



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

L'effetto della corrente continua o pulsata sul rivestimento Plasma
Electrolytic Oxidation contenente particelle YAG:Ce

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Correlatore: Ing. Luca Pezzato

Ing. Alessio Settimi

Marilù Calisi 1203657

Anno Accademico 2019/2020

Indice

Sommario	1
Capitolo 1. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)	3
1.1 Descrizione del processo	3
1.2 Meccanismo di formazione del rivestimento PEO	7
1.3 Parametri che influenzano i rivestimenti PEO	10
1.4 Setup sperimentale	11
1.4.1 Ricerche bibliografiche per la scelta del setup sperimentale	14
Capitolo 2. Materiali utilizzati	17
2.1 Il substrato	17
2.2 Particelle YAG:Ce.....	17
2.2.1 Phosphors converted LEDs (pcLEDs) o Laser Activate Remote Phosphor (LARP) 19	
Capitolo 3. Strumentazione utilizzata	23
3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM).....	23
3.2 Stereomicroscopio	27
3.3 Diffrattometro a raggi X (XRD).....	28
3.4 Potenziostato	32
3.5 Conduttimetro	36
Capitolo 4. Risultati sperimentali	39
4.1 Misura della conducibilità elettrica	39
4.2 Analisi al microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	39
4.2.1 Immagini ottenute al SEM	40
4.2.2 Analisi EDS.....	50
4.3 Analisi con lo stereomicroscopio	55
4.4 Diffrattometro a raggi X (XRD).....	59
4.4.1 Spettri di diffrazione.....	59
4.5 Misure di fotoluminescenza	63
4.5.1 Spettri di fotoluminescenza.....	64
4.6 Analisi della resistenza a corrosione.....	65

4.6.1 Spettroscopia di impedenza (EIS)	66
Capitolo 5. Conclusioni.....	69
Bibliografia	71
Ringraziamenti.....	75

Sommario

Da vari anni l'industria ha iniziato ad utilizzare ed a supportare lo sviluppo di tecnologie di illuminazione allo stato solido SSL basate sui fosfori. Infatti, dall'abbinamento di un diodo LED con un fosforo si ottengono sistemi di illuminazioni largamente utilizzati i pcLEDs (phosphors converted LEDs). I fosfori sono infatti sostanze capaci di creare fenomeni di luminescenza quando colpiti da una radiazione.

Il fosforo più comune ad oggi è il granato di ittrio e alluminio drogato al cerio YAG:Ce.

La radiazione luminosa emessa dal LED, solitamente blu, costituisce una fonte di eccitazione per il fosforo il quale emette a sua volta una radiazione caratteristica gialla. Una parte della radiazione proveniente dal LED si meschia con quella emessa dal fosforo e ne risulta così uno spettro composto equivalente alla luce bianca.

Questo sistema di illuminazione presenta però alcuni svantaggi e per tale motivo attualmente si preferisce impiegare una nuova tecnica basata su sistemi di illuminazioni che utilizzano il Laser Activate-Remote Phosphor (LARP). Questa tecnica permette di ottenere un fascio luminoso di intensità maggiore.

Lo scopo di questa tesi è stato quello di realizzare su una matrice di alluminio uno strato di ossido con una distribuzione omogenea di fosfori in modo da garantire una buona conducibilità termica con proprietà di fotoluminescenza. In particolare è importante avere un'alta conducibilità termica al fine di evitare un aumento della temperatura nei punti colpiti dal fascio incidente, evitando al tempo stesso il deperimento dei fosfori utilizzati nella metodica.

L'alluminio utilizzato come substrato appartiene alla serie 1xxx mentre il fosforo utilizzato è lo YAG:Ce. Per questo lavoro la polvere di YAG:Ce non è stata sinterizzata in laboratorio ma è stata utilizzata quella commerciale. È stato scelto l'alluminio in quanto esso è dotato di alta conducibilità termica quindi in grado di disperdere il calore prodotto nell'esperienza.

Lo strato di ossido sulla superficie del campione è stato ottenuto mediante il processo denominato *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO) anche detto Micro arc oxidation (MAO). Infatti, il PEO permette di ottenere sulla superficie del campione un rivestimento composto sia dagli ossidi del substrato che dagli ossidi più complessi derivanti dalle soluzioni elettrolitiche scelte e dall'eventuale aggiunta di additivi nella soluzione stessa.

Introducendo all'interno della soluzione elettrolitica una concentrazione di particelle di YAG:Ce si ottiene un coating che contiene al suo interno una distribuzione di fosfori.

In questo lavoro viene valutato l'effetto dell'utilizzo della corrente pulsata unipolare rispetto alla classica corrente continua sulla distribuzione delle particelle all'interno del coating.

Il lavoro di tesi è stato svolto presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII) dell'università di Padova.

Capitolo 1. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

1.1 Descrizione del processo

L'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) è anche nota in letteratura anche come Micro-Arc Oxidation (MAO), Micro-Plasma Oxidation (MPO), Anode Sparks Deposition (ASD) e Micro-Arc Discharge Oxidation (MADO) e rappresenta un metodo utile per la produzione di strati ceramici sulla superficie dei metalli leggeri come Al, Ti e Mg e delle loro leghe.

I prodotti PEO vengono largamente utilizzati nell'industria aerospaziale, automobilistica e per la produzione di strumenti manifatturieri.

Il trattamento PEO deriva dal processo convenzionale denominato anodizzazione.

Quest'ultimo processo è stato sviluppato nel 1930 ed è ancora oggi una tecnica molto diffusa che consiste nell'ossidazione elettrolitica della superficie del campione [1]. Esso produce un film protettivo e decorativo sulla superficie del campione. È un processo tipico per le leghe di alluminio ma può essere effettuato anche su leghe di Mg e Ti. E' preferibile invece non eseguire il processo con un acciaio in quanto in un acciaio al carbonio non si formerebbe un ossido protettivo mentre con un acciaio inox è meglio utilizzare la passivazione per evitare l'eccessivo consumo di corrente [2].

Nello studio in esame si lavora con un campione di alluminio serie 1xxx. La serie 1xxx identifica l'alluminio industrialmente puro con un grado di purezza minima del 99.00%. L'alluminio è un materiale leggero, possiede un basso peso specifico ($2,7 \text{ Kg/dm}^3$) ed evidenzia un'ottima conducibilità termica ed elettrica.

La fase preliminare del processo di anodizzazione tradizionale consiste nella pulizia della superficie del campione con carte abrasive con granulometria variabile; eventualmente è possibile utilizzare gli ultrasuoni ponendo i campioni all'interno di un contenitore riempito di acetone o alcool. Successivamente il pezzo viene sottoposto ad asciugatura con aria compressa.

Uno schema del setup sperimentale tipico per il processo di anodizzazione tradizione è riportato in Figura 1.

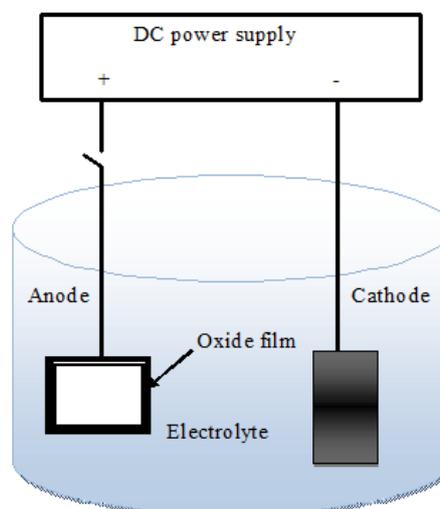
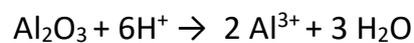
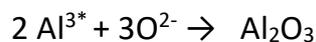


Figura 1: Rappresentazione schematica del setup utilizzato nel processo di anodizzazione [1]

In Figura 1 si nota la presenza dei due elettrodi, un anodo ed un catodo, immersi in una soluzione elettrolitica presente all'interno di un contenitore. Il campione in esame funge da anodo mentre il catodo è costituito da un elettrodo ausiliario che può essere per esempio una gabbia metallica.

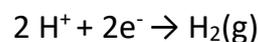
Gli elettrodi sono entrambi collegati ad un generatore di corrente.

Per un campione di alluminio le reazioni che si sviluppano all'anodo sono:



Quindi si nota come gli ioni si dirigono verso l'anodo e si producono ioni di alluminio caricati positivamente. Questi a loro volta si combinano formando ossido di alluminio Al_2O_3 .

Mentre, la reazione che si sviluppa al catodo è:



dove si nota come gli ioni idrogeno si dirigono verso il catodo dove vengono ridotti a gas.

Durante le reazioni che si vengono a creare all'anodo si nota come avvenga nei primi stadi e quindi nei primi secondi del processo, la formazione di uno strato di allumina (Al_2O_3); tale strato risulta denso ed uniforme sul substrato trattato. Questa formazione crea una sorta di barriera che produce un calo della tensione applicata dal generatore di corrente. Ciò determina un rallentamento nella successiva crescita dello strato. Questo si crea grazie alla dissoluzione dell'allumina che genera pori in superficie i quali vengono a loro volta riempiti da soluzione elettrolitica formando quindi un nuovo strato di ossido poroso e spesso.

Le soluzioni elettrolitiche utilizzate durante il processo di anodizzazione solitamente sono di tipo acido: acido cromatico, acido solforico, acido fosforico e acido ossalico. Gli elettrodi sono collegati alla fonte di alimentazione in corrente continua (Direct Current *DC*) e di conseguenza la corrente elettrica passa attraverso un elettrolita e converte la superficie metallica in uno strato di ossido compatto. Solitamente per questa tecnica si utilizzano tensioni costanti che variano da 20 a 80 V e bassa densità di corrente che variano da 1 a 10 A dm^{-2} . Le temperature del bagno variano da 20 a 23°C.

La superficie ossidata ottenuta risulta essere porosa, dura, resistente all'abrasione e più resistente a corrosione.

