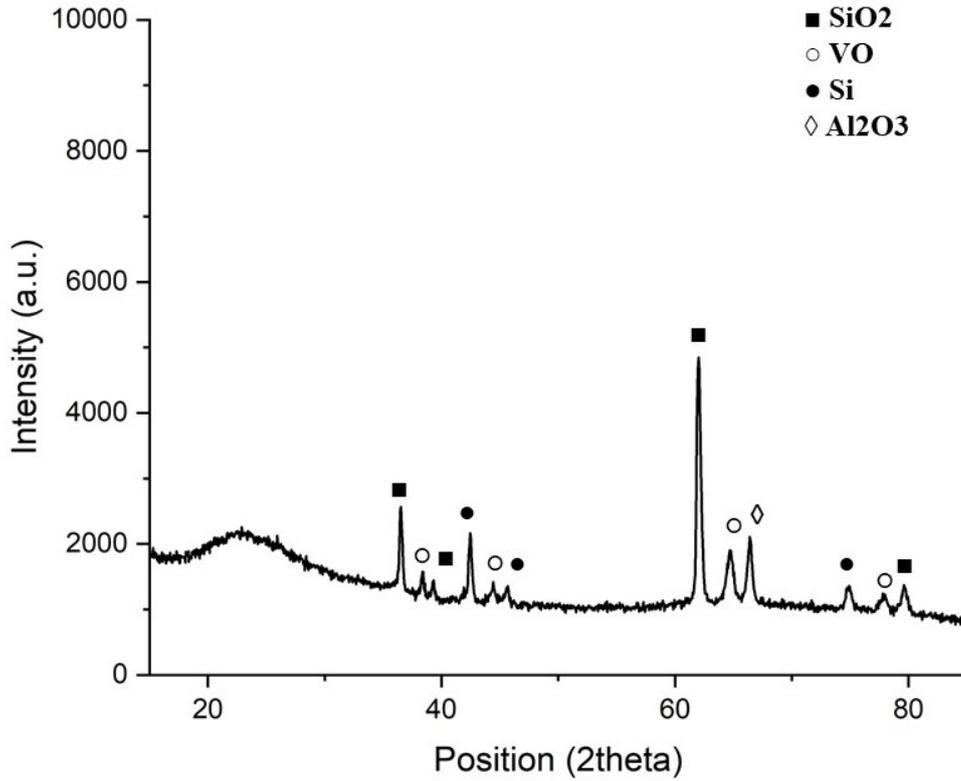


Figura 106: pattern di diffrazione per il campione "5VDC" della lega di alluminio 6061

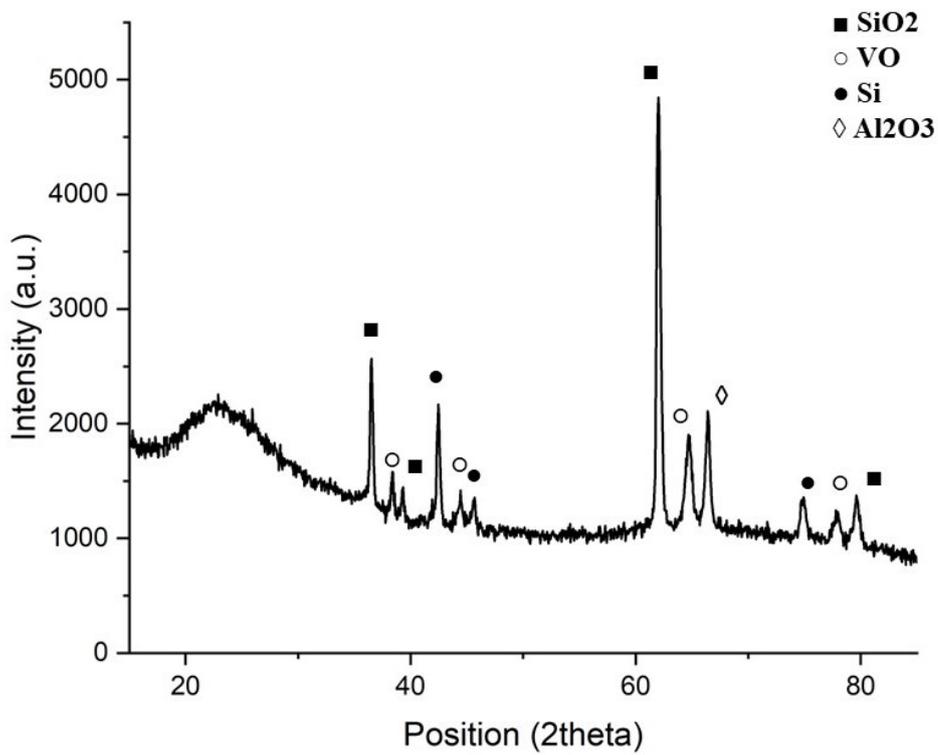


Figura 107: pattern di diffrazione per il campione "5VPC" della lega di alluminio 6061

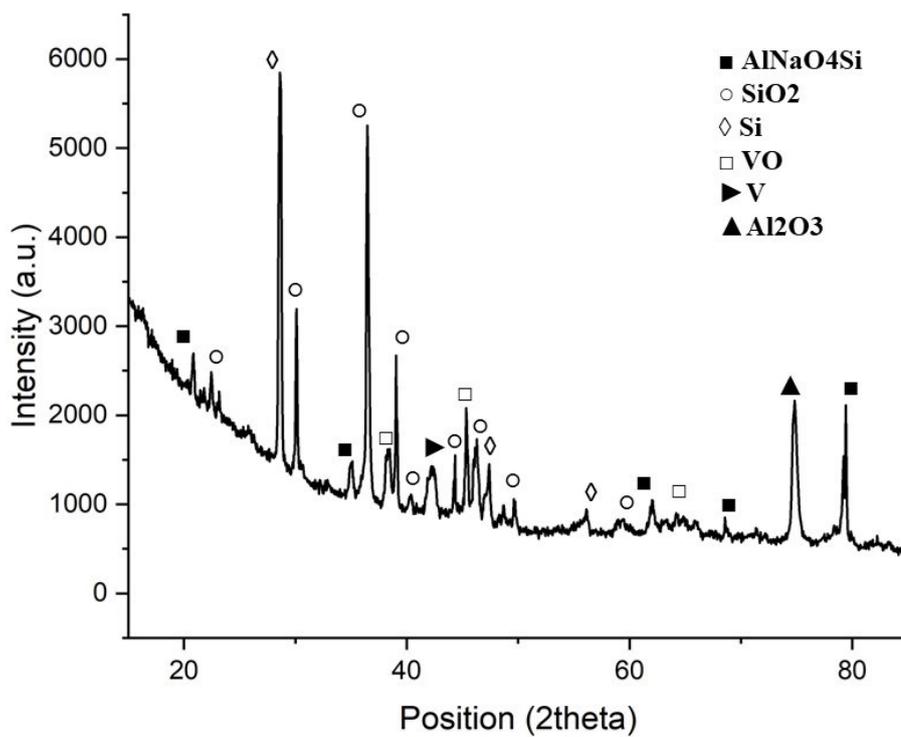


Figura 108: pattern di diffrazione per il campione "10VPC" della lega di alluminio 6061

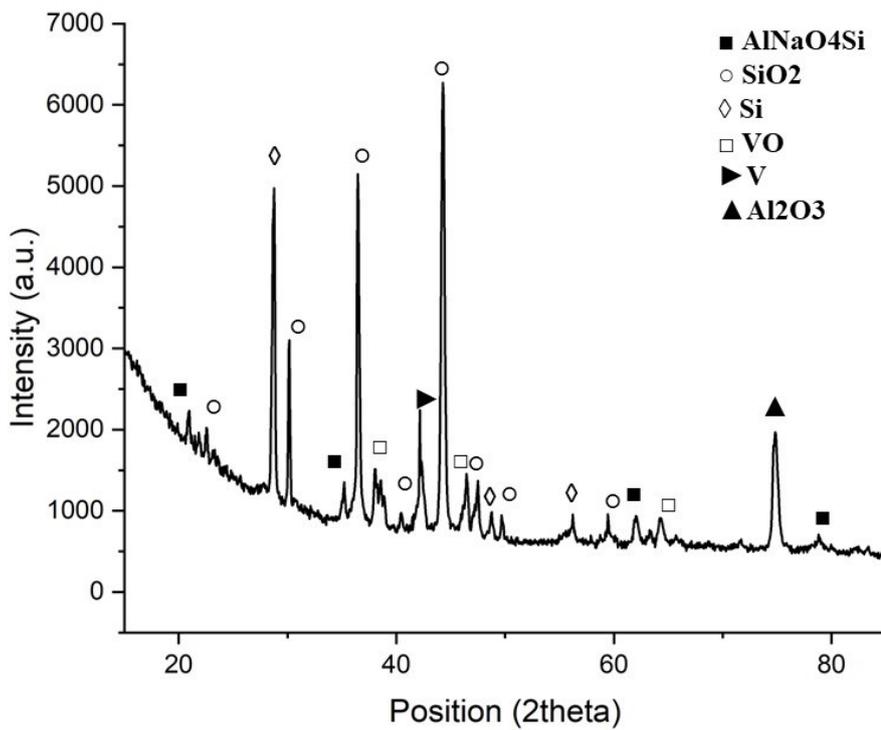


Figura 109: pattern di diffrazione per il campione "15VPC" della lega di alluminio 6061

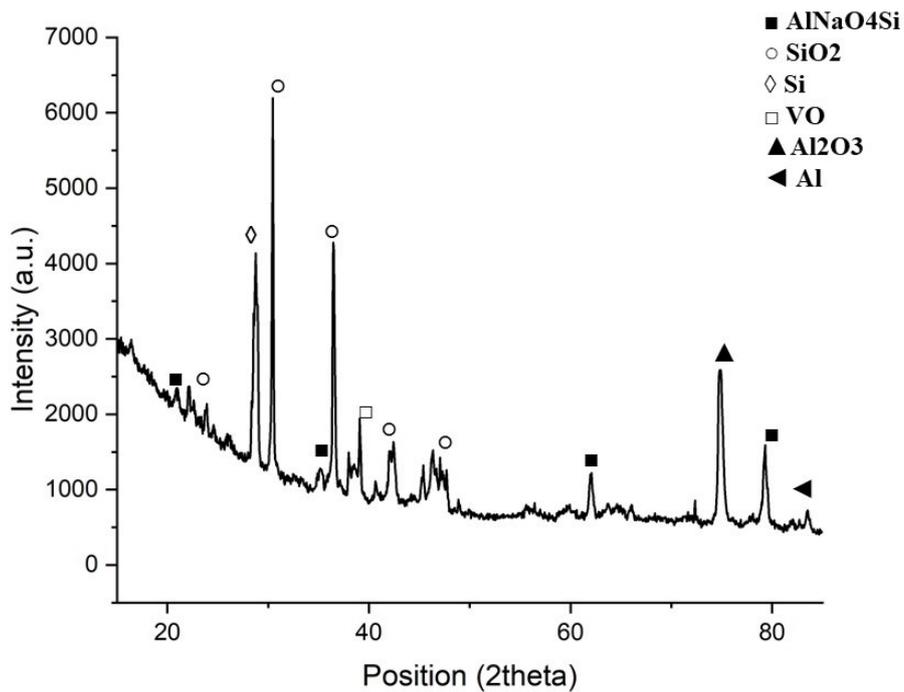


Figura 110: pattern di diffrazione per il campione "7,5V2,5MoPC" della lega di alluminio 6061

Capitolo 4

Prove di laboratorio condotte sui campioni

4.1 Prove di assorbimento ed emissione (spettrofotometro)

Per valutare il coefficiente di assorbimento ed emissione per i rivestimenti ottenuti è stato utilizzato uno spettrofotometro, in modo tale da poter caratterizzare oggettivamente il colore nero ottenuto. Tra le sue varie funzioni, lo spettrofotometro permette di determinare il coefficiente di riflessione. Assumendo un coefficiente di trasparenza nullo, essendo che si sta considerando un metallo, tramite i calcoli indicati in precedenza nel Capitolo 2, si può stimare il coefficiente di assorbimento. Si ricordi, infatti, che vale:

$$\alpha + r + t = 1$$

Nella formula precedente: α = coefficiente di assorbimento (il quale è uguale all'emissività nelle ipotesi delle leggi di Kirchoff), r = coefficiente di riflessione, t = coefficiente di trasparenza.

Per i campioni ottenuti usando come additivo l'eptamolibdato di ammonio si fa riferimento a quanto sostenuto Arunnellaiappan et al. [16]. In particolare, si riporta in Figura 111 il grafico del coefficiente di riflessione (Reflectance, %) in funzione della lunghezza d'onda, che viene considerata tra 200 nm e 1400 nm (quindi tra il visibile e l'infrarosso come indicato nel grafico). Il caso di interesse è la curva con indicazione "BM" che riporta il caso in cui è stato utilizzato come additivo l'eptamolibdato di ammonio. Si può notare che i valori sono inferiori al 10% per il coefficiente di assorbimento (VIS) ed inferiori al 20% per l'emissività (IR). Vengono riportati anche i valori medi per i coefficienti ottenuti nei corrispondenti intervalli di lunghezza d'onda e si ha un valore del coefficiente di assorbimento (VIS) pari a 73% e un valore dell'emissività (IR) pari a 84%. Si riporta, in letteratura, che il colore nero è legato allo spessore del rivestimento, alle caratteristiche superficiali e alla composizione chimica del rivestimento, ossia all'additivo aggiunto. [16]

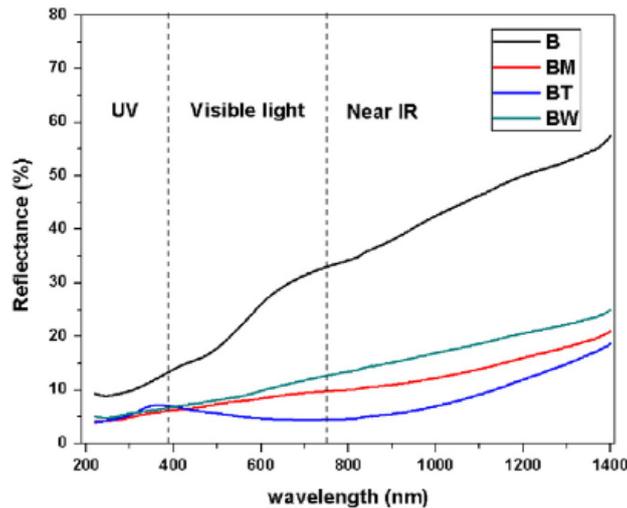


Figura 111: grafico del coefficiente di riflessione in funzione della lunghezza d'onda in cui è indicato come "BM" il campione dove è stato utilizzato come additivo l'eptamolibdato di ammonio [16]

Nel caso dell'uso di additivi basati su composti chimici che contengono vanadio, sono presenti una maggiore quantità di studi che riguardano la realizzazione di rivestimenti neri per leghe di alluminio. Si può notare che in Pillai et al. [23] si riportano dei campioni in cui è stato usato come additivo 10 g/L di solfato di vanadile (VO_4^{2-}). In questo caso si può osservare che si ha un coefficiente di assorbimento (VIS) pari a 92% ed un'emissività (IR) pari a 88%. L'uso del vanadato di ammonio NH_4VO_3 è presente in quanto riportato da Anikin et al. [24], per il quale viene indicato un coefficiente di assorbimento (VIS) pari a 95% e un'emissività (IR) pari a 88% nel range di lunghezze d'onda tra 200 nm e 2500 nm.