Con una matrice di alluminio in questo modo si ottengono spessori di al massimo 10 μm e si produce una resistenza a corrosione in ambienti con pH tra 4 e 8.5. Al di fuori di questo intervallo l'ossido si rompe facilmente e non protegge lo strato sottostante. Gli strati anodizzati sono spessi e quindi fragili se sottoposti ad una sollecitazione.

I rivestimenti ottenuti mediante Plasma Electrolytic Oxidation sono una valida alternativa a quelli ottenuti con la convenzionale anodizzazione. Con questo trattamento si opera con energie molto alte ed in questo modo si ottengono rivestimenti composti non solo dagli ossidi del substrato ma anche da quelli più complessi dipendenti dalle soluzioni elettrolitiche utilizzate e dall'eventuale aggiunta di additivi nella stessa soluzione.

In questo modo si può variare di molto la composizione e la densità del rivestimento ottenuto garantendo importanti risultati. Il trattamento PEO può migliorare la resistenza a corrosione e migliorare altre proprietà quali quelle tribologiche, ottiche, dielettriche [3].

L'utilizzo del PEO comporta numerosi vantaggi rispetto al convenzionale processo di anodizzazione quali:

- Le caratteristiche e le proprietà del substrato utilizzato non vengono alterate
- lo sviluppo di uno strato di ossido più duro
- lo sviluppo di un rivestimento che può evidenziare differenti proprietà a seconda degli elementi presenti nell'elettrolita ed incorporati nello strato di ossido
- la passività chimica
- un'adesione elevata sotto sforzo meccanico o ciclo termico dovuta ad una minore rigidità
- la possibilità di utilizzare campioni anche di grandi dimensioni con geometria complessa
- l'apparecchiatura è semplice ed economica e non necessita di particolari condizioni come il sottovuoto o il controllo di temperatura

I rivestimenti superficiali formati mediante Plasma Electrolytic Oxidation infatti possono offrire una durezza di 2-4 volte maggiore rispetto a quella ottenuta con l'anodizzazione.

I rivestimenti ottenuti con il PEO sono caratterizzati dalla loro resistenza all'usura, dalla resistenza alla corrosione e dalla stabilità termica e chimica.

Nella tecnica Plasma Electrolytic Oxidation si utilizzano alte tensioni che variano da 120 a 800 V e sono superiori rispetto alla tensione di rottura del dielettrico (breakdown voltage). La tensione può essere generata in forma di corrente continua, alternata, pulsata unipolare e pulsata bipolare e a seconda del tipo di corrente utilizzata sulla superficie del campione si verranno a formare scariche sotto forma di scintille, bagliori o micro archi. L'utilizzo di una corrente rispetto all'altra influenza il tipo di rivestimento che si ottiene.

Le differenze tra la tecnica di anodizzazione e la tecnica PEO sono mostrate in Tabella 1.

Proprietà	Anodizzazione convenzionale	Ossidazione elettrolitica al plasma
Densità di corrente [A/dm^{-2}]	<10	<30
Voltaggio [V]	20-80	100-800
Pretrattamento del substrato	Critico	Meno critico
Elettrolita tipico	Acido	Neutro/Alcalino
Spessore del rivestimento [μm]	<10	<200
Controllo della temperatura	Critico	Non molto importante
Micro durezza [HV]	≤ 500	$\leq 1400-1700$
Adesione al substrato	Moderata	Molto alta
Resistenza a fatica [10^7 cicli/MPa]	100-210	160-270
Energia consumata [$KWhm^{-2}\mu m^{-1}$]	0.1-0.5	3-26..7
Resistenza a corrosione	Buona	Ottima

Tabella 1: Differenze tra processo di anodizzazione convenzionale e Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) [1]

Nel processo PEO si utilizzano soluzioni elettrolitiche che non creano problemi all'ambiente in quanto sono atossiche, alcaline (pH che varia da 7 a 12) e senza la presenza di metalli pesanti. Il consumo di energia è maggiore nella tecnica PEO rispetto all'anodizzazione. La scelta delle numerose variabili in gioco influisce sulla struttura, composizione e morfologia del rivestimento PEO.

Così come per l'anodizzazione, prima di sottoporre il campione al trattamento PEO è opportuno trattarlo con carta abrasiva con diversa granulometria e/o con ultrasuoni,

immerso in acetone o alcol all'interno di un becher circondato da acqua distillata, in modo da ottenere una finitura superficiale uniforme.

La rappresentazione schematica della strumentazione per il trattamento PEO è riportata in Figura 2.

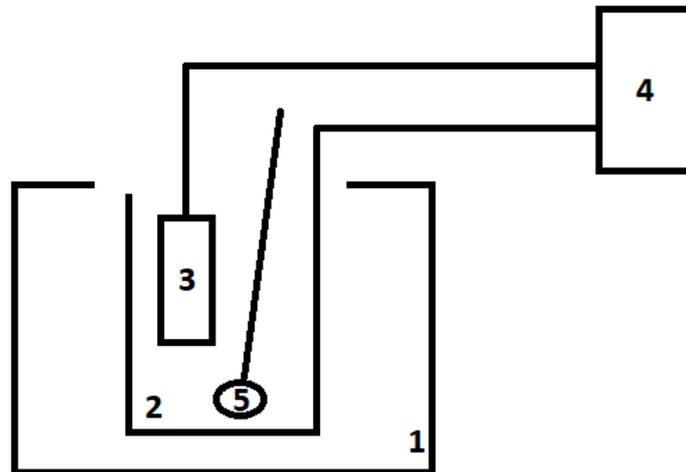


Figura 2: Schema del setup sperimentale per il processo PEO

Analizzando la Figura 2 si nota come l'apparecchiatura è costituita da un becher (1) posto sotto una cappa aspirante che funge da isolamento e sfiato per i fumi che si formano durante il trattamento. Il campione da lavorare rappresenta l'anodo (3) ed è collegato ad una fonte di alimentazione ad alta tensione Direct Current (4) ed immerso in un'opportuna soluzione elettrolitica all'interno del becher. Il catodo (2) è costituito da una gabbia metallica che viene immersa nel bagno elettrolitico. Infine, è presente un miscelatore dall'alto (5) per assicurare l'agitazione della soluzione durante il processo.

Inoltre il becher è collegato ad un sistema di raffreddamento che permette di mantenere la temperatura del bagno costante evitando l'evaporazione o il bollore della soluzione.

Il campione ottenuto dopo il trattamento viene estratto dal bagno e successivamente pulito con acqua ed asciugato con aria compressa.

1.2 Meccanismo di formazione del rivestimento PEO

Il processo PEO teoricamente può essere suddiviso in tre stadi che si verificano contemporaneamente[1]. Questi stadi del processo sono:

- 1) la formazione di uno strato di ossido all'interfaccia metallo ossido ed il conseguente spostamento dell'elettrolita dallo strato di ossido al substrato scelto

- 2) la rottura dello strato di ossido appena formatosi
- 3) la rottura del dielettrico con formazione di micro scariche di breve durata su tutta la superficie del pezzo.

Un esempio di micro-scariche che si vengono a formare sono riportate in Figura 3.



Figura 3: Rappresentazione di una scarica uniformemente distribuita sulla superficie dell'anodo

Queste micro scariche sono distribuite uniformemente sulla superficie dell'anodo e possono variare il colore da bianco a giallo o arancione a seconda della tensione applicata. Le micro scariche favoriscono la creazione di un canale di scarica per l'espulsione diretta di alluminio fuso (Al^{3+}) che viene ossidato, idrolizzato, precipitato e fuso sul pezzo.

La rottura dielettrica provoca un forte aumento della temperatura locale che produce acqua e vapore gassoso che arrivano ad alta pressione e questo porta all'ossidazione dell'acqua e alla formazione dell'ossigeno.

Al fine di analizzare il processo elettrolitico in oggetto bisogna fare riferimento ad un modello teorico dove l'interfaccia elettrodo-elettrolita è rappresentata da un sistema bifase dove il confine tra metallo ed elettrolita è costituito da uno strato a doppia carica [4]. Inoltre esistono sistemi a quattro fasi dove è necessario considerare anche il dielettrico ed il gas. Per comprendere meglio questo processo bisogna fare riferimento al grafico corrente-voltaggio riportato in Figura 4.

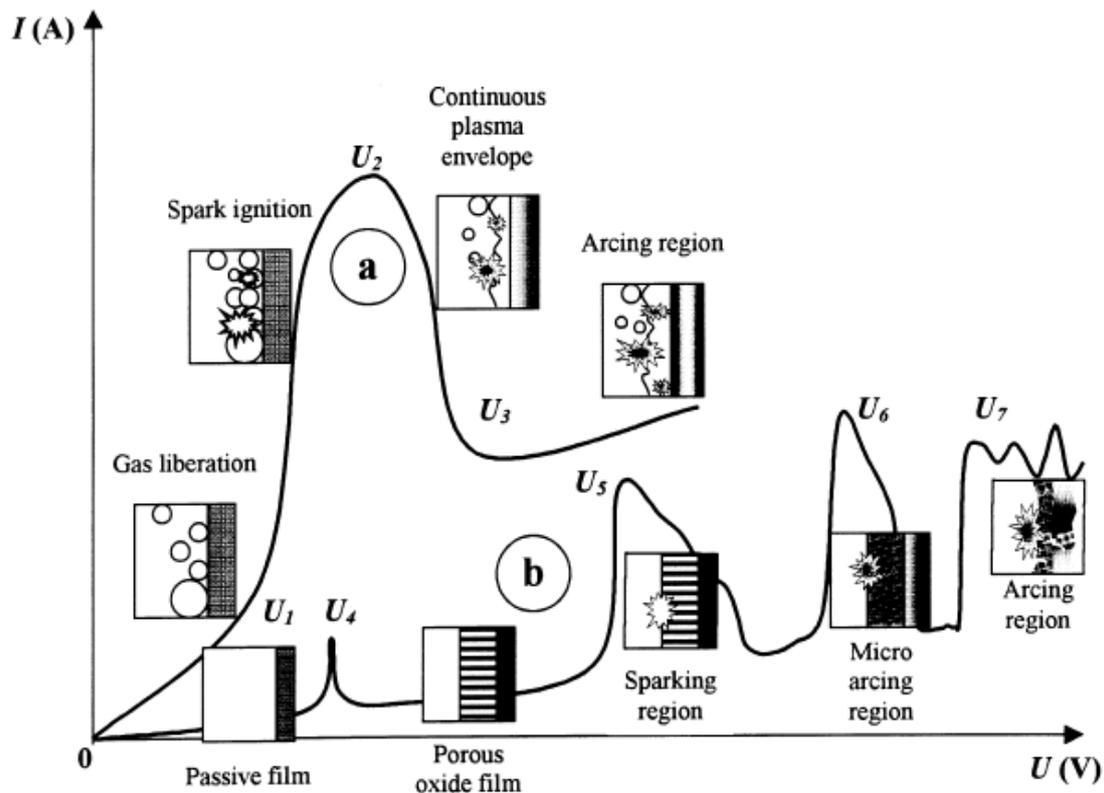


Figura 4: Rappresentazione dei due differenti andamenti nel processo di plasma elettrolisi: in a) le scariche si formano vicino alla zona elettrodica, in b) le scariche si formano nello strato dielettrico in superficie elettrodica [4].