In questo lavoro di tesi, lo spettrofotometro utilizzato per le misure è lo *Jasco V-770 Spectrophotometer* per il quale è stato impostato un range di valutazione della lunghezza d'onda da 300 nm a 2000 nm. Sono stati, inoltre, messi come parametri: un intervallo di acquisizione dei dati pari a 2 nm e la modalità di scansione è stata imposta in continua con una velocità della scansione pari a 400 nm/min. In particolare, in base a quanto definito nel Capitolo 2, si va a definire l'emissività (IR) per il range di lunghezze d'onda tra 750 nm e 2000 nm e si va a definire il coefficiente di assorbimento (VIS) per il range di lunghezze d'onda tra 300 nm e 750 nm. Lo strumento utilizzato viene riportato in Figura 112.

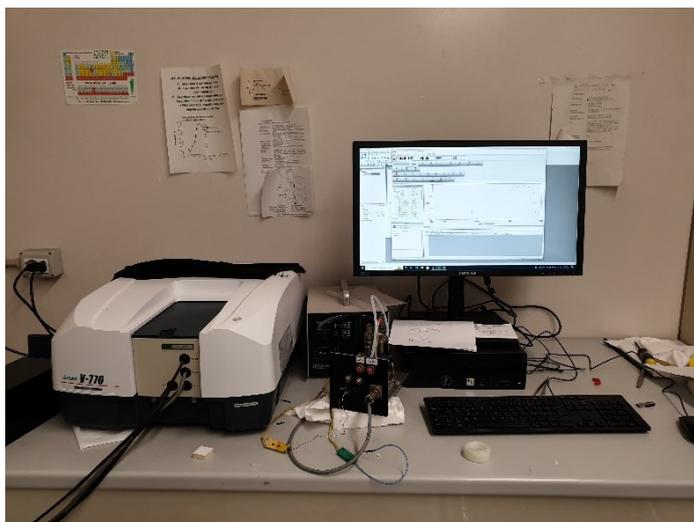


Figura 112: spettrofotometro Jasco V-770 Spectrophotometer usato per le misurazioni

L'analisi è stata eseguita per entrambe le leghe e per tutti gli additivi e concentrazioni definite in precedenza.

Si parte con l'analisi dei coefficienti di assorbimento ed emissione per la lega di alluminio 7075. In Figura 113 è riportato un istogramma di confronto per tutti i campioni nel quale viene riportato il valore medio per i coefficienti nei rispettivi range di lunghezza d'onda. Per tutte le colonne dell'istogramma, viene riportata la barra di errore che è pari a 2,05% per il coefficiente di assorbimento (VIS) ed è pari a 3,62% per l'emissività (IR).

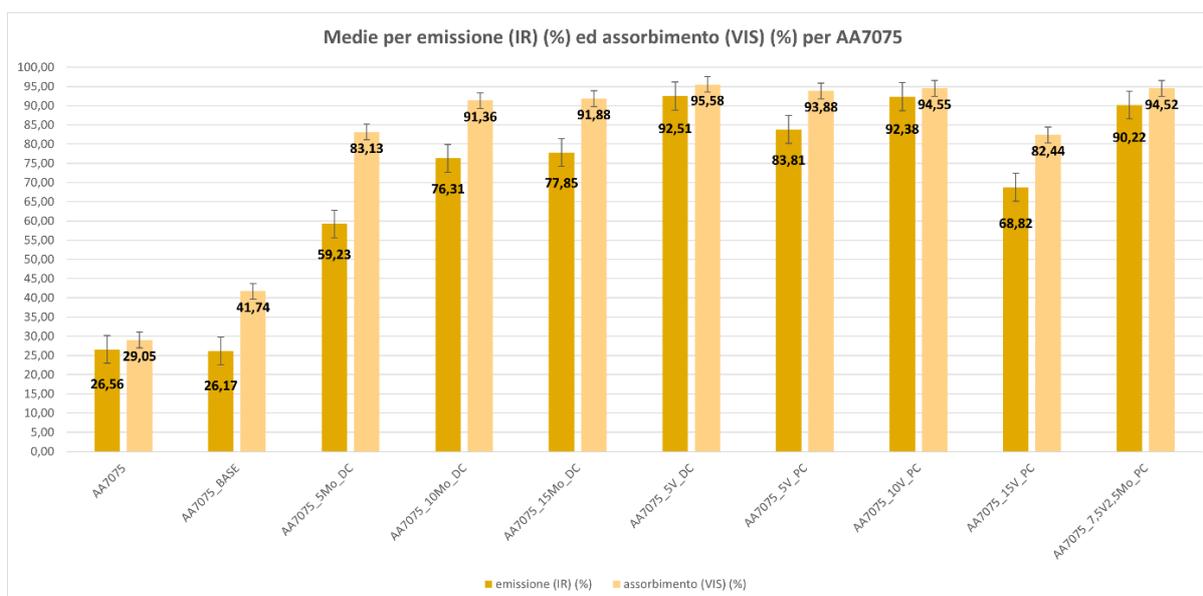


Figura 113: istogramma di confronto per i coefficienti di assorbimento (VIS) ed emissione (IR) tra tutti i campioni di lega AA7075

Si può osservare che l'istogramma permette di confermare quanto è possibile valutare dal confronto visivo. Si può osservare che la lega di alluminio presenta, come da aspettative, una bassa emissione ed un basso assorbimento (entrambi inferiori al 30%), dato che l'alluminio tende ad avere proprietà riflessive, in particolare, se il campione viene lucidato a specchio. Il campione "base" che presenta un rivestimento con un colore visivamente tra il bianco ed il grigio presenta anche esso delle basse caratteristiche in termini di assorbimento ed emissione (inferiori al 45%). I risultati cambiano nel caso in cui si vada a considerare l'aggiunta degli additivi.

I campioni per i quali si utilizza l'eptamolibdato di ammonio presentano, infatti, dei coefficienti numericamente più elevati. In particolare, si può osservare che aumentando la quantità di eptamolibdato d'ammonio presente nella soluzione (da 5 g/L a 15 g/L, passando quindi da "5MoDC" a "15MoDC") i coefficienti tendono ad aumentare. Questo è un indice del fatto che l'eptamolibdato d'ammonio è responsabile della colorazione più scura dei campioni e aumentando la sua quantità il colore tende a diventare più scuro, arrivando fino al caso migliore rappresentato dal campione "15MoDC". In questo caso si ha un valore del coefficiente di assorbimento (VIS) pari a $91,88 \pm 2,05\%$ e un valore dell'emissività (IR) pari a $77,85 \pm 3,62\%$.

I risultati migliori ed in linea con quanto voluto e sostenuto nel Capitolo 2 (valori possibilmente superiori al 90% per entrambi i coefficienti) si ottengono con l'aggiunta come additivo del monovanadato di sodio. In questo caso si può osservare che il campione che permette di avere risultati migliori è il "5VDC" (ossia PEO in corrente continua con 5 g/L di monovanadato di sodio aggiunto nella soluzione). In questo caso il coefficiente di assorbimento (VIS) è pari a $95,58 \pm 2,05\%$ e l'emissività (IR) è pari a $92,51 \pm 3,62\%$. I valori elevati sono attribuibili, non solo all'uso del monovanadato di sodio, ma anche al fatto che il rivestimento risulta essere molto rugoso rispetto agli altri campioni. Si riporta in Figura 114 un dettaglio dell'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per il campione "5VDC" della lega di alluminio 7075. Si osservi che è possibile notare la presenza della rugosità. Il rivestimento presenterà l'alternarsi di picchi e valli nella superficie, che tenderanno ad intrappolare una parte della luce utilizzata per le misure, rendendo, di conseguenza, minore il coefficiente di riflessione e aumentando il coefficiente di assorbimento e l'emissività.

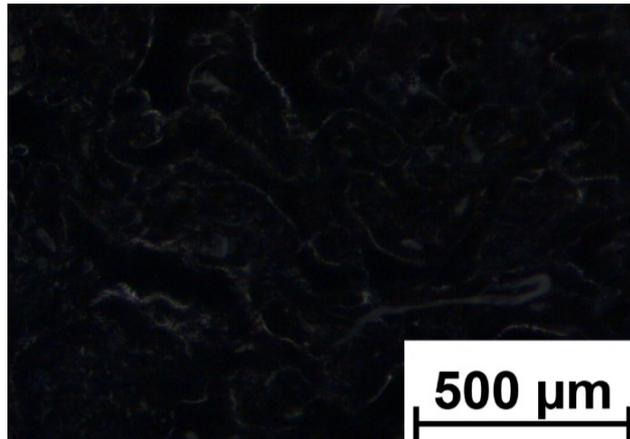


Figura 114: dettaglio per l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio ad un ingrandimento di 2X per il campione "5VDC" della lega di alluminio 7075

I rivestimenti di maggiore interesse, data l'uniformità delle superficie, sono quelli in cui si usa la corrente pulsata. In questo caso si ha, infatti, una superficie più omogenea e quindi più adatta a delle applicazioni reali. Si può osservare che il più alto valore per i coefficienti si ottiene per il campione "10VPC" (ossia PEO in corrente pulsata con l'aggiunta di 10 g/L di monovanadato di sodio). In questo caso, i coefficienti sono: per l'emissività (IR) pari a $92,38 \pm 3,62\%$ e per il coefficiente di assorbimento (VIS) pari a $94,55 \pm 2,05\%$. Si può notare che 10 g/L di monovanadato di sodio risulta essere la quantità ottimizzata di additivo perché nel caso in cui si inserisca una minore quantità di additivo (5 g/L) si ottengono dei valori dei coefficienti più bassi (caso del campione "5VPC"), mentre nel caso si scelga di utilizzare una quantità di troppo elevata di additivo (15 g/L) il rivestimento tende a rompersi e, di conseguenza, calano anche i coefficienti (caso del campione "15VPC"). Si può concludere che nelle condizioni in cui è stato svolto il processo PEO, il monovanadato di sodio permette di ottenere il colore nero del rivestimento e la quantità ottimale da aggiungere alla soluzione base è di 10 g/L.

Infine, è riportato il caso in cui sono stati utilizzati entrambi gli additivi mantenendo sempre una maggiore quantità di monovanadato di sodio. Si può osservare che anche in questo caso i coefficienti sono molto elevati (superiori al 90%), e questo è ancora una volta indice del fatto che la colorazione nera è data dagli additivi. Il valore è leggermente più basso del caso del campione "10VPC", probabilmente per la minore quantità di monovanadato di sodio.

Si riporta in Figura 115 il confronto generale tra tutti i campioni ottenuti per l'intero range di lunghezza d'onda analizzato. Si può notare che la misurazione del coefficiente di assorbimento (VIS) e dell'emissività (IR) dipende dalla lunghezza d'onda considerata. Per i campioni migliori in termini di coefficienti di assorbimento ed emissività, indicati in precedenza, si può osservare che il comportamento tende ad essere costante in tutto il range di lunghezza d'onda.

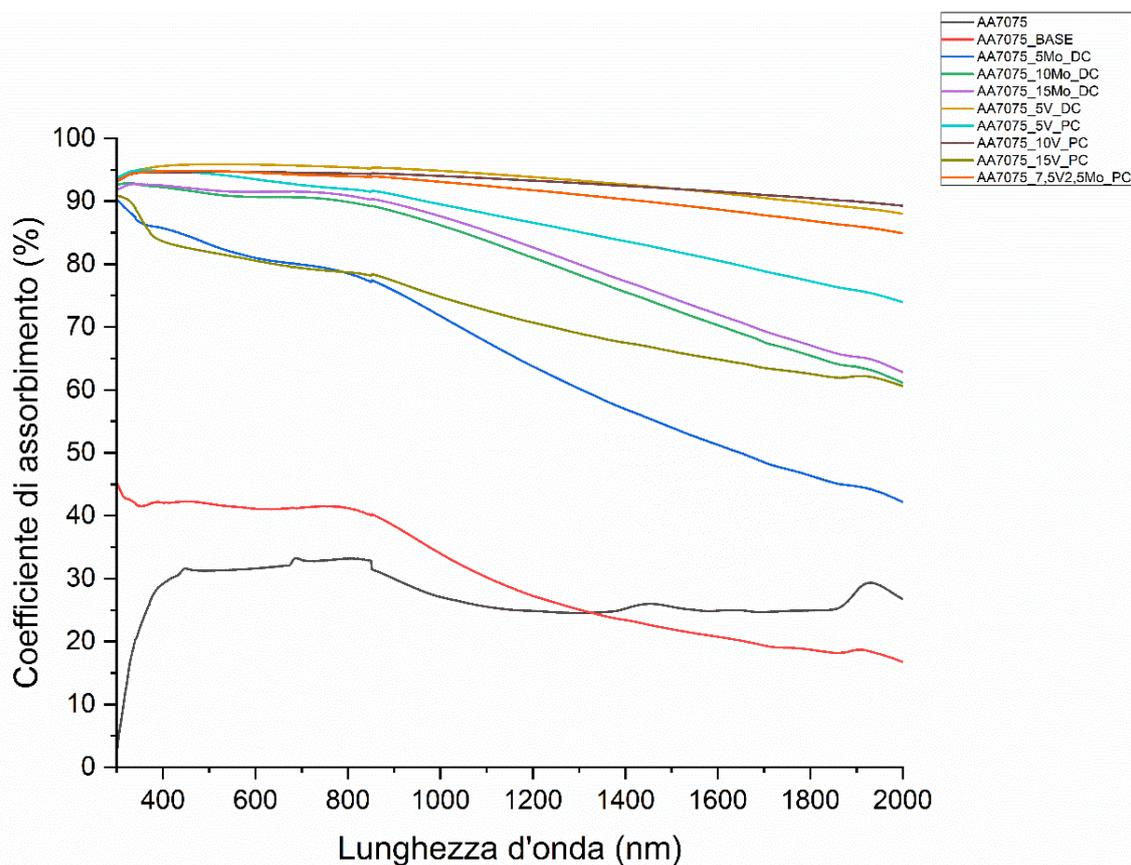


Figura 115: grafico del coefficiente di assorbimento (%) in funzione della lunghezza d'onda (nm) per i campioni trattati con PEO per la lega di alluminio 7075

Viene riportato, in Figura 116, per una maggiore chiarezza nella visualizzazione, il grafico dei coefficienti (si parla genericamente di coefficiente di assorbimento in questo caso perché non viene svolto il distinguo assunto in precedenza) considerando il confronto tra la lega di alluminio, il rivestimento “base” e i campioni realizzati aggiungendo l’eptamolibdato di ammonio. Si può notare che i valori del coefficiente di assorbimento (VIS) e dell’emissività (IR) per i campioni trattati con l’additivo risultano presentare una decrescita abbastanza lineare all’aumentare della lunghezza d’onda.

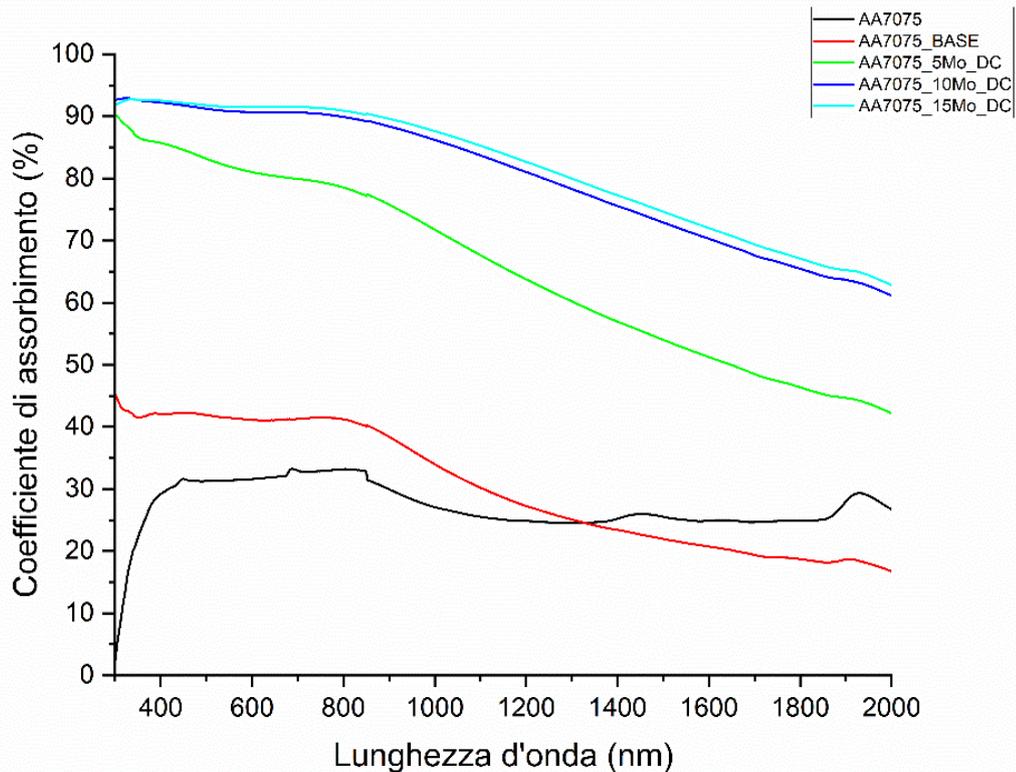


Figura 116: grafico del coefficiente di assorbimento (%) in funzione della lunghezza d'onda (nm) per i campioni trattati con l'eptamolibdato di ammonio per la lega di alluminio 7075

Si riporta, in Figura 117, il grafico dei coefficienti considerando il confronto tra la lega di alluminio, il rivestimento “base” e i campioni realizzati aggiungendo il monovanadato di sodio. Si può osservare che i campioni migliori in termini di valori elevati dei coefficienti tendono a mantenere costante il loro comportamento per tutto il range di lunghezze d’onda. Il campione “5VPC” tende a presentare una decrescita lineare aumentando la lunghezza d’onda, indice del fatto che la quantità di monovadato di sodio non è sufficiente ad ottenere il risultato voluto.

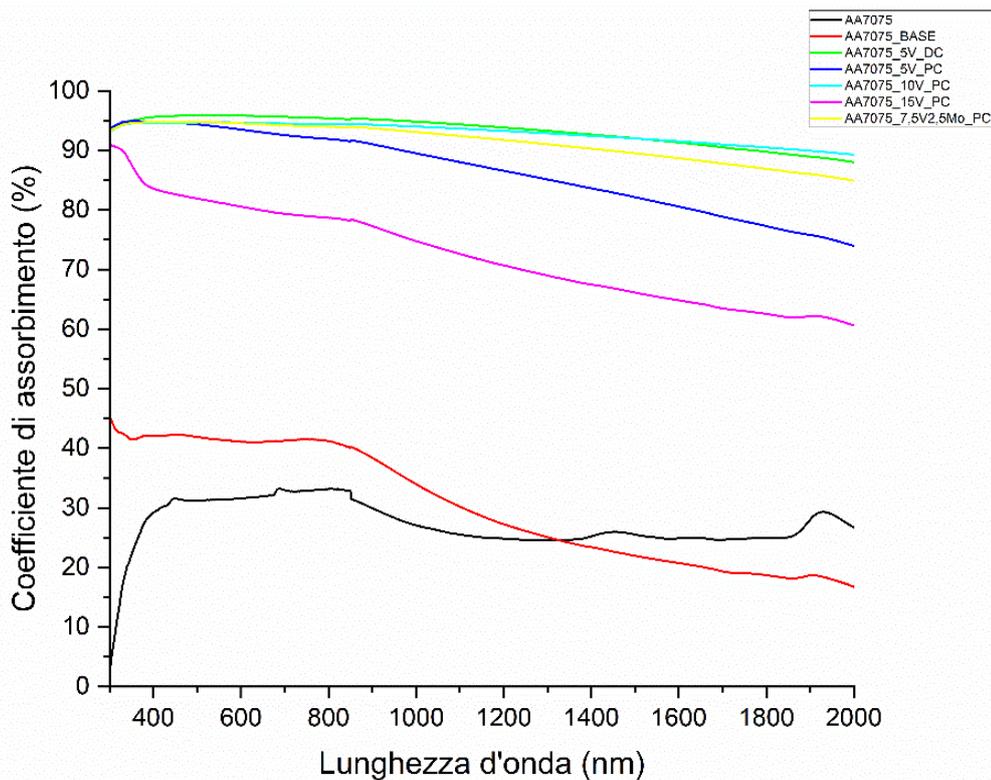


Figura 117: grafico del coefficiente di assorbimento (%) in funzione della lunghezza d'onda (nm) per i campioni trattati con monovanadato di sodio per la lega di alluminio 7075

Un' analoga analisi è stata svolta anche per lega di alluminio 6061.

Viene riportato in Figura 118, l'istogramma comparativo per tutti i campioni realizzati. Come in precedenza, per tutte le colonne dell'istogramma, viene riportata la barra di errore che è pari a 2,05% per il coefficiente di assorbimento (VIS) ed è pari a 3,62% per il coefficiente di emissione (IR). Si può notare che i valori per il coefficiente di assorbimento (VIS) ed il coefficiente di emissione (IR) sono simili al caso precedente. Questo fatto è in linea con quanto previsto, dato che non è stato cambiato il materiale ma semplicemente è stata considerata un'altra lega di alluminio.

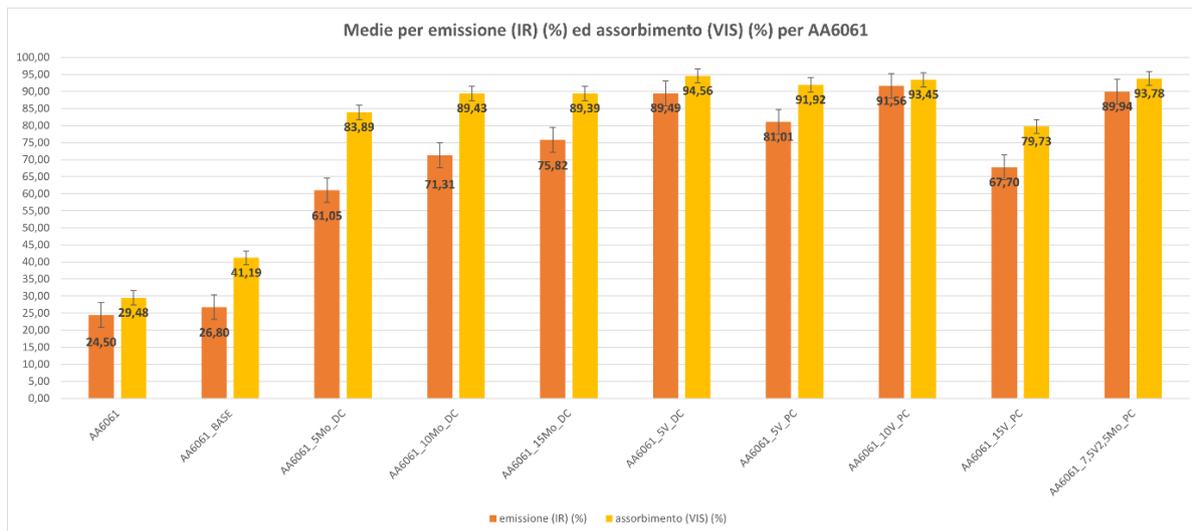


Figura 118: istogramma di confronto per i coefficienti di assorbimento (VIS) ed emissione (IR) tra tutti i campioni di lega AA6061

Si può osservare che anche in questo caso l'istogramma permette di confermare quanto è possibile valutare dal confronto visivo. Si può osservare che la lega di alluminio presenta, come da aspettative, una bassa emissione ed un basso assorbimento (entrambi inferiori al 30%), ed il campione "base" (colore visivamente tra il bianco ed il grigio) presenta basse caratteristiche in termini di assorbimento ed emissività (inferiori al 45%).

I campioni per i quali si utilizza l'eptamolibdato di ammonio presentano, come nel caso precedente, dei coefficienti numericamente più elevati. Anche in questo caso, si può osservare che aumentando la quantità di eptamolibdato d'ammonio presente nella soluzione i coefficienti tendono ad aumentare. Il campione "15MoDC" presenta un valore del coefficiente di assorbimento (VIS) pari a $89,39 \pm 2,05\%$ e un valore di emissività (IR) pari a $75,82 \pm 3,62\%$. Si passa poi all'analisi dei campioni ottenuti tramite l'aggiunta come additivo del monovanadato di sodio. In questo caso si può osservare che il campione "5VDC" non è quello che permette di ottenere i migliori risultati. In questo caso il coefficiente di assorbimento (VIS) è pari a $94,45 \pm 2,05\%$ e l'emissività (IR) è pari a $89,49 \pm 3,62\%$. I valori sono sempre elevati ed attribuibili a quanto osservato in precedenza, ma si ha una difficoltà nel controllare il processo PEO, dato che l'intensità delle micro-scariche nella modalità a corrente continua è elevata, per cui, si hanno alcune zone in cui il rivestimento risulta essere meno spesso. Si riporta in Figura 119 un dettaglio dell'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per il campione "5VDC" della lega di alluminio 6061. Si osservi che è possibile notare la presenza della rugosità ma anche alcune zone (evidenziate nei riquadri rossi) in cui il rivestimento risulta essere meno sviluppato.

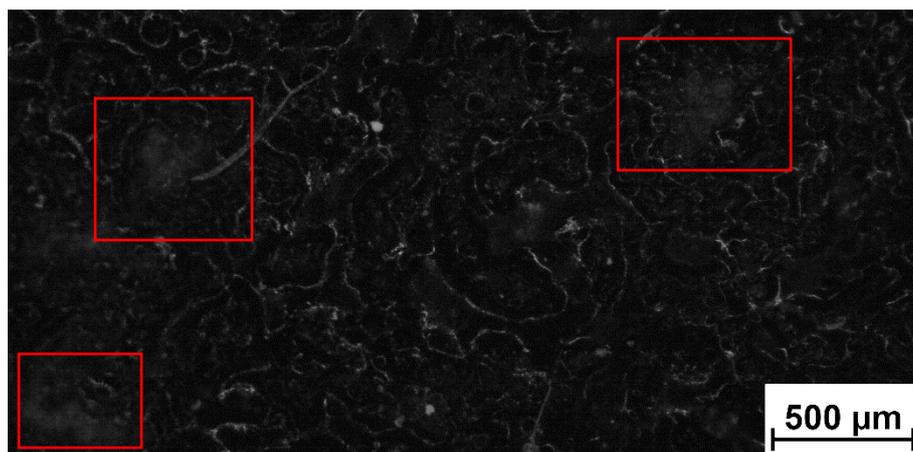


Figura 119: dettaglio per l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio ad un ingrandimento di 2X per il campione "5VDC" della lega di alluminio 6061

I rivestimenti di maggiore interesse sono quelli in cui si usa la corrente pulsata. Si può osservare che il più alto valore per i coefficienti si ottiene per il campione "10VPC" (ossia PEO in corrente pulsata con l'aggiunta di 10 g/L di monovanadato di sodio). In questo caso, i coefficienti sono: per l'emissività (IR) pari a $91,56 \pm 3,62\%$ e per il coefficiente di assorbimento (VIS) pari a $93,45 \pm 2,05\%$. Si può notare che 10 g/L di monovanadato di sodio risulta essere la quantità ottimizzata di additivo.

Si riporta in Figura 120 il confronto generale tra tutti i campioni ottenuti per l'intero range di lunghezza d'onda analizzato. Anche in questo caso per i campioni migliori in termini di coefficienti di assorbimento ed emissività si può osservare che il comportamento tende ad essere costante in tutto il range di lunghezza d'onda.

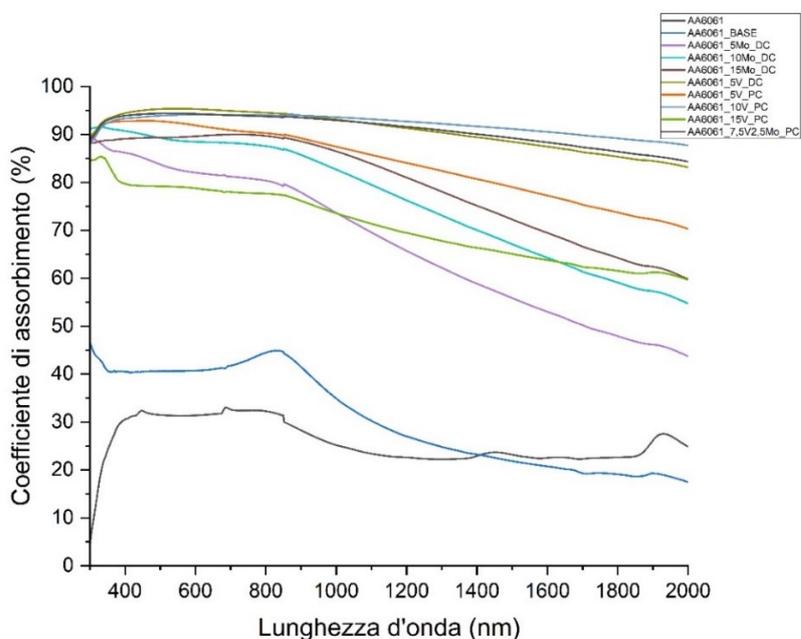


Figura 120: grafico del coefficiente di assorbimento (%) in funzione della lunghezza d'onda (nm) per i campioni trattati con PEO per la lega di alluminio 6061

Infine, per una maggiore chiarezza visiva, in Figura 121 e in Figura 122 si riportano rispettivamente il grafico dei coefficienti considerando il confronto tra la lega di alluminio, il rivestimento “base” e i campioni realizzati aggiungendo l’eptamolibdato di ammonio e l’analogo grafico per il monovanadato di sodio. Si osservi che il comportamento è simile a quanto osservato in precedenza per la lega di alluminio 7075.