In Figura 4 si rappresentano due processi di plasma elettrolisi:

- in **a** un modello in cui viene liberati gas o dall'anodo o dal catodo
- in **b** un modello in cui si forma uno strato di ossido superficiale

In generale, si denota che all'aumentare della tensione aumenta la corrente e ciò risulta essere più evidente per il processo **a** in particolare nel tratto di curva 0- U_2 rispetto al processo **b** nel tratto 0- U_4 .

Nel sistema **a** si nota come nel tratto da U_1 a U_2 si manifesta al fenomeno della luminescenza e all'aumento continuo della corrente che però risulta essere ridotto a causa della liberazione di prodotti gassosi sulla superficie dell'elettrodo. Nel punto U_2 si ha il massimo del valore di corrente e successivamente nel tratto U_2 - U_3 si assiste ad una diminuzione. Questa diminuzione è dovuta all'elettrodo che essendo circondato da una nuvola di plasma e vapore mostra una minore conducibilità elettrica. Nel punto U_2 il campo elettrico E che si forma è abbastanza forte da permettere l'inizio del processo di ionizzazione del vapore. Il processo di ionizzazione è visibile dapprima come una scintilla di rapida durata nelle bolle

gassose e successivamente diventa un bagliore uniformemente distribuito nel plasma. Dal punto U_3 il bagliore si trasforma in un forte arco con emissione acustica a bassa frequenza.

Nel processo **b** si nota come il layer passivo già presente in superficie, tende a dissolversi e sparire completamente nel punto U_4 che quindi risulta essere pari al potenziale di corrosione. Nel tratto U_4 - U_5 sulla superficie dell'elettrodo si sviluppa uno strato poroso. Nel punto U_5 il campo elettrico E che si forma è abbastanza forte da permettere la frattura dello strato di ossido con conseguente formazione di scintille sulla superficie dell'ossido che contribuiscono alla crescita dello strato di ossido stesso. Nel punto U_6 le scariche diventano sempre più grandi ma lente a causa del processo di ionizzazione termica. Nell'ultimo tratto U_6 - U_7 la ionizzazione termica viene arrestata da cariche negative che si trovano nello strato di ossido e le scariche che si formano in questo tratto sono di minore intensità e di minore durata rispetto alle precedenti. Queste micro-scariche vengono adesso chiamate micro-archi e sono responsabili della fusione del film creato e dell'eventuale formazione di strato con presenza di elementi o specie che si trovano nella soluzione elettrolitica. E' bene non superare il punto U_7 in quanto si genererebbero scariche così forti da causare la frattura del film e la produzione di crack termici sull'elettrodo.

1.3 Parametri che influenzano i rivestimenti PEO

I rivestimenti PEO ottenuti possono presentare caratteristiche e microstrutture differenti dovuti alla variazione di parametri che influenzano il processo. I parametri che maggiormente influenzano il rivestimento sono [1]:

- *il substrato del materiale* che induce la formazione dell'ossido. La struttura del rivestimento è fortemente influenzata dal substrato scelto. E' noto che utilizzando materiali come Al, Mg, Ti si producono rivestimenti con rispettivamente Al_2O_3 , MgO, TiO_2 . Utilizzando invece leghe di alluminio con alto contenuto di silicio o rame si producono difetti e rivestimenti irregolari. L'alluminio serie 1xxx produce rispetto alle altre serie esistenti rivestimenti più porosi.
- *la soluzione elettrolitica utilizzata* che può essere di varia natura. In questa tecnica a differenza dell'anodizzazione vengono utilizzate soluzioni elettrolitiche ecologiche che possono essere a base di idrossido di sodio, di silicati, di fosfati o di alluminati. Nella soluzione a base di silicati, fosfati e alluminati, nel rivestimento vengono inglobati rispettivamente SiO_3^{2-} , AlO_2 e PO_4^{3-} e questi influenzano le proprietà meccaniche e tribologiche dei campioni ottenuti. Quindi in base alla soluzione utilizzata si ottengono rivestimenti con caratteristiche e proprietà differenti tra loro.
- *l'aggiunta di additivi*, come particelle in soluzione, modifica la composizione del rivestimento e di conseguenza lo spessore e tutte le sue proprietà. A seconda degli additivi aggiunti in soluzione si ottengono risultati differenti.

- *il tempo di trattamento* consente di produrre rivestimenti con spessore differente. E' possibile effettuare trattamenti con durata di qualche minuto fino a trattamenti con durata di alcune ore.
- *i parametri elettrici* condizionano la morfologia, la durezza e la crescita del rivestimento. Durante il trattamento PEO il catodo e l'anodo sono collegati ad un generatore di tensione il quale applica un differenza di potenziale agli estremi di un conduttore che permette di far rimanere valido il campo elettrico e di conseguenza la corrente. E' possibile lavorare in corrente continua Direct Current (DC), corrente alternata Alternative Current (AC), corrente unidirezionale pulsante Unipolar Pulsed (UP), corrente bipolare pulsante Bipolar Pulsed.
 Per corrente continua si intende una corrente che rimane costante nel tempo. Invece, la corrente alternata è una corrente che cambia nel tempo e segue un andamento di tipo sinusoidale. Per ottenere una corrente di tipo pulsato si parte da un generatore di corrente continua. La differenza tra la corrente pulsata unipolare e quella bipolare è che nella prima vi è solo la componente positiva mentre nella seconda è presente anche la componente negativa.
 Inoltre durante il processo PEO è importante considerare anche l'influenza della densità di corrente, della frequenza, della tensione e del duty cycle. Per duty cycle si intende il rapporto tra il livello alto del segnale ed il periodo totale. Questo viene espresso in percentuale.
 In generale, con una corrente di tipo continuo è possibile ottenere rivestimenti con uno spessore ridotto e con un'elevata porosità rispetto a quelli ottenuti con una corrente di tipo alternato o pulsato. L'utilizzo di una corrente pulsata permette di regolare la scarica che si forma. La corrente pulsata bipolare permette di ottenere rivestimenti spessi e densi che migliorano la resistenza a corrosione.
- *la temperatura di esercizio* è importante in quanto a basse temperature il potenziale di ossidazione del substrato è basso e ciò induce la formazione di un coating molto sottile e poco duro. L'alta temperatura invece causa la diminuzione dello spessore e della durezza del coating. E' bene lavorare sempre con temperature di lavoro tra i 20°C e i 40°C.

1.4 Setup sperimentale

Il trattamento PEO è stato eseguito su un substrato metallico più precisamente in alluminio serie 1xxx (alluminio commercialmente puro con una purezza minima del 99.9%). Il materiale messo a disposizione consisteva in una lamina sottile dalla quale sono stati ricavati, con una troncatrice, i campioni da utilizzare. Questi ultimi avevano tutti una dimensione di 4 x 2 cm.

Il setup sperimentale consisteva in un becher dotato di camicia connessa ad un bagno termostato. Nel bagno termostato veniva inserito del ghiaccio che permetteva di controllare la temperatura della soluzione.

All'interno del becher veniva immessa la soluzione elettrolita scelta ed una gabbia metallica che fungeva da catodo.

Il campione, che fungeva da anodo, veniva immerso all'interno del becher sempre della stessa area (2 x 2 cm). La distanza tra anodo e catodo è stata mantenuta costante durante tutti gli esperimenti effettuati.

L'anodo e il catodo erano poi collegati mediante dei morsetti ad un generatore di corrente, il TDK LAMBA, che lavora in tensione continua costante. Per la generazione di un segnale pulsato PWM (Pulsed Widht Modulation) è stato appositamente costruito un dispositivo che permetteva la chiusura e l'apertura del contatto elettrico. In questo modo è stato possibile analizzare le differenze tra l'uso di una corrente pulsata rispetto all'utilizzo della corrente continua.

Inoltre si è deciso di lavorare in corrente pulsata unipolare e non bipolare. La tensione è stata impostata al massimo valore ammissibile dal generatore stesso pari a 315 V mentre la corrente è stata impostata ad un valore di 4 A. La frequenza è stata impostata a 20 Hz con un duty cycle del 50% e quindi con un livello alto di uguale durata al livello basso. In Figura 5 si riporta uno schema della forma dell'impulso.