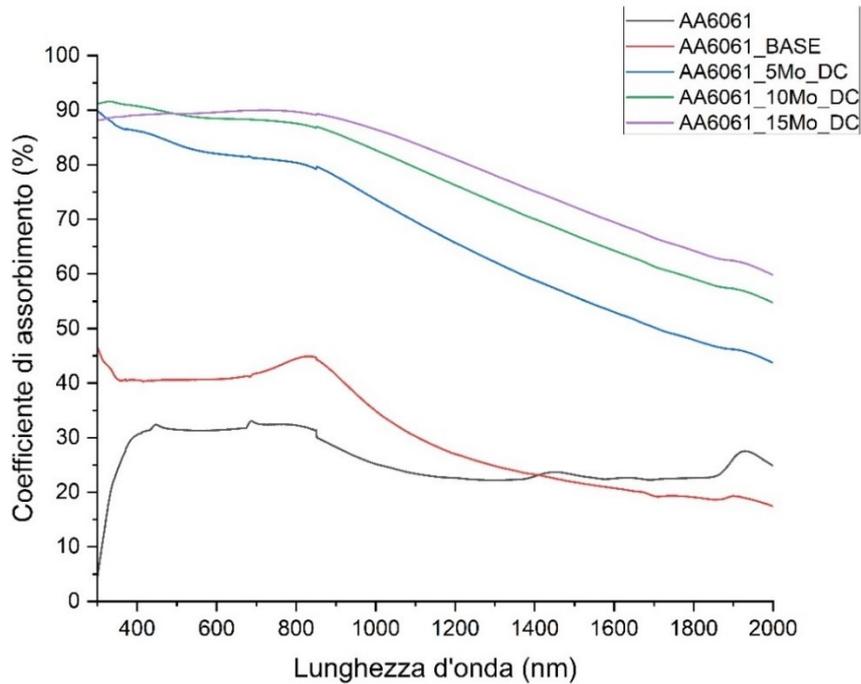


Figura 121: grafico del coefficiente di assorbimento (%) in funzione della lunghezza d’onda (nm) per i campioni trattati con eptamolibdato di ammonio per la lega di alluminio 6061

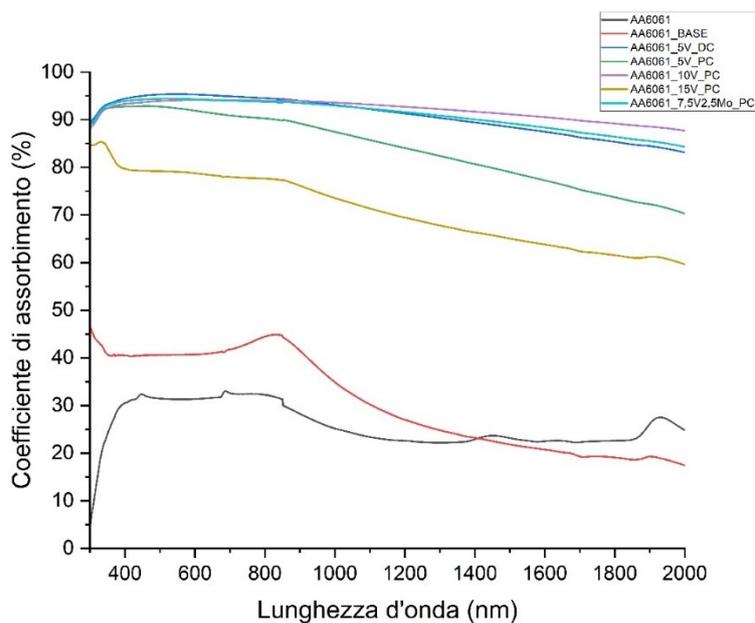


Figura 122: grafico del coefficiente di assorbimento (%) in funzione della lunghezza d’onda (nm) per i campioni trattati con monovanadato di sodio per la lega di alluminio 6061

4.2 Prove di shock termico

Uno spacecraft è sottoposto a condizioni termiche variabili in base all'orbita o alla missione in cui è impiegato. L'European Cooperation for Space Standardization (ECSS) fornisce una serie di documenti in cui sono presenti degli standard riguardo a diversi aspetti delle missioni spaziali. In particolare, per gli shock termici si fa riferimento allo standard ECSS-Q-ST-70-04C. In questo documento, al fine di testare i cicli termici a cui un componente aerospaziale è sottoposto, si indica un test di shock termico (thermal cycling test) con una variazione di temperatura da $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, imponendo una variazione di $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ al minuto in condizione di vuoto operativo con una pressione di $1 * 10^{-5}\text{ Pa}$. [29] Data l'impossibilità di ottenere tali condizioni di vuoto e di controllare la temperatura in modo da seguire la variazione di temperatura voluta, si è deciso di procedere con un test più semplice che potesse essere riprodotto in laboratorio. Si sono considerati, inoltre, i cicli termici a cui è sottoposta la stazione spaziale internazionale (ISS, International Space Station). L'ISS, infatti, è posizionata in orbita terrestre bassa (orbita LEO, low earth orbit), per cui è sottoposta a condizioni termiche variabili. In particolare, l'orbita attorno alla Terra ha una durata di 92 minuti e quindi le superfici sono sottoposte a 16 cicli termici al giorno, dato che si ha il passaggio da zone di esposizione alla luce a zone senza esposizione. Si deve sottolineare che le temperature che le varie parti possono raggiungere sono legate strettamente alla proprietà termo-ottiche, ossia al coefficiente di assorbimento solare (VIS) e all'emissività (IR). Per fare una serie di considerazioni preliminari si può indicare che i materiali dell'ISS sono sottoposti ad una variazione di temperatura esprimibile tra $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$. [30]

Per campioni di alluminio trattati tramite PEO alcuni test di shock termico sono stati realizzati come riportato in Shrestha et al. [13], dove è stato utilizzato un elettrolita proprietario legato all'azienda Keronite. In particolare, sono stati svolti dei test di shock termico in cui i campioni sono stati immersi prima in azoto liquido (temperatura di circa $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) e, in seguito, in acqua deionizzata in stato di ebollizione (temperatura di circa $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il processo è stato ripetuto per 25 volte in modo da poter simulare i vari cicli termici. I campioni realizzati si sono dimostrati in grado di resistere a queste condizioni, e si citano come fattori responsabili di questo risultato, la presenza di micro-pori e una buona adesione del substrato con il rivestimento.

Si è optato allora di realizzare in laboratorio, a condizioni ambiente, e quindi non in presenza di un vuoto operativo, un test di shock termico tra una temperatura di $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, ottenuta tramite l'uso di azoto liquido, e una temperatura di $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ottenuta inserendo i campioni in un forno

Nabertherm P300 controller. Tale passaggio è stato svolto per 20 volte e i campioni sono stati mantenuti nell'azoto liquido e nel forno per 30 secondi prima di eseguire il passaggio.

Sono stati analizzati tutti i campioni per le leghe di alluminio 7075 e 6061. Si parte dall'analisi dei campioni di lega di alluminio 7075.

Il primo campione che si analizza è quello definito "base", ossia ottenuto tramite la soluzione a cui non sono stati aggiunti additivi per ottenere il colore nero. In Figura 123 si riporta l'immagine del campione dopo che ha subito il test di shock termico. Si può notare che il campione visivamente non sembra aver subito variazioni nel rivestimento, per cui è possibile affermare che è stato in grado di resistere allo shock. Tale comportamento è giustificato da quanto già notato durante l'osservazione al SEM, in cui si può vedere un rivestimento che risulta essere ben aderente al substrato e senza crepature superficiali.



Figura 123: campione "base" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Al fine di analizzare la presenza di cricche non visibili all'occhio umano è stato analizzato il campione tramite lo stereomicroscopio, con gli stessi ingrandimenti utilizzati per l'osservazione dei campioni indicati in precedenza. In Figura 124 si riporta l'immagine per l'ingrandimento a 0,65X e in Figura 125 si riporta l'immagine per l'ingrandimento a 2X. Si può notare anche da queste immagini che non si rilevano particolari zone problematiche e il rivestimento ha resistito al test di shock termico. Non si è ritenuta necessaria un'analisi al SEM del campione dopo lo shock termico data la non visibilità di cricche.

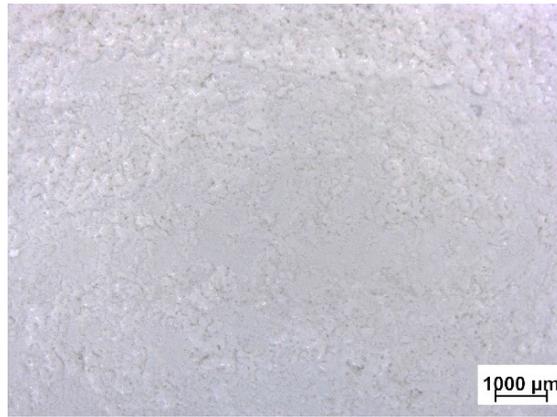


Figura 124: campione "base" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

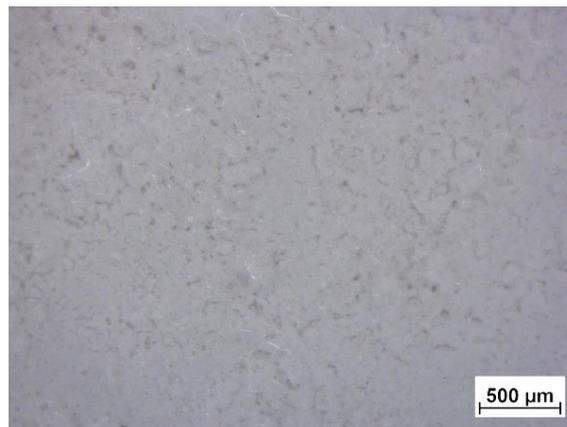


Figura 125: campione "base" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Il secondo campione analizzato è il “5MoDC”, ossia quello ottenuto tramite l’aggiunta come additivo di 5 g/L di eptamolibdato di ammonio. In Figura 126 si riporta il campione dopo che è stato eseguito il test di shock termico. Si può notare che il rivestimento è stato in grado di resistere al test ma inizia a presentare una zona in cui il rivestimento tende a rimuoversi. Tale comportamento è in linea con quanto osservato al SEM per l’eptamolibdato di ammonio, data la fragilità osservabile per i campioni trattati con questo additivo.



Figura 126: campione "5MoDC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Sono riportate in Figura 127 e in Figura 128, le osservazioni allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X e di 2X, per caratterizzare alcune zone del campione. Tali immagini permettono di mettere in evidenza che ci sono delle zone in cui il rivestimento si è staccato, anche se in generale il rivestimento è rimasto presente.

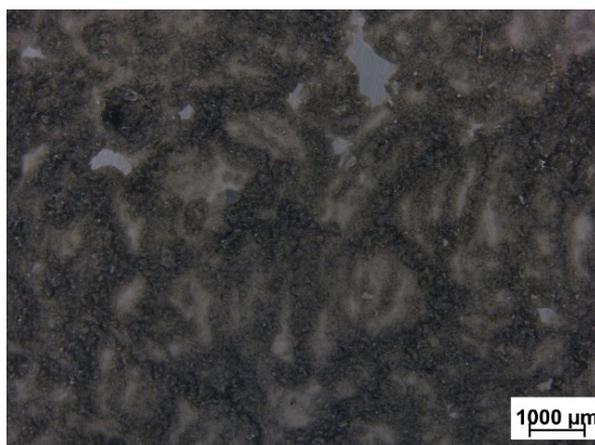


Figura 127: campione "5MoDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

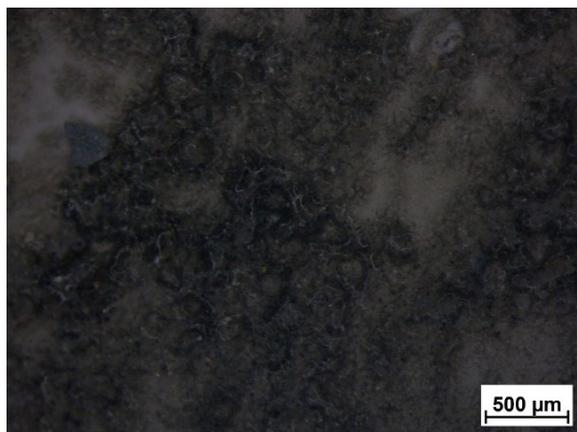


Figura 128: campione "5MoDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Si considera il caso del campione "10MoDC", ossia quello ottenuto aggiungendo come additivo 10 g/L di eptamolibdato di ammonio. In Figura 129 si riporta il campione dopo che è stato sottoposto al test di shock termico. Si può osservare che il rivestimento si è staccato e questo conferma quanto notate in precedenza tramite le immagini al SEM, nella quali era possibile visualizzare un rivestimento fragile.



Figura 129: campione "10MoDC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riportano in Figura 130 e in Figura 131 le immagini ottenute allo stereomicroscopio, rispettivamente con un ingrandimento di 0,65X e di 2X per il campione "10MoDC. Si può notare la zona di interfaccia tra la zona con il rivestimento staccato e quella con il rivestimento ancora aderente al substrato.

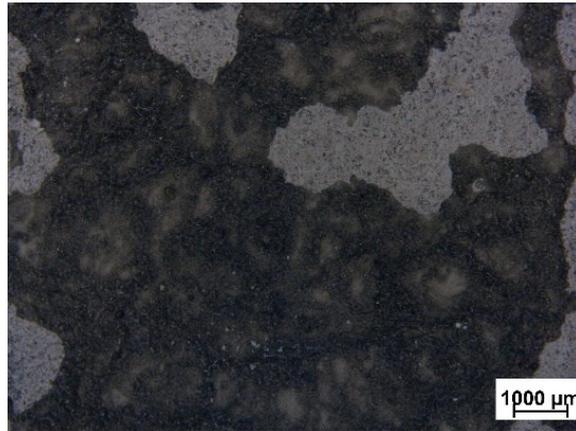


Figura 130: campione "10MoDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

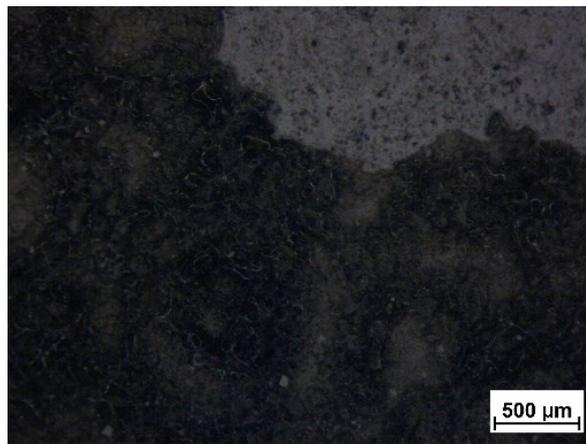


Figura 131: campione "5MoDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Si considera, infine, per il caso dell'eptamolibdato di ammonio, il campione "15MoDC", a cui è stato aggiunto come additivo 15 g/L di eptamolibdato di ammonio. Si riporta in Figura 132, il campione dopo il test di shock termico. Come nel caso precedente, è possibile notare che il rivestimento tende a staccarsi. In particolare, il rivestimento tende ad essere molto più staccato e questo, in linea con quanto osservato in precedenza, è indice che l'aumento dell'eptamolibdato d'ammonio tende a rendere il rivestimento più fragile in termini di aderenza al substrato.



Figura 132: campione "15MoDC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riportano in Figura 133 e in Figura 134 le immagini ottenute allo stereomicroscopio, rispettivamente con un ingrandimento di 0,65X e di 2X per il campione "15MoDC". Si può, anche in questo caso, notare la zona di interfaccia tra la zona con il rivestimento staccato e quella con il rivestimento ancora aderente al substrato.

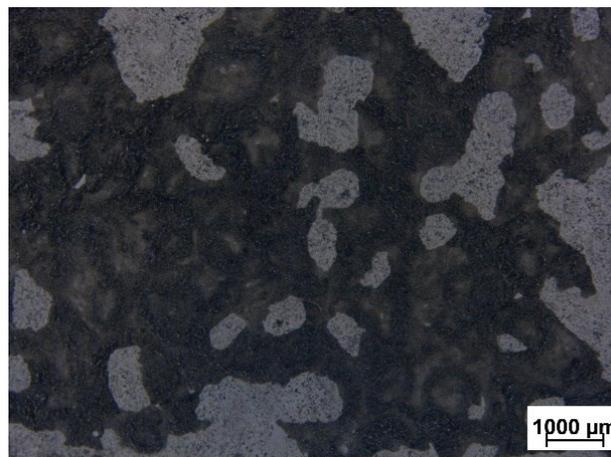


Figura 133: campione "15MoDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075



Figura 134: campione "15MoDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Si passa ora a considerare i campioni trattati con il monovanadato di sodio per la lega di alluminio 7075. Si parte dal considerare il campione "5VDC", ossia il campione a cui è stato aggiunto come additivo 5 g/L di monovanadato di sodio in modalità di corrente continua. Si riporta in Figura 135, il campione dopo il test di shock termico. Si può notare che il rivestimento si è staccato a seguito del test e questo va a confermare la fragilità del rivestimento. Si può notare che, in base a quanto si osserverà nei campioni trattati con la modalità di corrente pulsata, l'uso della modalità a corrente continua porta a rivestimenti più fragili dato che si ha un processo più intenso in termini di micro-scariche.



Figura 135: campione "5VDC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riportano in Figura 136 e in Figura 137 le immagini ottenute allo stereomicroscopio, rispettivamente ad un ingrandimento di 0,65X e di 2X, per il campione “5VDC”. Si possono notare anche in questo caso le zone di aderenza e di distacco del rivestimento.

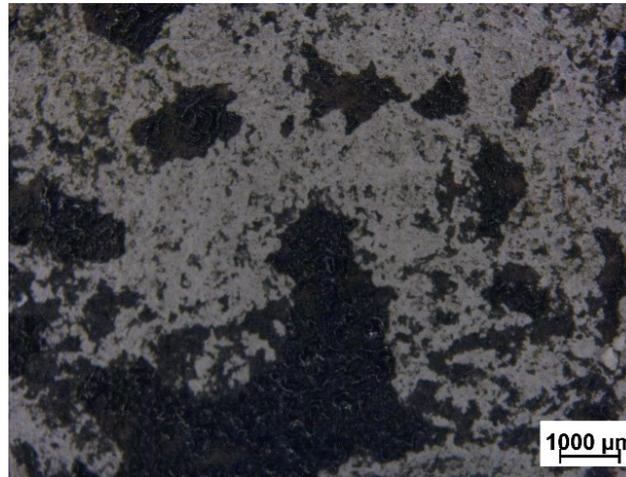


Figura 136: campione "5VDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

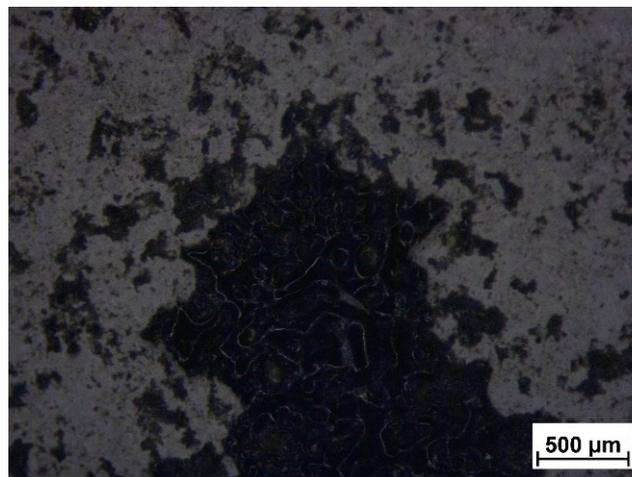


Figura 137: campione "5VDC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Si passa ora ai campioni trattati con la modalità di corrente pulsata. In questo caso si può osservare una situazione diversa in termini di aderenza dei rivestimenti. Si considera il campione “5VPC”, ossia il campione ottenuto aggiungendo 5 g/L di monovanadato di sodio in modalità di corrente pulsata. Si riporta in Figura 138 un’immagine del campione ottenuto dopo il test di shock termico. Si può notare che in questo caso il rivestimento non presenta zone di distacco o modifiche del colore (le zone in cui il rivestimento tende ad essere meno presente si potevano osservare già prima del test di shock termico). Si può, dunque, affermare che il campione è stato in grado di resistere al test.



Figura 138: campione "5VPC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riportano in Figura 139 e in Figura 140, le immagini ottenute allo stereomicroscopio, rispettivamente con un ingrandimento di 0,65X e 2X, per il campione "5VPC". Si può notare che anche tramite lo stereomicroscopio non sono rilevabili cricche o zone in cui il rivestimento tende a staccarsi.



Figura 139: campione "5VPC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

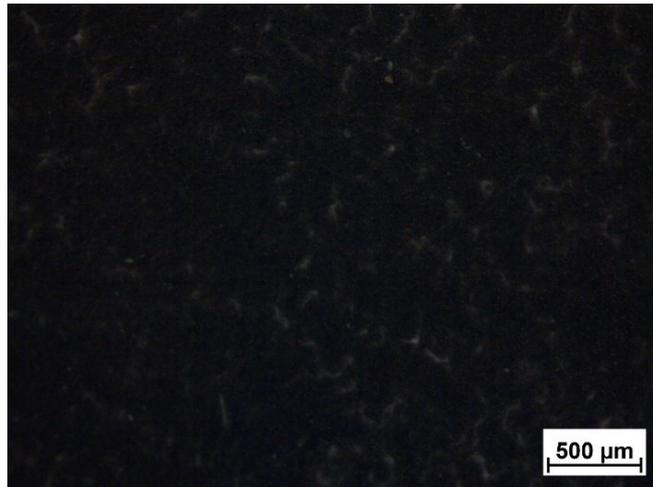


Figura 140: campione "5VPC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Si considera il campione "10VPC", ossia il campione ottenuto aggiungendo 10 g/L di monovanadato di sodio come additivo in modalità di corrente pulsata. Si riporta in Figura 141 l'immagine del campione dopo che è stato sottoposto al test di shock termico. Si può notare che il rivestimento risulta essere ben aderente alla superficie e non si hanno differenze nella colorazione. In particolare, si osservi che l'uniformità del rivestimento e del colore è mantenuta, e tale fatto risulta essere adeguato ad applicazioni aerospaziali. L'unica zona in cui si ha avuto un parziale distacco è quella dove si ha il passaggio da soluzione ad aria, la quale, però, non è di interesse per definire la qualità del rivestimento.



Figura 141: campione "10VPC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riportano in Figura 142 e in Figura 143, le immagini ottenute allo stereomicroscopio, rispettivamente con un ingrandimento di 0,65X e 2X, per il campione "10VPC". Si può notare che tramite tali immagini, si osserva un rivestimento che mantiene la stessa morfologia superficiale che era presente prima del test di shock termico. Si noti, inoltre, l'assenza di cricche superficiali.

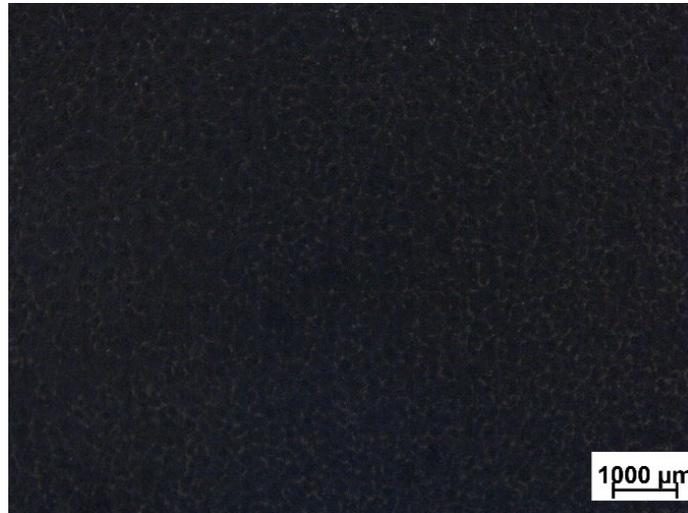


Figura 142: campione "10VPC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

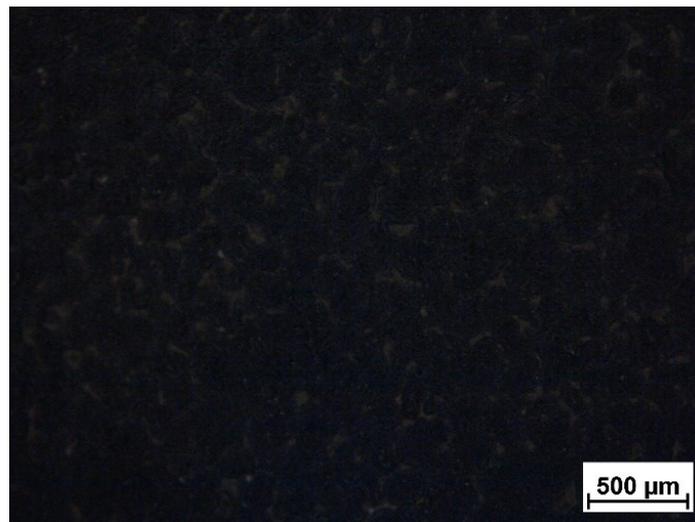


Figura 143: campione "10VPC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Si considera il campione "15VPC", ossia il campione ottenuto aggiungendo 15 g/L di monovanadato di sodio come additivo in modalità di corrente pulsata. Si riporta in Figura 144 l'immagine del campione dopo che è stato sottoposto al test di shock termico. Si ricordi che in questo caso le condizioni di processo avevano portato la formazione di un rivestimento staccato, per cui a seguito del test si ha un rivestimento ancora più staccato.



Figura 144: campione "15VPC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riporta, infine, il caso "7,5V2,5MoPC", ossia il campione in cui sono stati utilizzati entrambi gli additivi considerati in modalità di corrente pulsata. Si riporta in Figura 145 l'immagine del campione dopo che è stato sottoposto al test di shock termico. Si può notare che il rivestimento non presenta zone di distacco e il suo colore è rimasto invariato. Questo è un ulteriore indice del fatto che la modalità di corrente pulsata comporta un rivestimento ben aderente.



Figura 145: campione "7,5V2,5MoPC" dopo il test di shock termico per la lega AA7075

Si riportano in Figura 146 e in Figura 147, le immagini ottenute allo stereomicroscopio, rispettivamente con un ingrandimento di 0,65X e 2X, per il campione “7,5V2,5MoPC”. Si può notare un rivestimento che non presenta cricche o variazioni di colorazione in modo simile a quanto già osservato nei casi precedenti.

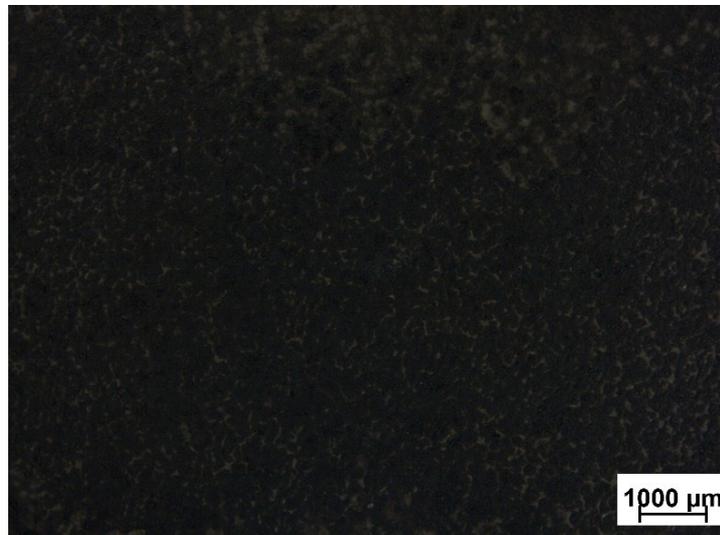


Figura 146: campione "7,5V2,5MoPC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 0,65X per la lega AA7075

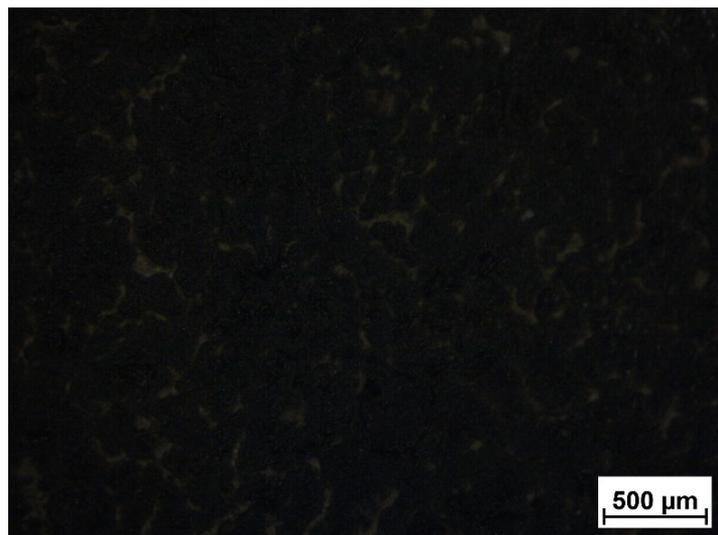


Figura 147: campione "7,5V2,5MoPC" dopo il test di shock termico osservato allo stereomicroscopio con un ingrandimento di 2X per la lega AA7075

Per quanto riguarda la lega di alluminio 6061 si può osservare un comportamento simile. Si può notare, infatti, che quando si applica la modalità di corrente continua il rivestimento non riesce a resistere ai test di shock termico. Questo comporta che i campioni trattati con l’eptamolibdato di ammonio presentano un analogo comportamento di quelli della lega di alluminio 7075. I

campioni trattati con il monovanadato di sodio in modalità di corrente pulsata, invece, risultano presentare dei rivestimenti ben aderenti e in grado di resistere ai test di shock termico. Si riportano dalla Figura 148 alla Figura 156 le immagini ottenute per i campioni di lega di alluminio 6061, con allegate le rispettive osservazioni allo stereomicroscopio per ingrandimenti di 0,65X e 2X.