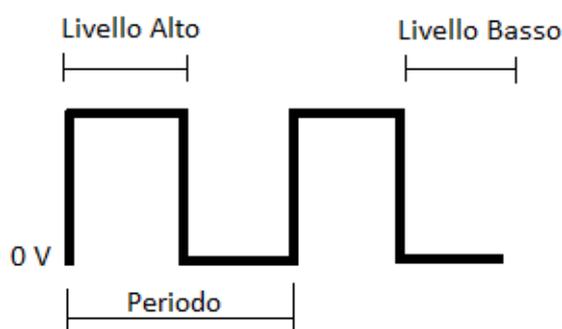


Figura 5: Schema della forma dell'impulso

La soluzione elettrolitica scelta conteneva silicati di sodio, idrossidi di sodio con l'aggiunta o meno di disperdente. Tale disperdente, il Sodium Dodecil Solfato $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$, veniva introdotto solo nel momento dell'aggiunta delle particelle in soluzione elettrolitica. In Tabella 2 si riportano le concentrazioni utilizzate per le soluzioni elettrolitiche.

Soluzione	Na ₂ SiO ₃ [g/L]	NaOH [g/L]	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ [g/L]
1	25	2.5	0
2	25	2.5	0.2

Tabella 2: Dati relativi alle concentrazioni utilizzate per l'elettrolita

All'interno delle soluzioni elettrolitiche sono state aggiunte le polveri di YAG:Ce (fosfori) con una concentrazione ottimale stabilita in partenza di 15g/L [5].

Nel caso dell'aggiunta di particelle in soluzione, quest'ultima è stata agitata o mediante agitazione dall'alto con aria compressa o mediante ancoretta e agitatore magnetico in modo da evitare accumuli sul fondo che potevano invalidare il risultato ottenuto.

Inoltre, ogni soluzione è stata utilizzata per produrre al massimo 4 campioni.

Dopo un primo periodo di prove necessarie per individuare i valori più adeguati dei vari parametri utilizzati è emerso ad esempio che il tempo di trattamento che portava ad un migliore risultato era di massimo 10 minuti in corrente continua e di 10 minuti con corrente pulsata per i campioni senza fosfori. Mentre il tempo di trattamento massimo per i campioni con particelle inglobate era di 3 minuti in corrente continua e di 10 minuti in corrente pulsata. La scelta di questi tempi di trattamento è dovuta al rischio di ottenere, per periodi temporali più ampi, rivestimenti non omogenei o non aderenti al substrato; infatti il forte innalzamento della temperatura del bagno elettrolitico legata a sua volta all'intensità della scarica formatasi potrebbe determinare un rivestimento non adeguato.

I campioni ottenuti e poi analizzati sono riportati in Tabella 3:

Nome campione	Soluzione utilizzata	Quantità YAG:Ce [g/L]	Corrente elettrica utilizzata
A	1	0	Corrente continua
B	1	0	Corrente continua
C	1	0	Corrente pulsata
D	1	0	Corrente pulsata
E	2	15	Corrente continua
F	2	15	Corrente pulsata
G	2	15	Corrente pulsata

Tabella 3: Tabella riassuntiva dei campioni prodotti e successivamente esaminati

Al termine di ogni prova i campioni ottenuti sono stati lavati con acqua ed asciugato con aria compressa.

1.4.1 Ricerche bibliografiche per la scelta del setup sperimentale

Prima di iniziare il percorso di tesi sperimentale è stato opportuno consultare in letteratura [6, 7, 8, 9] le scelte operative di altri autori al fine di identificare i parametri ottimali. Tutti gli articoli sono basati sull'utilizzo di particelle in soluzione e sull'influenza del tipo di corrente utilizzata sul rivestimento ottenuto. I parametri utilizzati dagli autori sono riportati in Tabella 4.

Tali lavori vengono presi in considerazione in quanto attinenti all'oggetto di questa tesi.

	Substrate	Electolyte	Particles	Current density	Frequency	Duty Cycle	Duration Time	T
6	Al 6061 15x15x3 mm	Na ₂ SiO ₃ 15g/L, NaOH 0.1 g/L, C ₃ H ₈ O ₃ 3 ml/L	MgO micro powder 0, 2, 4, 6, 8 g/L	7 A/dm ²	100 Hz	40%	30 min	30±2° C
7	Al serie 1000 5x5x0.1 cm	Na ₂ SiO ₃ ·5H ₂ O 7g/L KOH 2.5 g/L Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 5 g/L Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Si ₃ N ₄ nanoparticles 0, 0.5, 1.5 g/L	10 A/dm ²	1000 Hz	25%, 50%, 80%	10 min	25°C
8	Al 7075 20x12 mm	Na ₂ SiO ₃ 10g/L, KOH 2g/L	TiO ₂ nanoparticles 3 g/L (φ 30nm)	5.6 A/dm ²	2000 Hz	20%, 40% (bipolare)	1 h	25±1° C
9	ZL105 aluminum alloy	Various phosphates were mixed together	Y ₂ O ₃ particles 0, 1, 2, 3, 4 wt% (900 nm)	6 A/dm ²	100 Hz	50%	30 min	<30°C

Tabella 4: Parametri utilizzati dai vari autori per lo svolgimento dell'attività sperimentale [6,7,8,9]

I risultati ottenuti nei lavori suddetti sono riportati in Tabella 5 e Tabella 6.

E' bene precisare che nell'articolo 7 gli autori variano numerosi parametri tra cui la concentrazione delle particelle, la soluzione elettrolitica ed il duty cycle.

	Grafico Tensione-Tempo	Morfologia superficiale	Distribuzione elementi
6	All'aumentare della concentrazione di polvere di MgO la tensione aumenta fino a 6g/L rispetto al substrato senza aggiunta mentre diminuisce per 8 g/L. La massima tensione si ha per 4g/L.	Con l'aggiunta di micro polvere il diametro dei micro pori in superficie è aumentato e sono presenti fori più lineari.	Mg si distribuisce in modo omogeneo dopo l'aggiunta di polvere MgO, la quantità di additivo ha uno scarso effetto sulla distribuzione dell'elemento.
7	All'aumentare del duty cycle la tensione di breakdown diminuisce. Non si ha nessuna relazione diretta tra la tensione di rottura e la concentrazione di nanoparticelle.	Dimensione dei pori maggiore per APB che utilizza 1.5 g/L di particelle in soluzione con un duty cycle dell'80%.	Con una maggiore concentrazione di Si ₃ N ₄ e cicli di lavoro più elevati si formano le fasi di mullite e α-Al ₂ O ₃ . La reazione per formare la mullite diminuisce la quantità di particelle nello strato PEO. Si e N sono gli elementi dovuti all'uso delle particelle. Si aumenta all'aumentare della quantità di nanoparticelle.
8	Tensione massima di 701 V per il campione senza aggiunte e 684 V per il campione con aggiunte. Le differenze ottenute risultano trascurabili, le nanoparticelle non hanno alcun effetto sul comportamento tensione-tempo.	Morfologia pancake-like. Presenza di micro pori in superficie. Superficie più porosa con corrente unipolare rispetto a corrente bipolare. Rivestimenti più porosi	Presenza di rutilo nel rivestimento. Le intensità del picco sono le stesse per tutti i rivestimenti quindi l'incorporazione di nanoparticelle non è influenzato dalle forme d'onde applicate. Incorporazione inerte.
9	La tensione subisce un aumento apparente rispetto a nessuna aggiunta di particelle. Per concentrazione del 4% in peso la tensione prima aumenta e poi diminuisce. La massima tensione si ha per il 3 % in peso.	Microstruttura porosa con presenza di crepe sulla superficie. Il numero di micro-pori sul rivestimento è diminuito gradualmente con l'aumento di concentrazione di particelle Y ₂ O ₃ .	Elemento Y distribuito uniformemente nei rivestimenti. Il contenuto di Y e P è aumentato gradualmente mentre il contenuto di O cambia di poco. Il contenuto di Al diminuisce per basse aggiunte per poi aumentare mentre l'elemento Si diminuisce all'aumentare della concentrazione di particelle.

Tabella 5: Andamento evidenziato dagli autori del grafico tensione-tempo, sulla morfologia superficiale e sulla distribuzione degli elementi [6,7,8,9]

	Spessore rivestimento	Durezza	Resistenza a corrosione
6	Aumenta fino a 6g/L di MgO per poi diminuire per concentrazioni maggiori.	Aumenta fino a 6g/L per poi diminuire per concentrazioni maggiori.	Risultato migliore con concentrazione di polvere di 2g/L.
7	Spessore nettamente superiore per APB che utilizza 1.5g/L di particelle in soluzione con un duty cycle dell'80%. A parità di duty cycle e con una concentrazione di particelle di 0.5g/L APD presenta uno spessore inferiore. Gli altri campioni presentano rivestimenti con spessori simili tra loro.		La resistenza a corrosione dipende dallo spessore del rivestimento. L'aggiunta di nanoparticelle Si3N4 aumenta lo spessore del rivestimento PEO ma la resistenza alla corrosione di ad esempio APB, non viene migliorata. L'additivo borato di sodio idrato aumenta la resistenza a corrosione per la formazione di uno strato di ossido più compatto.
8	Spessore maggiore per rivestimenti creati utilizzando la corrente bipolare rispetto all'unipolare. Lo spessore del rivestimento è ridotto dall'incorporazione di nanoparticelle. Un leggero aumento di spessore si evidenzia con l'aumento del duty cycle.		Migliore resistenza a corrosione per rivestimenti prodotti con forme d'onda bipolare con duty cycle del 40%.
9	Spessore aumenta gradualmente per aggiunte dallo 0% al 3% in peso per poi diminuire per aggiunte del 4% in peso.	Micro-durezza aumenta fino al 3% in peso e poi diminuisce per il 4% in peso.	Il tasso di corrosione dei rivestimenti MAO si è ridotto di 4-5 ordini di grandezza rispetto al substrato. Con l'aggiunta di particelle la resistenza a corrosione aumenta.

Tabella 6: Andamento evidenziato dagli autori sullo spessore del rivestimento ottenuto, sulla durezza e sulla resistenza a corrosione del campione [6,7,8,9]

Tra i vari articoli citati in Tabella 4,5 e 6 quello maggiormente considerato nel lavoro sperimentale è stato l'articolo 9. Infatti, i risultati ottenuti dagli autori rispecchiavano gli obiettivi prefissati dall'esperienza di tesi quali: la presenza di porosità che diminuiva gradualmente con l'aumento della concentrazione di particelle di Y_2O_3 , la distribuzione uniforme dell'elemento ittrio ed un aumento della resistenza a corrosione con l'aggiunta di particelle nel rivestimento.