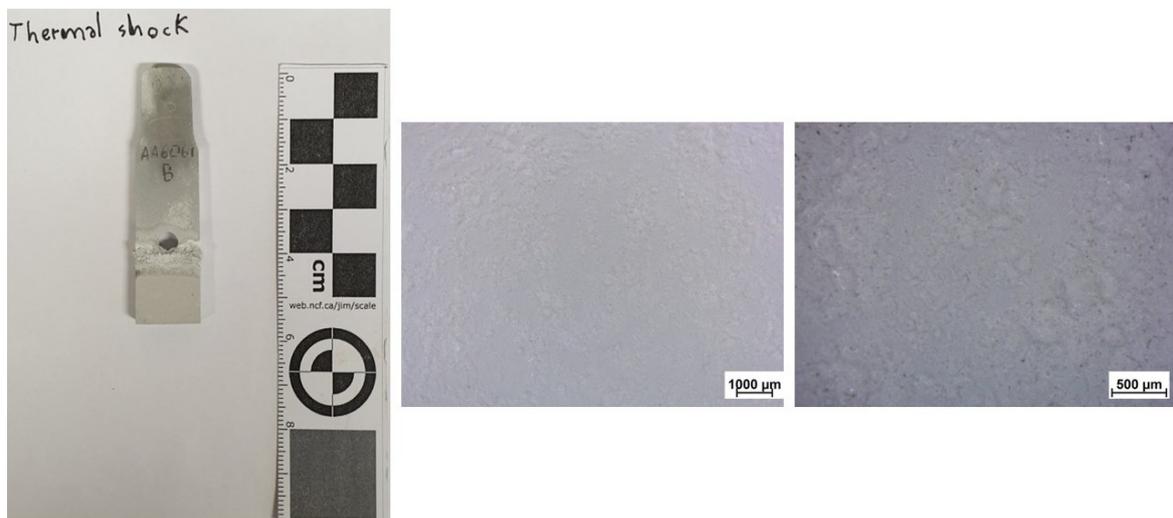


Figura 148: campione "base" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

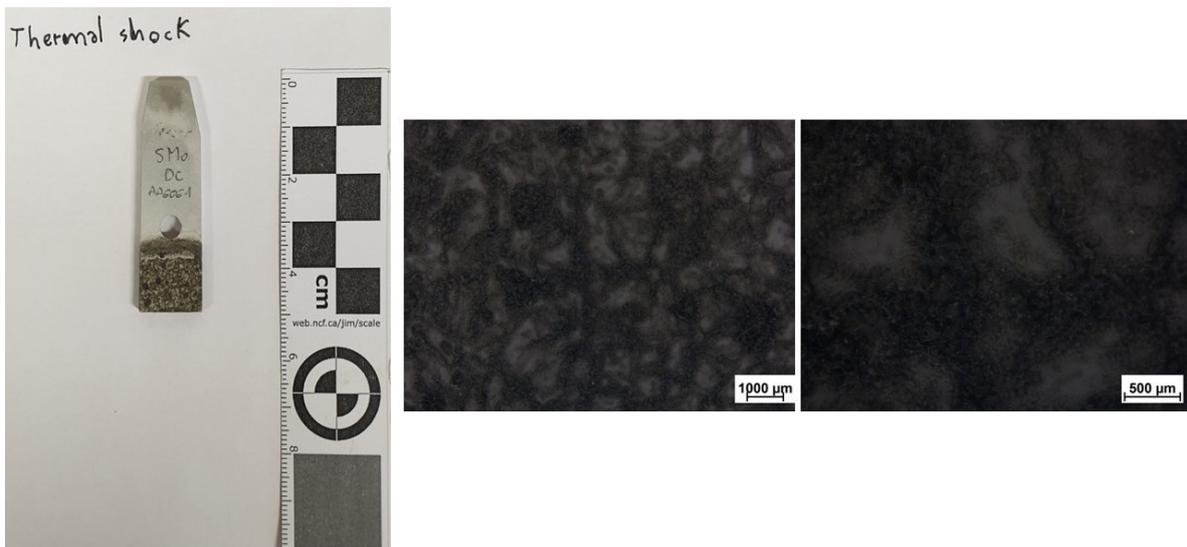


Figura 149: campione "5MoDC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

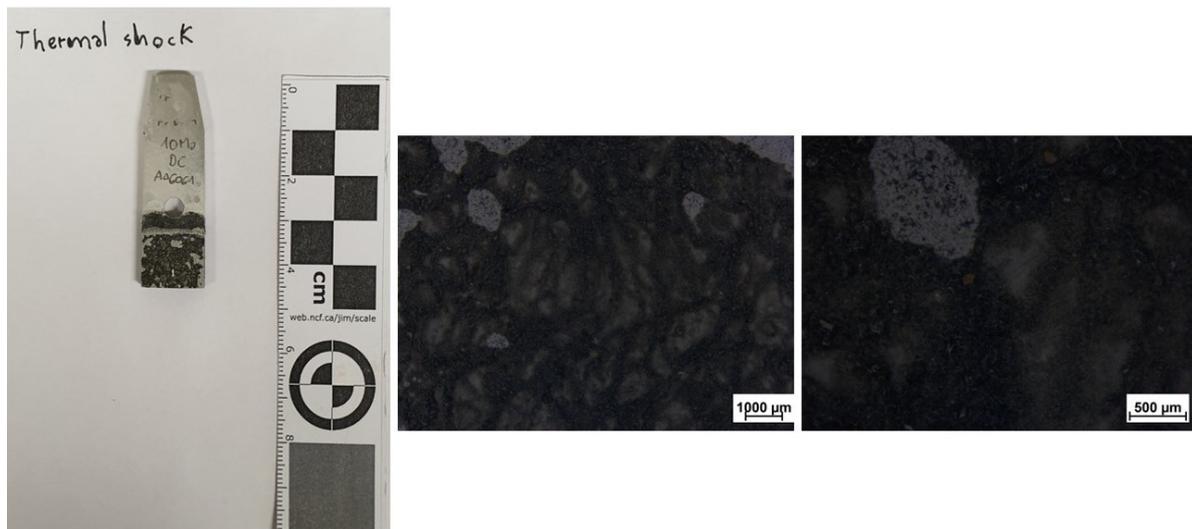


Figura 150: campione "10MoDC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

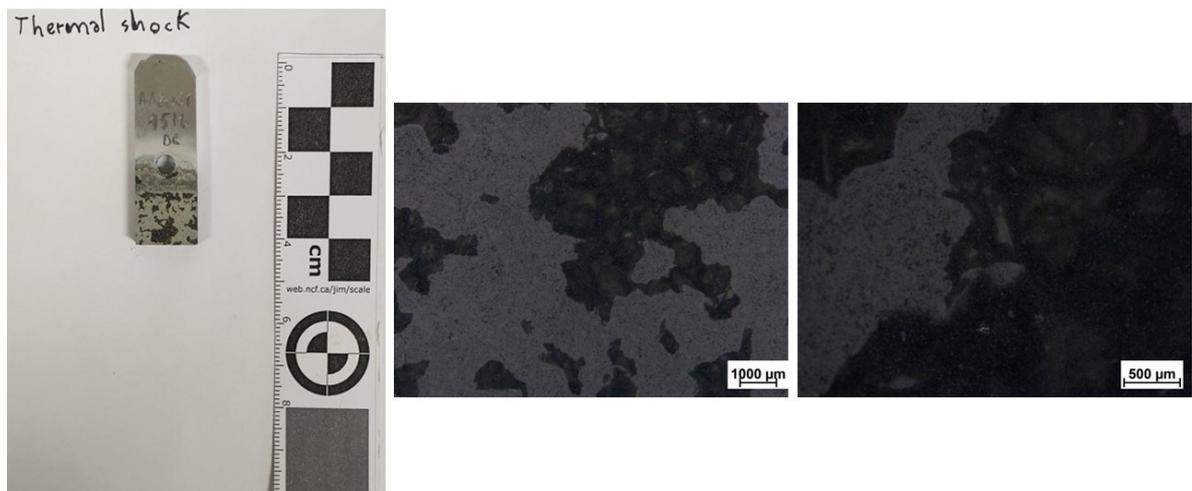


Figura 151: campione "15MoDC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

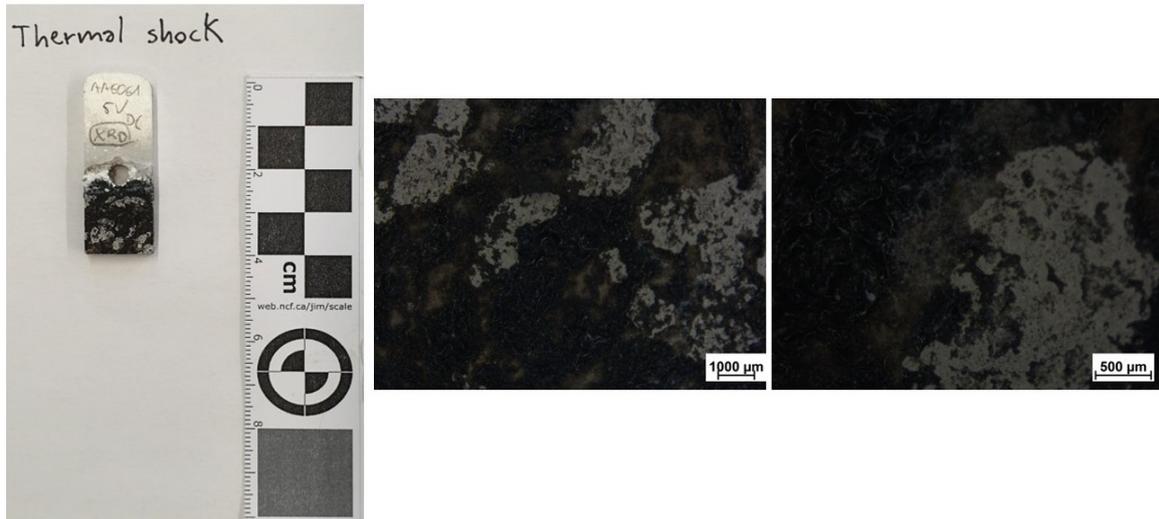


Figura 152: campione "5VDC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

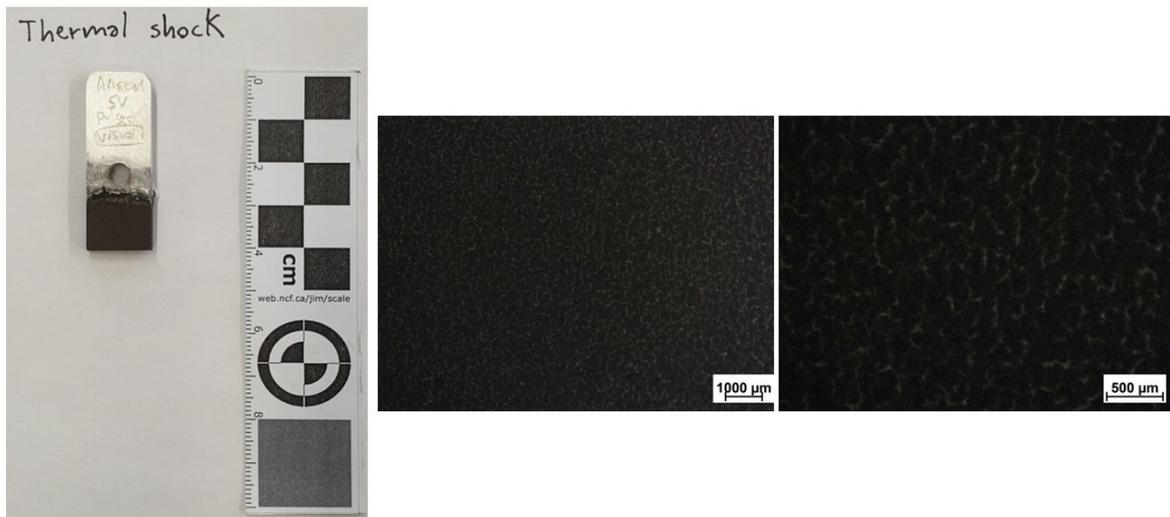


Figura 153: campione "5VPC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

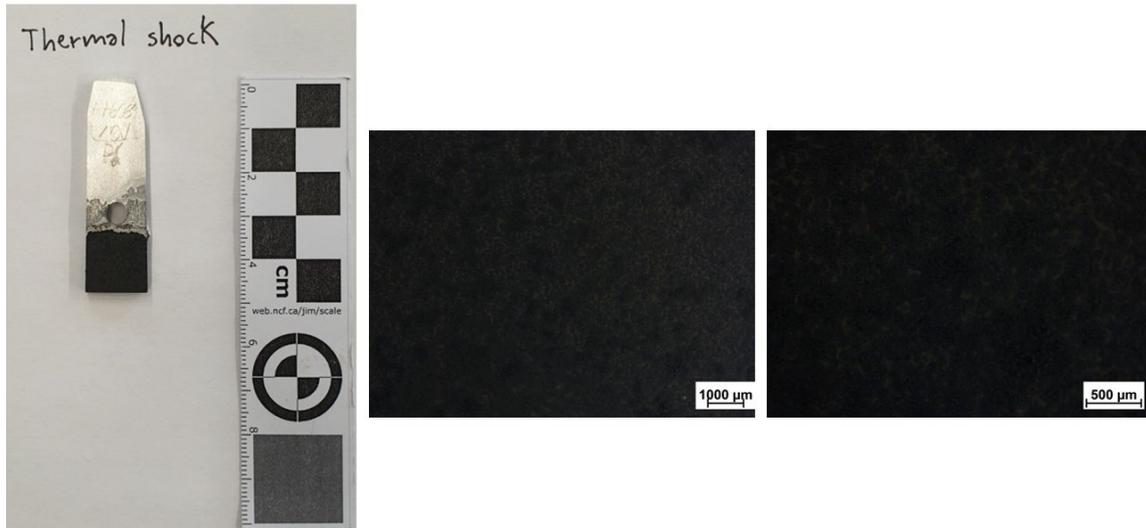


Figura 154: campione "10VPC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X