Quindi come base di partenza si è deciso di utilizzare alcuni parametri quali la densità di corrente, il duty cycle, la frequenza e la temperatura del bagno elettrolitico impiegati dagli autori dell'articolo 9.

Capitolo 2. Materiali utilizzati

2.1 Il substrato

Il materiale utilizzato per lo studio in esame è l'alluminio. L'alluminio è uno dei metalli più presenti sulla crosta terrestre anche se la sua estrazione richiede una notevole quantità di energia [2]. Possiede una densità di 2.7 g/cm^3 che corrisponde ad un terzo di quella dell'acciaio con un punto di fusione di 660°C , un'ottima conducibilità termica, un'elevata conducibilità elettrica, un'elevata duttilità e malleabilità, un basso costo.

Lo standard ASTM prevede che le leghe di alluminio siano denominate con due metodi diversi a seconda dell'impiego del materiale per lavorazioni plastiche o per fonderia.

La classificazione dell'alluminio per lavorazioni plastiche prevede la divisione in 8 diversi tipi: la serie 1xxx (commercialmente puro), 2xxx (lega Al-Cu), 3xxx (lega Al-Mn), 4xxx (lega Al-Si), 5xxx (lega Al-Mg), 6xxx (lega Al-Mg-Si), 7xxx (lega Al-Zn) e 8xxx (altre leghe). Più precisamente la prima cifra indica il gruppo di appartenenza, la seconda indica le variazioni della composizione di partenza, le ultime due cifre indicano le leghe mentre nella serie 1xxx indicano il grado di purezza.

Le leghe di alluminio per fonderia prevedono la divisione in 8 classi che prevedono la medesima designazione con l'aggiunta di una quinta cifra "0": 1xxx0 (Al puro), 2xxx0 (lega Al-Cu), 3xxx0 (lega Al-Si), 4xxx0 (lega Al-Mg), 5xxx0 (lega Al-Mg), 7xxx0 (lega Al-Zn), 8xxx0 (lega Al-Sn) e 9xxx0 (leghe madri).

L'alluminio utilizzato per lo studio è la lega 1050. Si tratta di un alluminio commercialmente puro con assenza di elementi in lega e con una purezza minima del 99,9%. E' caratterizzato da una buona resistenza a corrosione se paragonato con le altre tipologie di alluminio in commercio ma possiede scarse proprietà meccaniche (R_m 100-1500 MPa). Questa serie presenta anche una buona conducibilità termica ed elettrica.

2.2 Particelle YAG:Ce

Nel lavoro di tesi sono stati utilizzati i fosfori che sono sostanze in grado di dare vita a fenomeni di luminescenza se colpiti da un'opportuna irradiazione. I fosfori sono molto importanti per le tecnologie di illuminazione in quanto sono capaci di convertire la radiazione UV blu emessa dai LED in una radiazione bianca [10,11]. I LED forniscono una lunghezza d'onda corta capace di fornire l'energia necessaria all'eccitazione dei fosfori i quali emettono una radiazione. La lunghezza d'onda della radiazione emessa è maggiore rispetto a quella della fonte di eccitazione. I fosfori in base alla composizione chimica del reticolo cristallino possono essere di diversi tipi: ossidi, granati, nitruri, solfuri, alluminati, silicati, drogati con diversi metalli di transizione o delle terre rare capaci di rilasciare radiazioni.

Il fosforo più comune per l'utilizzo di LED bianchi è lo YAG:Ce (granato ittrio-alluminio attivato con cerio, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$). Questo viene utilizzato nel lavoro di tesi e si presenta come una polvere di colore giallo paglierino. Le dimensioni medie delle particelle commerciali utilizzate sono di 10 μm e possiedono una forma sferoidale.

Il reticolo cristallino dello YAG è riportato in Figura 6. Lo YAG può essere ottenuto mediante vari metodi di sintesi come sol-gel, combustione, deposizione.

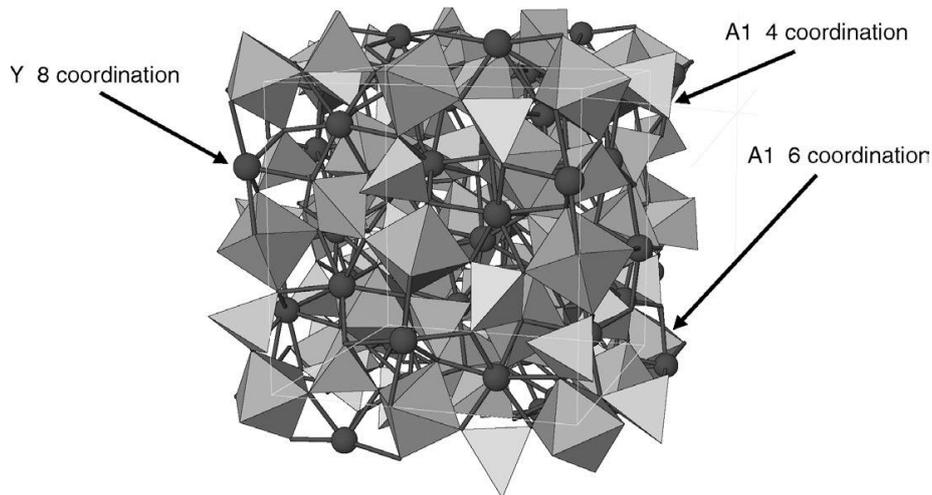


Figura 6: rappresentazione del reticolo dello YAG [10]

La Figura 6 evidenzia che l'ittrio (Y) possiede un numero di coordinazione 8 mentre l'alluminio (Al) possiede sia un numero di coordinazione di 6 che 4 in base alla struttura a cui appartiene (tetraedrica o ottaedrica). Inoltre, si nota come lo ione Ce^{3+} sostituisce il sito di Y^{3+} .

Uno ione Ce^{3+} possiede una configurazione elettronica $4f^1$ con due stati fondamentali $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$. Quando l'elettrone viene eccitato passa dallo stato 4f a quello 5d, l'elettrone 5d della configurazione $4f^05d^1$ crea un termine 2D che anch'esso è suddiviso dall'accoppiamento spin-orbita in due livelli di energia inferiori $^2D_{3/2}$ e $^2D_{5/2}$. Gli elettroni che adesso si trovano nel livello energetico $^2D_{5/2}$ sono instabili e vorrebbero rilassarsi nello stato a più bassa energia $^2D_{3/2}$. Il fenomeno della fluorescenza è dovuto alla transizione da $^2D_{3/2}$ a $^2F_{7/2}$ o $^2F_{5/2}$.

Una rappresentazione schematica della configurazione elettronica è riportata in Figura 7.

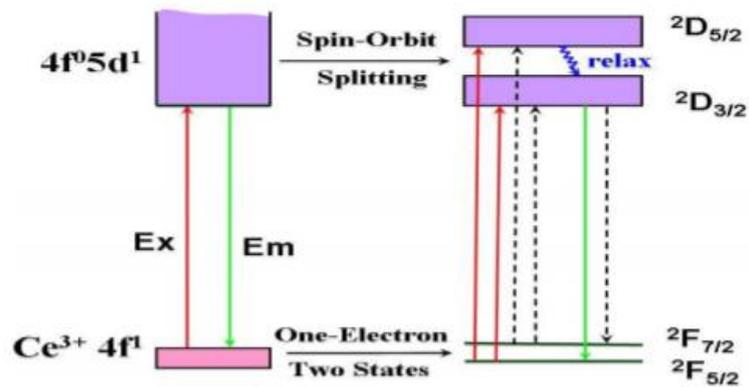


Figura 7: Rappresentazione dei livelli energetici dello YAG:Ce e del fenomeno di fotoluminescenza [11]

Variando la concentrazione di Ce^{3+} si hanno risultati diversi. In particolare, per una maggiore aggiunta di Ce^{3+} si assiste ad un red-shift. Questo red-shift si ottiene anche all'aumentare della temperatura; in particolare per temperature che aumentano da 25 a 300°C si hanno valori che variano da 560 a 570 nm. L'andamento dei picchi di fotoluminescenza al variare della temperatura sono riportati in Figura 8.

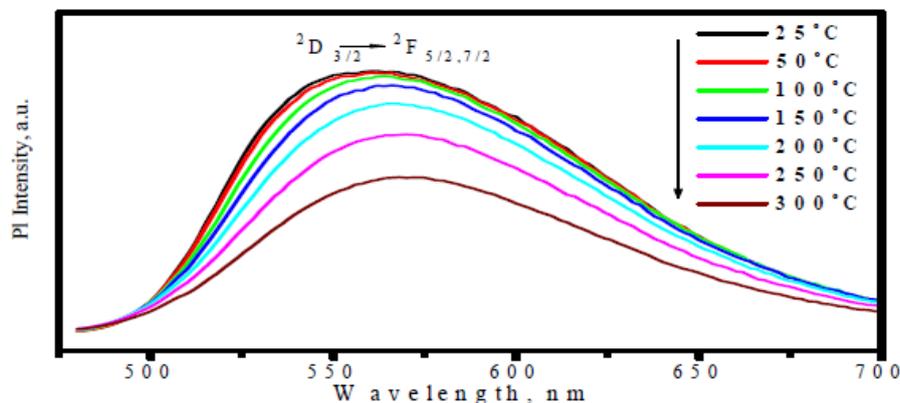


Figura 8: Andamento dello spettro di emissione dello YAG:Ce all'aumentare della temperatura [11]

2.2.1 Phosphors converted LEDs (pcLEDs) o Laser Activate Remote Phosphor (LARP)

L'SSL o illuminazione a stato solido che permette di ottenere luce bianca può essere creata mediante l'utilizzo di diverse tecniche riportate in Figura 9. Tra queste si identificano[12]:

- A. la combinazione di LED di diversi colori quali rosso, verde e blu (RGB) che permettono di creare uno spettro visibile molto ampio
- B. l'uso di LED convertiti al fosforo pcLEDs (phosphors covered LEDs)
- C. una combinazione delle prime due tecniche

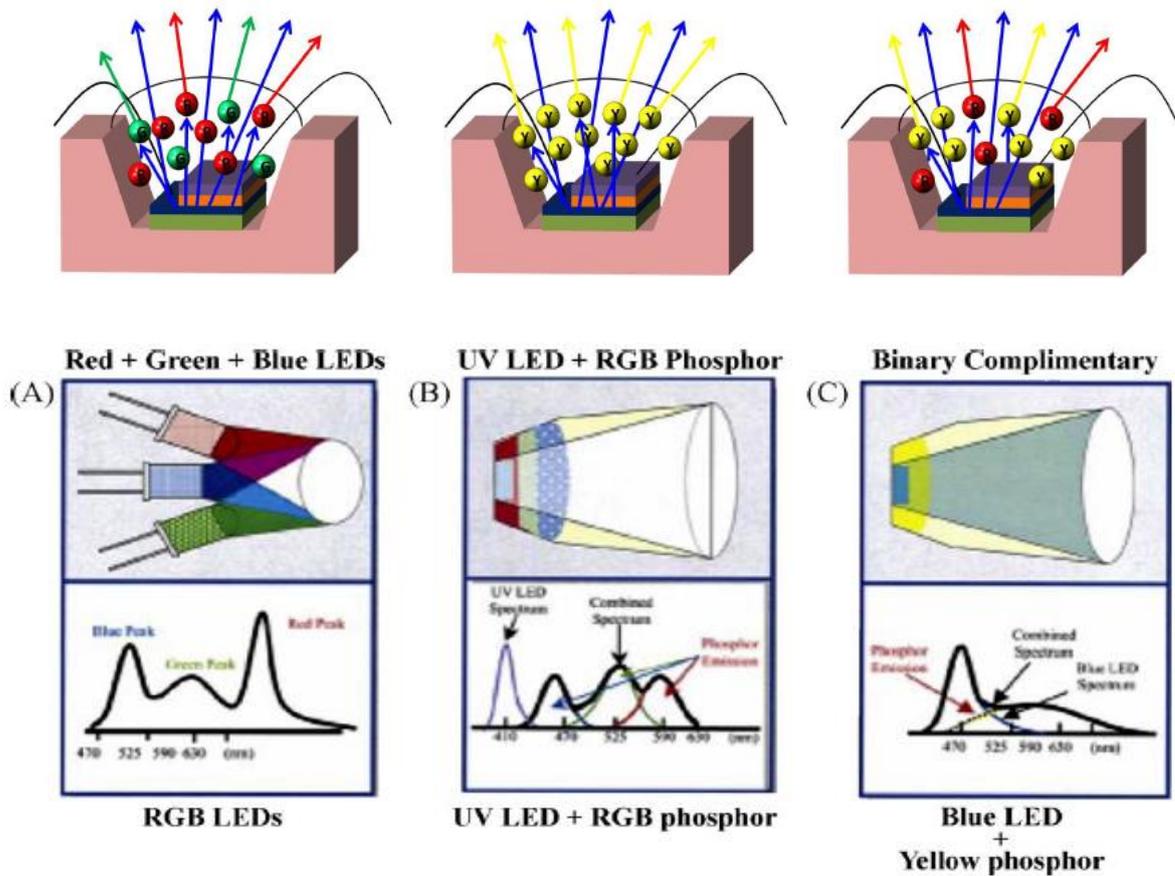


Figura 9: rappresentazione delle diverse tecniche esistenti per l'illuminazione a stato solido SSL [11, 13]

Nel 1996 è stato introdotto sul mercato un nuovo dispositivo nel quale si combinava l'azione di un LED blu InGaN e dei fosfori YAG:Ce [13]. In questi dispositivi, le particelle di fosforo si trovano distribuite in tutta la tazza o sotto forma di un sottile strato depositato sopra ad un chip LED oppure sono disposte all'interno di una capsula trasparente in modo da essere separate dal chip LED. In Figura 10 si riportano le prime due disposizioni.

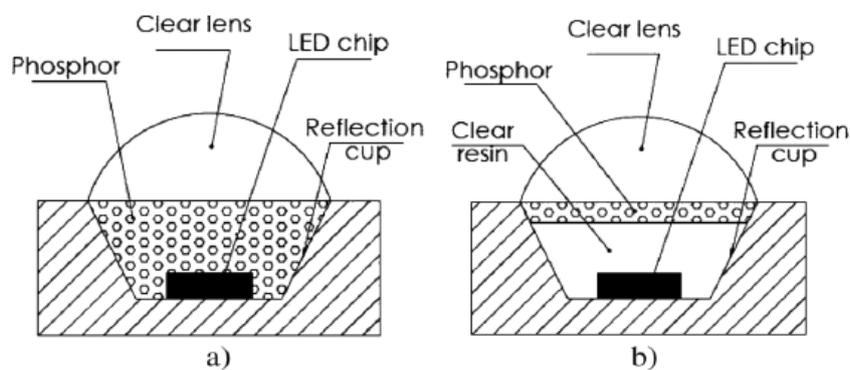


Figura 10: Esempi di dispositivi utilizzati. In a) fosfori distribuiti in tutta la tazza in b) sottile strato di fosfori al di sopra del chip LED [12]

Nel momento in cui il chip viene colpito da una determinata corrente questo emette una radiazione blu. Parte di questa radiazione eccita il fosforo il quale a sua volta emette luce gialla. La radiazione blu viene quindi miscelata con la radiazione gialla e si forma luce bianca. Questa tecnica SSL mostra numerosi vantaggi quali: il basso costo, la facilità di realizzazione, l'assenza di danni ambientali, una notevole efficienza, permette un grande risparmio energetico ed infine il prodotto nonostante le sue dimensioni ridotte possiede un lungo periodo di vita.

I fosfori però presentano anche degli svantaggi come la scarsa resa cromatica, una bassa stabilità del colore al variare della temperatura ed una bassa efficienza di conversione dei fosfori.

I pcLEDs producono una luminosità che in determinate applicazioni non è sufficiente perciò lo sviluppo tecnologico attuale prevede l'utilizzo di laser-activate remote phosphor (LARP). In questa tecnologia un fascio laser si focalizza su un substrato ricoperto di fosfori generando una forte emissione luminescente [14]. L'emissione luminosa è maggiore rispetto a quella ottenuta con un LED. Il fascio di un laser è coerente mentre la radiazione emessa da un LED è incoerente e mostra una grande divergenza [15].

Il laser più utilizzato è un diodo laser InGan. La quantità di luce convertita dipende principalmente dalla dimensione e dalla posizione del punto focalizzato dal laser sulla superficie. Anche altre variabili influenzano il processo, come per esempio l'andamento della propagazione all'interno del dispositivo. Un dispositivo trasparente causerà per esempio la diffusione dell'illuminazione nella parte laterale riducendo così la luminosità dovuta al luogo preciso colpito dal fascio laser. Inoltre anche con questa tecnologia è importante monitorare la temperatura per evitare di diminuire il fascio luminoso generato.

Capitolo 3. Strumentazione utilizzata

3.1 Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) è uno degli strumenti più versatili oggi disponibili per l'analisi della morfologia microstrutturale e della composizione chimica. Lo strumento tradizionale per caratterizzare materiali su piccola scala è il microscopio ottico (MO). Il MO sfrutta le lenti per focalizzare la luce visibile generando così una rappresentazione ingrandita dei corpi. Questo permette di esaminare l'insieme dei costituenti strutturali, la loro disposizione e forma. Per un'analisi più approfondita è necessario sostituire il microscopio ottico con uno strumento che possiede una maggiore risoluzione [16]. Due dispositivi che spesso sostituiscono il microscopio ottico sono: il microscopio a trasmissione elettronica (TEM) ed il microscopio a scansione elettronica (SEM).

Dal 1931 Ruska ed il suo gruppo di ricerca iniziarono a lavorare alla microscopia elettronica ma solo nel 1942 prese vita il primo prototipo di SEM grazie Zworykin. Il primo prototipo di TEM invece venne prodotto da E. Ruska e Knoll nel 1931 [17].

In Tabella 7 si riporta il confronto delle caratteristiche dei vari microscopi.

	Microscopio ottico	SEM	TEM
Ingrandimenti	1x - 1000x	10x – 10000x	1000x – 1000000x
Risoluzione	5 μm	0.1 μm	5nm
Profondità di campo	0.1 mm a 10x	10 mm a 10x	Limitata allo spessore del film
Ambiente	Versatile	Necessita di vuoto (0.03 Pa)	Necessita di vuoto (0.03 Pa)

Tabella 7: Confronto tra i vari microscopi [18]

Il SEM fornisce un'immagine altamente ingrandita con risoluzione della superficie di un materiale fino a 1000 volte superiore alla microscopia ottica ordinaria. A sua volta il TEM fornisce la possibilità di ingrandimenti ancora più grandi. Oltre alle informazioni topografiche vengono fornite anche informazioni relative alla composizione chimico fisica vicino alle regioni superficiali del materiale. Inoltre, è possibile esaminare i difetti elettrici, misurare i potenziali superficiali ed individuare l'eventuale presenza di contaminazioni presenti in superficie.

Lo schema generale di un SEM è riportato in Figura 11.