Figura 155: campione "15VPC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

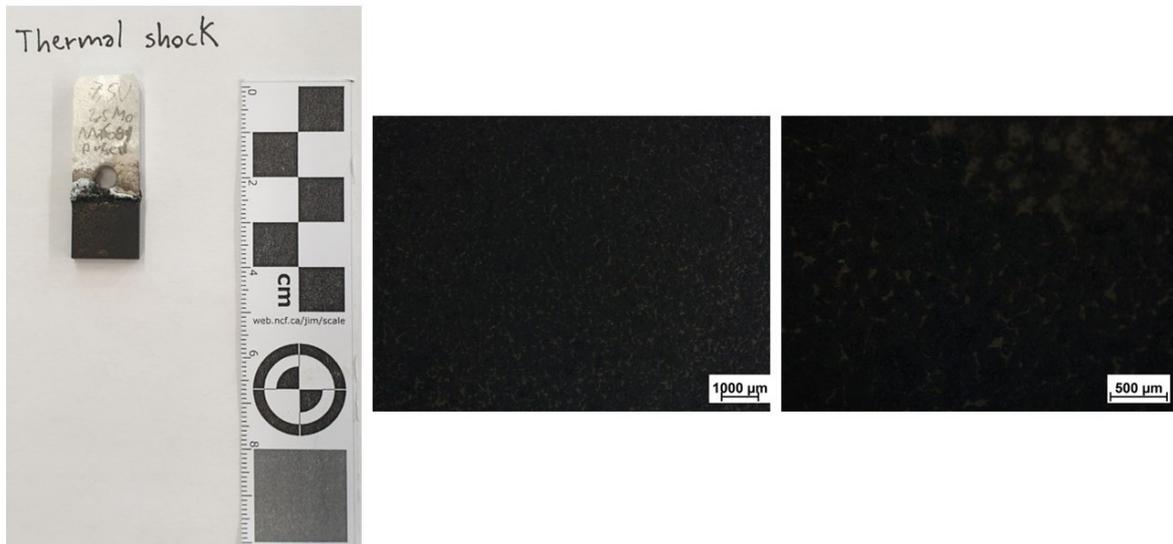


Figura 156: campione "7,5V2,5MoPC" per la lega di alluminio 6061; a sinistra l'immagine reale, al centro l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 0,65X, a destra l'immagine ottenuta allo stereomicroscopio con ingrandimento 2X

4.3 Test di resistenza a corrosione (potenziostato)

Nell'ambiente spaziale data l'assenza di atmosfera la corrosione rappresenta un problema secondario. Tuttavia, è necessario sottolineare che la presenza di ossigeno atomico può causare problematiche legate alla corrosione. Tale fatto rappresenta una criticità, soprattutto ad orbite basse (LEO), in cui, ad esempio si trova ad operare la stazione spaziale internazionale. [31]

Al fine di fornire una caratterizzazione dei campioni riguardo la resistenza a corrosione è stata eseguita una campagna di test, che prende il nome di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, electrochemical impedance spectroscopy). Al fine di eseguirli si è utilizzato il potenziostato presente in laboratorio e raffigurato in Figura 157.



Figura 157: potenziostato usato per eseguire i test di corrosione

Per testare i campioni è stata usata la soluzione in cui erano presenti: 0,1M Na_2SO_4 e 0,05M $NaCl$. I dati sperimentali ottenuti tramite il software Gamry Framework sono stati interpolati secondo appositi modelli di circuito definiti per l'applicazione considerata. In particolare, per i campioni non trattati tramite PEO è stato impiegato il circuito riportato in Figura 158. Si ha la presenza a partire da sinistra, di una prima resistenza che rappresenta la resistenza dell'elettrolita, mentre la resistenza seguente e il constant phase element (CPE) vanno a rappresentare la resistenza alla corrosione fornita all'alluminio dal suo naturale strato di ossido.

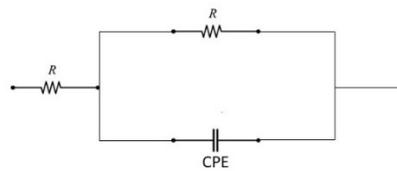


Figura 158: modello di circuito per i campioni non trattati con PEO

Per i campioni trattati tramite PEO sono stati impiegati i circuiti riportati in Figura 159 e in Figura 160. Per quanto riguarda lo schema di Figura 159, si ha, come in precedenza, la presenza a partire da sinistra, di una prima resistenza che rappresenta la resistenza dell'elettrolita, mentre la resistenza seguente e il constant phase element (CPE) vanno a rappresentare la resistenza alla corrosione fornita dallo strato poroso del rivestimento. Si aggiunge poi, un'ulteriore coppia di resistenza e CPE che va a fornire la resistenza a corrosione dello strato di barriera interno del rivestimento. A seconda di quanto osservabile nei diagrammi di Bode si è utilizzato in alcuni casi il modello indicato in Figura 160 che prevede l'uso di un'ulteriore coppia di resistenza e CPE.

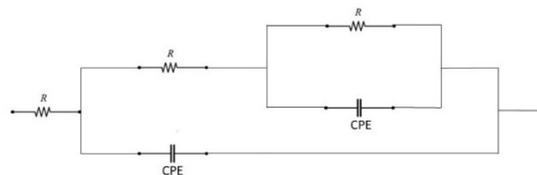


Figura 159: modello di circuito per i campioni trattati con PEO con due CPE

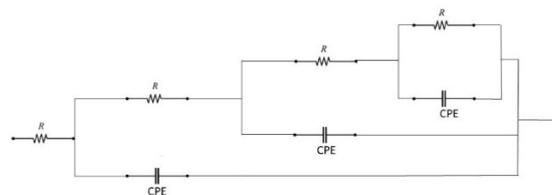


Figura 160: modello di circuito per i campioni trattati con PEO con tre CPE

Le analisi sono state eseguite per entrambe i campioni e vengono riportati i diagrammi di Nyquist per entrambe le leghe considerando il confronto tra tutti i campioni. In particolare, in Figura 161 si riporta il diagramma di Nyquist per la lega di alluminio 7075. Si può osservare che i punti rappresentano i dati sperimentali mentre la linea continua rappresenta il fitting eseguito tramite l'interpolazione con i modelli indicati in precedenza.

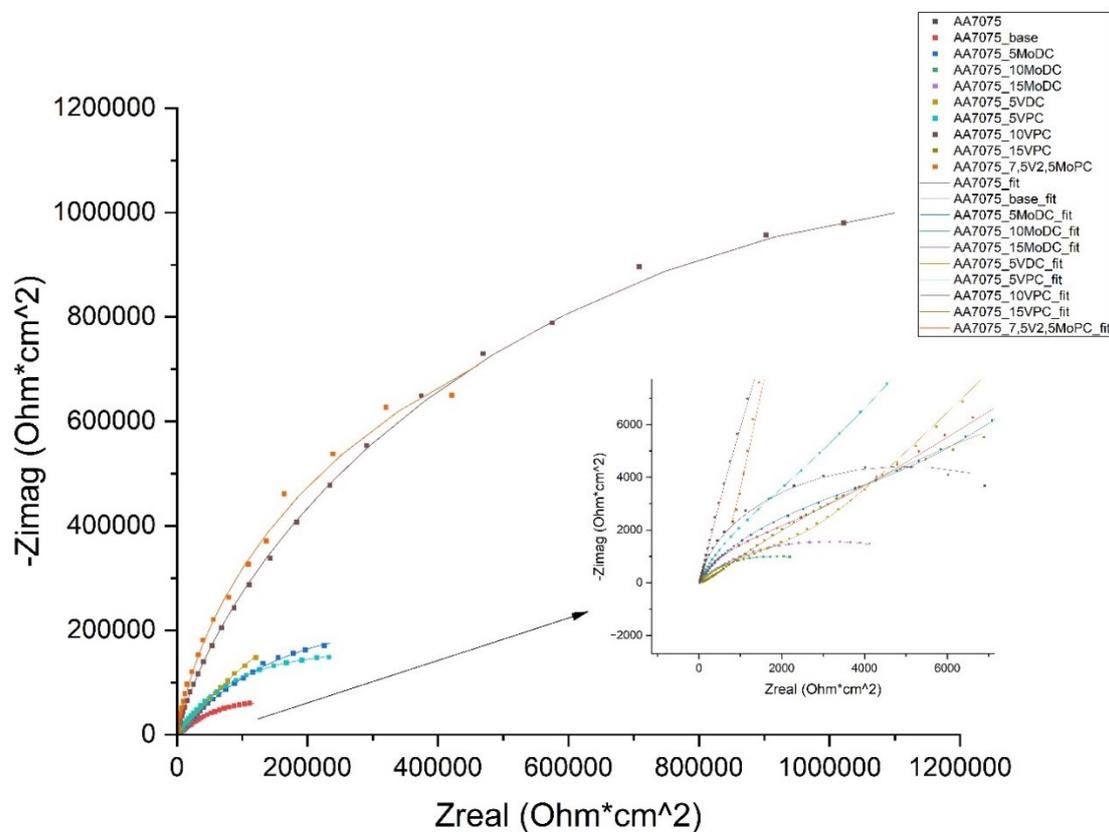


Figura 161: grafico di Nyquist per i campioni della lega di alluminio 7075

Al fine di ricavare la resistenza a corrosione si devono interpolare i vari modelli di circuito con i dati sperimentali. Tale operazione permette di ricavare delle tabelle di confronto in cui si possono notare le differenze tra i vari campioni in termini di parametri, ed in particolare, si può ricavare come somma tra tutte le resistenze R , la resistenza di polarizzazione, che fornisce una misura della resistenza di un campione a corrosione. Viene riportata in Tabella 7 il confronto tra tutti i campioni considerati per la lega di alluminio 7075. Si osservi che per prima cosa si riportano le resistenze degli schemi dei modelli per i circuiti in ordine a partire da quella presente a sinistra che rappresenta l'elettrolita. Si svolge analoga cosa per i CPE indicati con Q e N in tabella. Le unità di misura sono per le resistenze $Ohm * cm^2$, per i Q sono $F * Hz^{1-n}$, mentre gli N sono valori adimensionali. Si osservi che, infine, χ^2 rappresenta la qualità del fitting (goodness of fit). La qualità del fitting risulta essere ottima per tutti i campioni riportati

dato che è sempre dell'ordine di 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} . Si può notare che nonostante la struttura porosa dei rivestimenti PEO, essi sono in grado di conferire generalmente una maggiore resistenza a corrosione. [11] Si può notare che i risultati migliori in termini di resistenza di polarizzazione si ottengono per il campione "10VPC" con un valore di tale resistenza pari a $2,77 * 10^6 \text{ Ohm} * \text{cm}^2$. Questo fatto può essere spiegato dalla struttura morfologica del rivestimento in cui è presente una diffusa porosità ma di dimensione molto ridotta, indice del fatto che l'elettrolita usato per testare la corrosione presenta un percorso più complesso per arrivare a contatto con il substrato. Negli altri campioni trattati con corrente continua la presenza di porosità di dimensioni maggiori causa una minore resistenza a corrosione.

Campioni	R1 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	R2 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	R3 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	R4 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	Q1 (F^* Hz^{1-n})	N1	Q2 (F^* Hz^{1-n})	N2	Q3 (F^* Hz^{1-n})	N3	χ^2
AA7075	9,45 E+03	16,07			9,98 E-06	0,93					2,19 E-03
Base	29,22	3,11 E+03	2,48 E+05	3,28 E+04	6,90 E-08	0,87	3,17 E-06	0,54	3,11 E-05	6,7 E-06	2,65 E-04
5MoDC	24,22	8,04 E+03	6,64 E+05	1,14 E+03	4,66 E-07	0,77	3,43 E-06	0,65	8,46 E-03	0,32	2,02 E-04
10MoDC	39,64	3,05 E+03	7,12 E+02		1,00 E-06	0,71	2,29 E-06	1			2,24 E-04
15MoDC	41,36	3,36 E-05	7,32 E+03		1,01 E-06	0,74	1,26 E-05	0,35			2,90 E-04
5VDC	51,04	6,08 E+02	3,87 E+03	1,57 E+06	6,12 E-08	0,91	2,54 E-06	0,61	3,85 E-06	0,66	3,07 E-04
5VPC	28,92	8,75 E+03	4,18 E+05	2,44 E+05	1,25 E-07	0,85	4,59 E-07	0,7	3,93 E-06	1	9,71 E-05
10VPC	48,26	3,68 E+02	2,77 E+06	1,38 E+03	2,15 E-08	1	1,09 E-07	0,76	1,88 E-05	0,93	4,33 E-04
15VPC	35,4	231,9	4,13 E+04		7,15 E-05	0,54	1,12 E-04	0,55			2,07 E-04
mixPC	36	2,33 E+04	1,93 E+06		4,13 E-08	0,91	1,84 E-09	1			8,85 E-04

Tabella 7: parametri per la valutazione della corrosione dei campioni per la lega di alluminio 7075

Si riporta analogamente il grafico di Nyquist per la lega di alluminio 6061 in Figura 162.