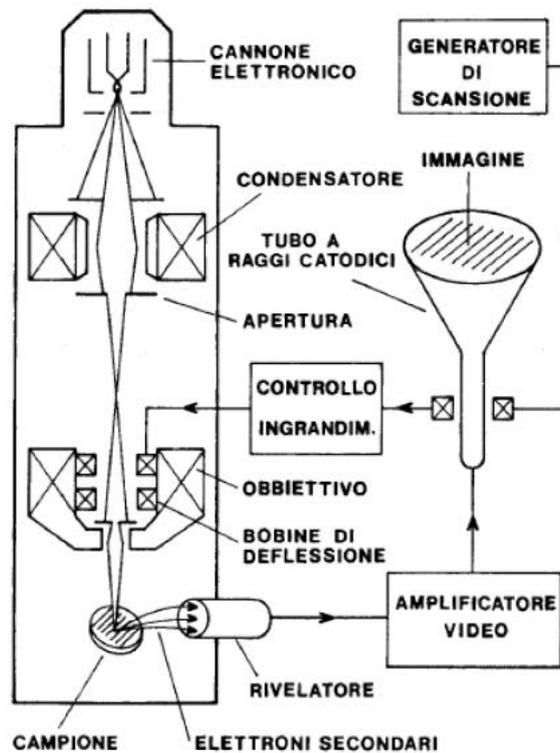


Figura 11: Schema generale di un SEM [18]

Nello schema generale in Figura 11 è possibile notare la presenza di una colonna con un cannone elettronico, una o più lenti elettromagnetiche, l'obiettivo, le bobine di deflessione, il rivelatore di segnale, l'amplificatore del segnale.

Nel SEM una sorgente di elettroni, prodotta dal cannone elettronico, con energia tipicamente fino a 40 keV viene focalizzata attraverso un sistema di lenti sulla superficie del campione in esame e scansionata lungo uno schema di linee parallele [17]. La sorgente di elettroni necessita di vuoto.

Il fascio di elettroni viene generato mediante emissione termoionica o emissione di campo. L'emissione termoionica è dovuta all'utilizzo di un catodo che può essere un filamento di tungsteno o essere costituito in esaboruro di lantanio.

Nel SEM presente in Dipartimento, la sorgente elettronica originata dal catodo a filamento di tungsteno viene accelerata dal campo elettrico esistente tra il catodo e l'anodo. Il filamento di tungsteno richiede l'utilizzo del vuoto e ha una vita di massimo 100 ore.

Quando gli elettroni si introducono all'interno della superficie in esame si verificano una serie di interazioni che possono provocare l'emissione di raggi X, di elettroni Auger, di

elettroni secondari, di elettroni retrodiffusi (backscattered) ed inoltre l'assorbimento di alcuni elettroni. Una parte di questi elettroni viene raccolta da opportuni rivelatori e trasformati in vari segnali elettrici. I segnali vengono successivamente amplificati e consentono la formazione di un'immagine a livelli di grigio utile per analizzare la superficie del campione.

I campioni da analizzare, precedentemente inglobati a freddo o a caldo, fissati alla piastra e depositati all'interno di una camera porta campioni, devono essere conduttori; per questo è opportuno depositare un sottile strato metallico sopra al campione. Il rivestimento solitamente è di oro con uno spessore di circa 20 nm o di carbone con uno spessore di circa 2 nm. Campioni non conduttori producono un ammasso di cariche che interagiscono con il fascio elettronico incidente.

Le immagini ottenute al SEM e quindi le informazioni da queste ricavate variano a seconda della radiazione emessa dall'interazione tra il campione in esame ed il fascio elettronico che colpisce lo stesso. Le differenti emissioni che si possono verificare dall'interazione del fascio con la superficie del campione sono schematizzate in Figura 12.

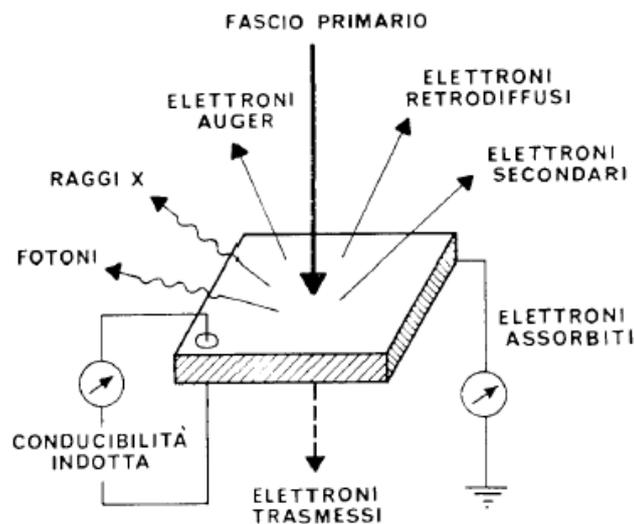


Figura 12: Schema delle possibili emissioni dovute all'interazione del fascio primario con il campione[18]

Queste differenti emissioni sono dovute alla profondità con cui il fascio penetra il volume di materiale interessato.

In Figura 13 si riporta una rappresentazione dei volumi di emissione delle radiazioni per un determinato campione.

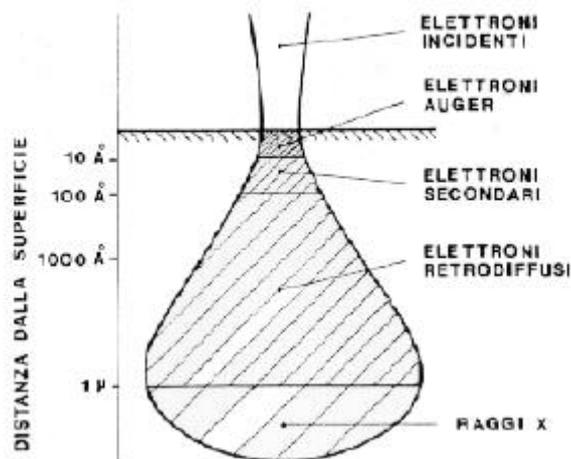


Figura 13: Schema dei volumi di emissione delle radiazioni per un campione di rame colpito da un fascio di elettroni da 30 keV [18]

In Figura 13 si nota come i raggi X provengono da profondità maggiori rispetto per esempio agli elettroni di Auger che si trovano invece in prossimità della superficie. Questi ultimi infatti si sviluppano quando il fascio di elettroni incidente causa il passaggio di un elettrone da un guscio più esterno ad uno più interno. Gli elettroni di Auger possiedono una loro energia specifica che risulta essere bassa. Questi elettroni consentono di ottenere informazioni sulla superficie [19].

Inoltre, nel momento del bombardamento elettronico una parte degli elettroni incidenti o primari che giungono in superficie del campione viene riflessa conservando l'energia iniziale mentre un'altra parte resta priva dell'energia iniziale che viene però rilasciata agli elettroni del solido. Gli elettroni riflessi che possiedono la stessa energia di quelli incidenti sono chiamati elettroni retrodiffusi (backscattered).

Gli elettroni del solido invece migrano in direzione della superficie dove una parte si muove verso l'esterno prendendo il nome di elettroni secondari.

Gli elettroni retrodiffusi e secondari permettono di esaminare la morfologia di un campione.

Se l'energia del fascio elettronico incidente è abbastanza elevata da raggiungere i livelli energetici più interni possono essere emessi i fotoni X. I raggi X infatti possiedono le caratteristiche e l'energia degli atomi che li hanno generati.

L'analisi della composizione chimica o microanalisi del pezzo in esame è possibile proprio grazie ai raggi X.

Questa analisi viene fatta utilizzando un rivelatore a dispersione di energia EDS (spettrometria per dispersione di energia). Perciò è importante selezionare un'area o un

punto sul campione che verrà colpita dal fascio di elettroni che produce lo spettro dei raggi X. Mediante questa analisi si identificano eventuali anomalie dei campioni legate alla omogeneità chimica.

In Figura 14 si riporta un'immagine del Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) presente al Dipartimento di Ingegneria Industriale di Padova.

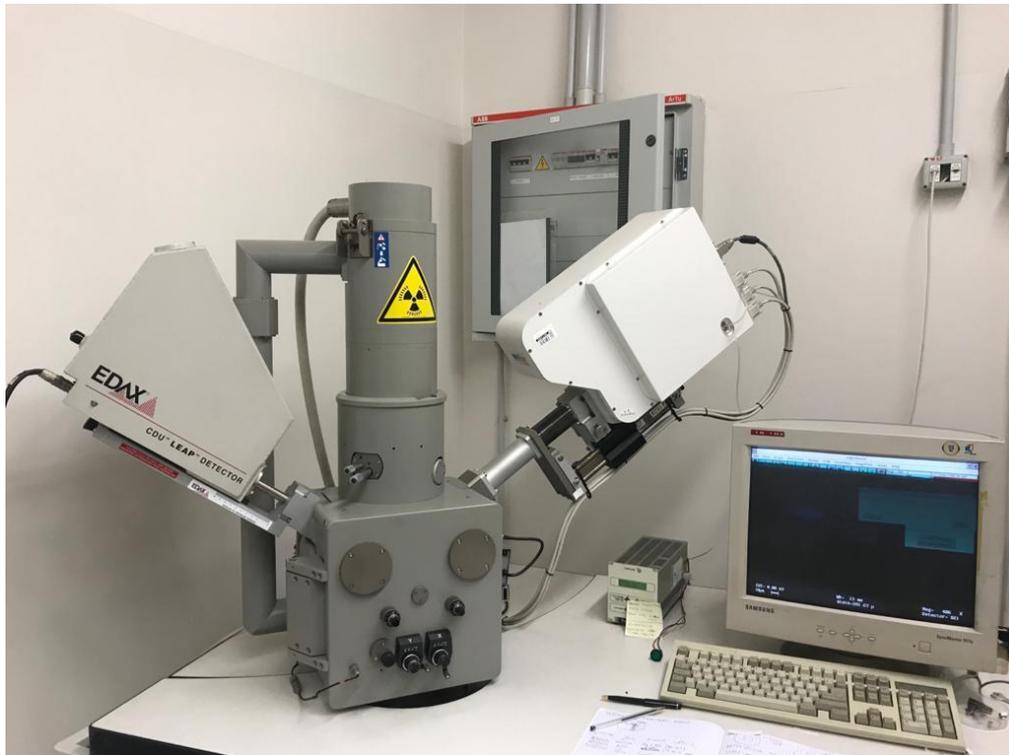


Figura 14: Microscopio Elettronico a Scansione utilizzato per l'esperienza di laboratorio

3.2 Stereomicroscopio

In Figura 15 si riporta lo stereomicroscopio, anche detto microscopio stereoscopico, presente nel Dipartimento di Ingegneria Industriale di Padova.