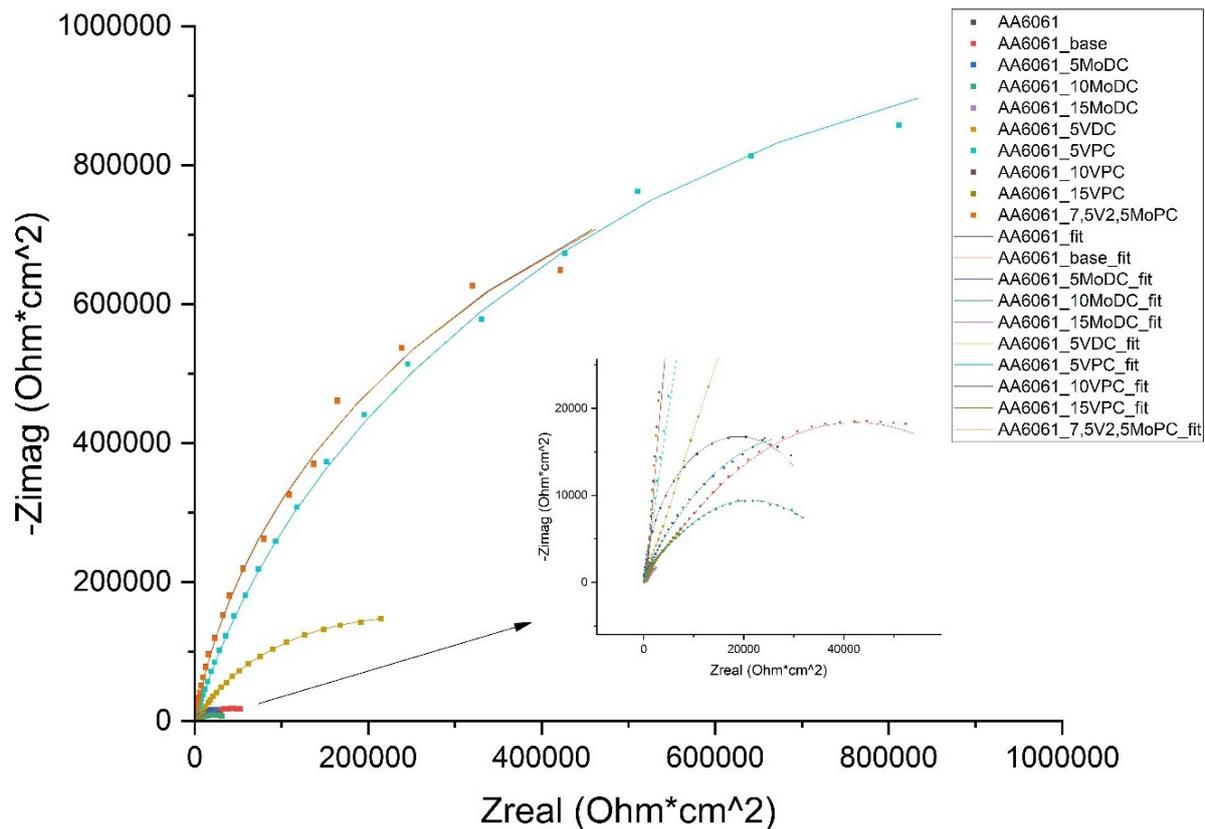


Figura 162: grafico di Nyquist per i campioni della lega di alluminio 6061

Si riporta in Tabella 8 il confronto tra i campioni della lega di alluminio 6061. In questo caso si può notare che il campione migliore è rappresentato da “5VPC” per motivazioni analoghe in termini di morfologia superficiale a quanto osservato in precedenza. Si noti che in questo caso morfologicamente il campione “5VPC” per la lega di alluminio 6061 risulta essere più uniforme rispetto allo stesso campione di lega di alluminio 7075. La resistenza di polarizzazione è pari per il campione “5VPC” a $2,42 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ che risulta essere poco superiore al caso “10VPC” dove la resistenza di polarizzazione è pari a $1,98 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$.

Campioni	R1 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	R2 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	R3 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	R4 ($\text{Ohm} * \text{cm}^2$)	Q1 ($F^* \text{Hz}^{1-n}$)	N1	Q2 ($F^* \text{Hz}^{1-n}$)	N2	Q3 ($F^* \text{Hz}^{1-n}$)	N3	χ^2
AA6061	3,80 E+04	17,25			1,02 E-05	0,92					1,08 E-03
Base	23,07	5,53 E+03	3,38 E+03	7,37 E+04	7,81 E-08	0,87	6,66 E-08	1	3,64 E-06	0,54	1,76 E-04
5MoDC	24,05	8,48 E+03	5,27 E+04	1,36 E-01	2,16 E-07	0,8	1,18 E-06	0,6	2,17 E-13	0,61	5,98 E-04
10MoDC	60,28	9,42 E+03	2,75 E+04	2,86 E+03	4,80 E-07	0,73	2,58 E-06	0,63	3,43E- 05	0,95	4,39 E-04
15MoDC	37,88	401,9	6,04 E+02	1,13 E+04	6,12 E-06	0,69	9,04 E-04	0,5	1,00 E-03	0,73	5,09 E-04
5VDC	32,55	7,15 E+03	4,42 E+05	1,59 E+06	1,03 E-07	0,89	5,10 E-07	0,69	5,15 E-06	1	3,90 E-05
5VPC	40	2,42 E+06	7,17 E+01		1,29 E-07	0,85	7,93 E-06	0,35			4,36 E-04
10VPC	50	1,08 E+04	1,97 E+06		4,03 E-08	0,9	3,63 E-09	1			8,99 E-04
15VPC	40	9,57 E-06	2,51 E+04	1,70 E+04	1,60 E-08	0,98	2,78 E-06	0,51	1,92E- 06	0,7	3,40 E-04
mixPC	35	1,42 E+05	3,88 E+05		6,25 E-08	0,89	7,48E-07	0,59			1,44 E-04

Tabella 8: parametri per la valutazione della corrosione dei campioni per la lega di alluminio 6061

Conclusioni

Si può affermare che l'obiettivo di questa tesi è stato raggiunto con successo. Si è, infatti, riusciti ad ottenere quanto voluto e dichiarato inizialmente, ossia un rivestimento nero tramite PEO per leghe di alluminio 7075 e 6061. Visivamente è possibile notare che l'impiego del monovanadato di sodio permette di ottenere dei campioni più neri rispetto all'uso dell'eptamolibdato di ammonio. Tale impressione visiva è stata confermata tramite la caratterizzazione, la quale ha permesso di osservare la morfologia e le motivazioni di una data colorazione. In particolare, le immagini ottenute tramite SEM hanno permesso di osservare una struttura con porosità di dimensioni ridotte nel caso dell'uso di corrente pulsata bipolare. L'analisi XRD ha permesso l'individuazione dei composti chimici, quali gli ossidi di molibdeno e gli ossidi di vanadio che sono responsabili della colorazione nera. Il colore nero è stato confermato tramite l'analisi allo spettrofotometro in cui si osserva che per il campione migliore ("10VPC") si è in grado di arrivare a valori superiori al 90% in termini di emissività infrarossa e coefficiente di assorbimento solare. La campagna di test basata sugli shock termici ha evidenziato un'ottima resistenza dei campioni trattati con monovanadato di sodio in corrente pulsata, indice del fatto che si ha un'eccellente adesione tra substrato e rivestimento. Tale caratteristica non si è rilevata per i campioni trattati con l'eptamolibdato di ammonio. Riguardo agli aspetti di resistenza alla corrosione, è possibile notare che tramite i test al potenziostato (EIS) si sono rilevate ottime proprietà di resistenza alla corrosione per i campioni trattati con monovanadato di sodio in corrente pulsata. Si noti che il processo è stato riprodotto su due diverse leghe di alluminio, con risultati molto simili, per cui si può osservare che quanto elaborato in questa tesi possiede una certa flessibilità in termini di applicabilità a varie leghe di alluminio.

Bibliografia

- [1] Biliyar N. Bhat, “Aerospace Materials Characteristics”.
- [2] Adrian P. Mouritz, “Introduction to Aerospace Materials,” 2012.
- [3] Flake Campbell Jr, “Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials,” 2006.
- [4] Afaf M. Abd El-Hameed and Y. A. Abdel-Aziz, “Aluminium Alloys in Space Applications: A Short Report,” *Journal of Advanced Research in Applied Sciences and Engineering Technology*, vol. 22, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2021, doi: 10.37934/araset.22.1.17.
- [5] M. M. Finckenor, “Materials for Spacecraft,” Alabama.
- [6] Hanshan Dong, *Surface engineering of light alloys*. Woodhead Pub, 2010.
- [7] T. W. Clyne and S. C. Troughton, “A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals,” *International Materials Reviews*, vol. 64, no. 3, pp. 127–162, Apr. 2019, doi: 10.1080/09506608.2018.1466492.
- [8] X. Huang, “Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications.”
- [9] F. C. Walsh *et al.*, “Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, mg, Ti) alloys,” *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 87, no. 3. pp. 122–135, May 2009. doi: 10.1179/174591908X372482.
- [10] P. Jadhav, A. Bongale, and S. Kumar, “A review of process characteristics of plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy,” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, May 2021. doi: 10.1088/1742-6596/1854/1/012030.
- [11] L. Pezzato, C. Gennari, M. Franceschi, and K. Brunelli, “Influence of silicon morphology on direct current plasma electrolytic oxidation process in AlSi10Mg alloy produced with laser powder bed fusion,” *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-18176-x.
- [12] F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, and T. Lampke, “Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and applications,” *Coatings*, vol. 10, no. 7. MDPI AG, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/coatings10070628.
- [13] S. Shrestha, P. Shashkov, and B. D. Dunn, “Microstructural and thermo-optical properties of black Keronite PEO coating on aluminium alloy AA7075 for spacecraft materials applications,” 2006.

- [14] Wilfried. Ley, K. Wittmann, and Willi. Hallmann, *Handbook of space technology*. Wiley, 2009.
- [15] A. K. Sharma, "Surface engineering for thermal control of spacecraft," *Surface Engineering*, vol. 21, no. 3, pp. 249–253, Jun. 2005, doi: 10.1179/174329405X50118.
- [16] T. Arunnellaiappan, L. Rama Krishna, S. Anoop, R. Uma Rani, and N. Rameshbabu, "Fabrication of multifunctional black PEO coatings on AA7075 for spacecraft applications," *Surf Coat Technol*, vol. 307, pp. 735–746, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.043.
- [17] J. Pan, Y. Wen, L. Wang, Z. Wu, H. Dong, and Z. Ye, "Doping and defects: The coloring mechanism of black plasma electrolytic oxidation (PEO) films on aluminum alloys," *Surf Coat Technol*, vol. 431, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.128035.
- [18] K. Li, W. Li, G. Zhang, and P. Guo, "Preparation of black PEO layers on Al-Si alloy and the colorizing analysis," *Vacuum*, vol. 111, pp. 131–136, 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.10.008.
- [19] M. R. Bayati, H. Zargar, R. Molaei, F. Golestani-Fard, E. Kajbafvala, and S. Zanganeh, "One step growth of WO₃-loaded Al₂O₃ micro/nano-porous films by micro arc oxidation," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 355, no. 1–3, pp. 187–192, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.colsurfa.2009.12.018.
- [20] I. J. Hwang, K. R. Shin, J. S. Lee, Y. G. Ko, and D. H. Shin, "Formation of black ceramic layer on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in electrolyte containing Na₂WO₄," *Mater Trans*, vol. 53, no. 3, pp. 559–564, 2012, doi: 10.2320/matertrans.M2011263.
- [21] Y. Liu, J. Xu, Y. Gao, Y. Yuan, and C. Gao, "Influences of Additive on the Formation and Corrosion Resistance of Micro-arc Oxidation Ceramic Coatings on Aluminum Alloy," in *Physics Procedia*, Elsevier B.V., 2012, pp. 107–112. doi: 10.1016/j.phpro.2012.03.526.
- [22] R. Aliramezani, K. Raeissi, M. Santamaria, and A. Hakimizad, "Characterization and properties of PEO coatings on 7075 Al alloy grown in alkaline silicate electrolyte containing KMnO₄ additive," *Surf Coat Technol*, vol. 329, pp. 250–261, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.056.
- [23] A. M. Pillai, A. Rajendra, A. K. Sharma, P. Bera, S. Poornima, and S. Sampath, "Development of vanadium impregnated flat absorber composite PEO coating on AA6061 alloy," *Surf Coat Technol*, vol. 410, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.126891.
- [24] K. A. Anikin *et al.*, "Characteristics of Thermal Control Plasma Electrolytic Coatings on Aluminum Alloy," *Journal of Surface Investigation*, vol. 12, no. 3, pp. 531–534, May 2018, doi: 10.1134/S1027451018030229.

- [25] I. J. Hwang, D. Y. Hwang, Y. M. Kim, B. Yoo, and D. H. Shin, "Formation of uniform passive oxide layers on high Si content Al alloy by plasma electrolytic oxidation," *J Alloys Compd*, vol. 504, no. SUPPL. 1, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.074.
- [26] J. Li, H. Cai, and B. Jiang, "Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation," *Surf Coat Technol*, vol. 201, no. 21 SPEC. ISS., pp. 8702–8708, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.010.
- [27] M. Zhu, Y. Song, Z. Liu, D. Xu, K. Dong, and E. H. Han, "Optimization of thermal control and corrosion resistance of PEO coatings on 7075 aluminum alloy by frequency alteration," *Surf Coat Technol*, vol. 446, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128797.
- [28] Y. Wang, B. Jiang, T. Lei, and L. Guo, "Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse," *Mater Lett*, vol. 58, no. 12–13, pp. 1907–1911, May 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
- [29] "Space product assurance Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies ECSS Secretariat ESA-ESTEC Requirements & Standards Division Noordwijk, The Netherlands," 2008.
- [30] Miria M. Finckenor Kim K. de Groh, "A Researcher's Guide to: Space Environmental Effects," 2015.
- [31] A. de Rooij, "Corrosion in space," Noordwijk.

Ringraziamenti

Per primi non posso che ringraziare chi mi ha permesso di svolgere questa tesi. La mia relatrice, la prof.ssa Brunelli, è stata sempre disponibile e chiara nel tracciare la direzione di questo lavoro. Voglio, poi, ringraziare il mio correlatore, l'ing. Luca Pezzato, che mi è sempre stato vicino e mi ha dato un supporto tecnico ma soprattutto morale dall'inizio della tesi fino alla sua fine. Inoltre, voglio ringraziare tutto il personale del gruppo di ricerca di metallurgia dell'Università di Padova con cui ho avuto l'opportunità di collaborare: Francesca, Alessio, Mattia, Mirko, Lorena, Amira, Arshad, Claudio, Giulia e Massimiliano. Tutti voi avete reso più semplice questo lavoro, soprattutto quando si sono presentati dei problemi.

Voglio, poi, ringraziare i miei genitori per il loro supporto, soprattutto economico, in questi anni di studio. Ringrazio mia sorella Federica, che mi è stata vicina e mi ha sempre aiutato.

Ringrazio Elena, che in questi anni ha avuto la pazienza di aspettare e sopportare i miei carichi di lavoro e i momenti di sconforto. Grazie, soprattutto, per avermi insegnato a non mollare.

Grazie ai miei amici, in particolare, Filippo e Thomas, che da sempre sono al mio fianco e in questi anni mi hanno permesso di vivere attimi di spensieratezza quando ne avevo bisogno.

Voglio ringraziare i miei compagni di corso e i professori che ho incontrato in questi anni. Tutti mi avete trasmesso qualcosa e da ognuno di voi ho cercato di imparare il più possibile per essere la versione migliore di me stesso.

Infine, voglio ringraziare tutte le persone che in un modo o nell'altro mi hanno permesso di completare questo percorso, rendendomi l'uomo che oggi sono.