Figura 15: Stereomicroscopio utilizzato per l'esperienza di laboratorio

Dalla Figura 15 si nota come lo stereomicroscopio è costituito da due oculari, un tubo binoculare, un corpo ottico, un obiettivo, una manopola che consente la messa a fuoco del campione in esame, una manopola che consente la scelta dell'ingrandimento desiderato ed un porta campione.

I due oculari permettono di avere una visione da due angoli leggermente differenti ottenendo così un'immagine tridimensionale del campione in analisi.

3.3 Diffrattometro a raggi X (XRD)

Il Diffrattometro a raggi X (XRD) è una macchina che permette di eseguire un'analisi non distruttiva, utile per l'esame della struttura dei materiali cristallini e per la determinazione delle tensioni residue. La tecnica consiste nel colpire un solido cristallino con un fascio di raggi X. Questi attraversano il solido e subiscono il fenomeno della diffrazione. *La diffrazione è l'interferenza che subisce una radiazione elettromagnetica che diffonde da un oggetto posto sul cammino della radiazione.*

I raggi X sono stati scoperti da W. C. Roentgen colpendo un campione metallico con un fascio di elettroni dotato di alta energia. Il fenomeno della diffrazione è stato ottenuto per la prima volta da M. von Laue nel 1912. I raggi X sono delle radiazioni elettromagnetiche simili alla luce visibile e anche alle radiazioni UV. Essi presentano una lunghezza d'onda nell'ordine del

10^{-9} e 10^{-11} m e di conseguenza inferiore a quella della luce visibile e dei raggi UV. In Figura 16 si riporta lo spettro elettromagnetico.

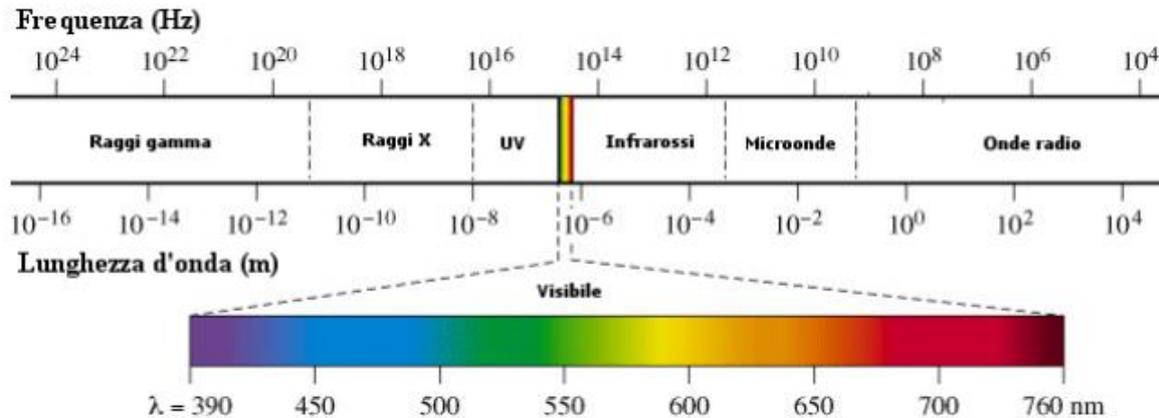


Figura 16: Rappresentazione dello spettro elettromagnetico

Il reticolo cristallino di un solido è costituito da un insieme di famiglie di piani i quali se colpiti dal fascio di raggi X danno vita al fenomeno della diffrazione. Si assiste a questo fenomeno in quanto nel momento in cui gli elettroni degli stati più profondi vengono colpiti dai raggi X emettono una radiazione X diffusa che possiede la stessa lunghezza d'onda.

Dall'analisi dello spettro di diffrazione è possibile ottenere informazioni sulla struttura del campione in esame. In Figura 17 si riporta il fenomeno della diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo.

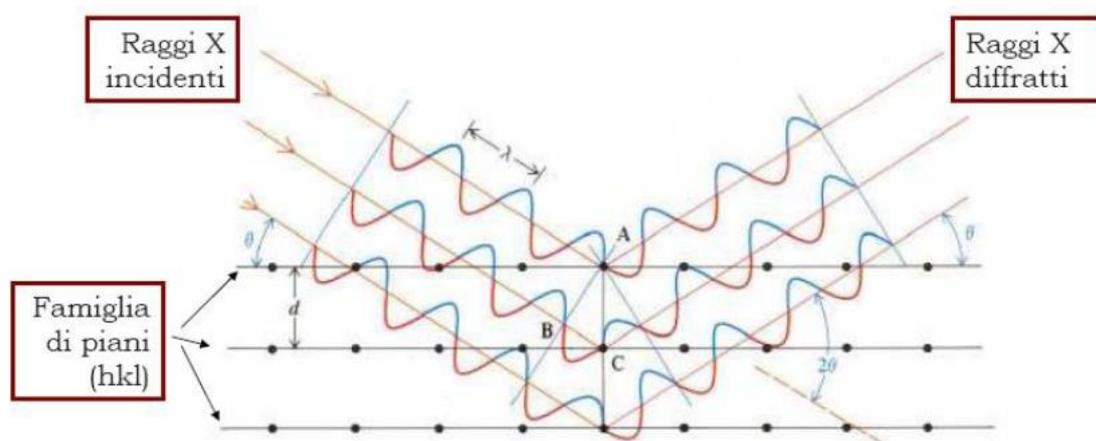


Figura 17: Rappresentazione del fenomeno di diffrazione dei raggi X da parte di un cristallo [18]

Analizzando un insieme di piani reticolati paralleli (h k l) posti ad una distanza interplanare d e colpiti da una radiazione incidente con lunghezza d'onda λ si avrà un'interferenza costruttiva solo se viene verificata la legge di Bragg, riportata in Equazione 1, per la diffrazione di raggi X:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Equazione 1: Legge di Bragg

Dove:

- d è la distanza tra i diversi piani atomici
- θ è l'angolo di incidenza della radiazione
- n è un numero intero
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente

La macchina utilizzata per questa analisi è costituita da una sorgente di raggi X, un goniometro, un porta campioni ed un rivelatore. Possono esserci filtri che trasformano il fascio.

Sperimentalmente ci sono tre diversi metodi per utilizzare la diffrazione a raggi X. Questi metodi sono:

- 1) *Metodo di Laue* (λ variabile e θ fisso) dove è il cristallo che rimane fermo seleziona e crea il fenomeno della diffrazione solo per determinati valori di λ per cui risulta valida la legge di Bragg. E' un metodo che viene utilizzato per un indagine di tipo qualitativo
- 2) *Metodo del cristallo rotante* (λ fisso e θ variabile in parte) dove il campione ruota di un angolo θ ed il rivelatore ruota di 2θ . La sorgente resta fissa. Si tratta di un metodo che viene utilizzato per un indagine sulla struttura cristallina. Questo tipo di geometria viene detta Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$).
- 3) *Metodo delle polveri* (λ fisso e θ variabile) dove il campione in esame è fisso mentre la sorgente di raggi X ed il rivelatore ruotano rispettivamente di θ e di 2θ . Si tratta di un metodo che viene utilizzato per un indagine sulla struttura cristallina. Anche questo tipo di geometria viene detta Bragg-Brentano ($\theta:\theta$).

Nella Figura 18 si riporta lo schema di un diffrattometro per le polveri con geometria Bragg-Brentano.

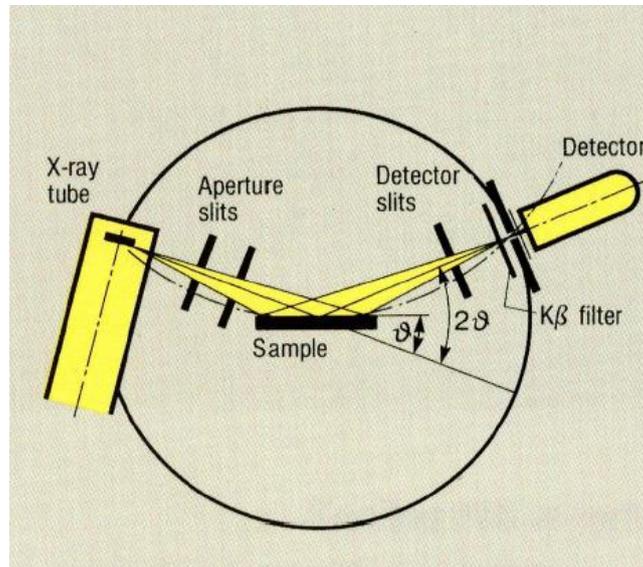


Figura 18: Schema di un diffrattometro per le polveri con geometria Bragg- Brentano $\Theta:2\Theta$ [18]

In questa geometria, che viene poi utilizzata per l'analisi dei campioni ottenuti, il raggio incidente X prodotto da un tubo radiogeno viene collimato e indirizzato verso la superficie del campione in esame. Il campione viene fissato su un apposito supporto che si trova sempre su una precisa posizione focalizzata.

In generale si varia contemporaneamente l'angolo incidente e l'angolo di rivelazione o si cambia l'orientamento del pezzo in esame e l'angolo di rivelazione. I raggi diffratti sono poi rilevati dall'analizzatore che è solidale al goniometro.

Dallo spettro di diffrazione ottenuto con queste analisi è possibile effettuare un'analisi quantitativa e qualitativa, determinare la struttura cristallina, la granulometria, l'orientazione preferenziale e gli stress residui.

Un esempio di spettro di diffrazione di un campione trattato con plasma electrolytic oxidation con l'aggiunta di additivi in soluzione [6] è riportato in Figura 19:

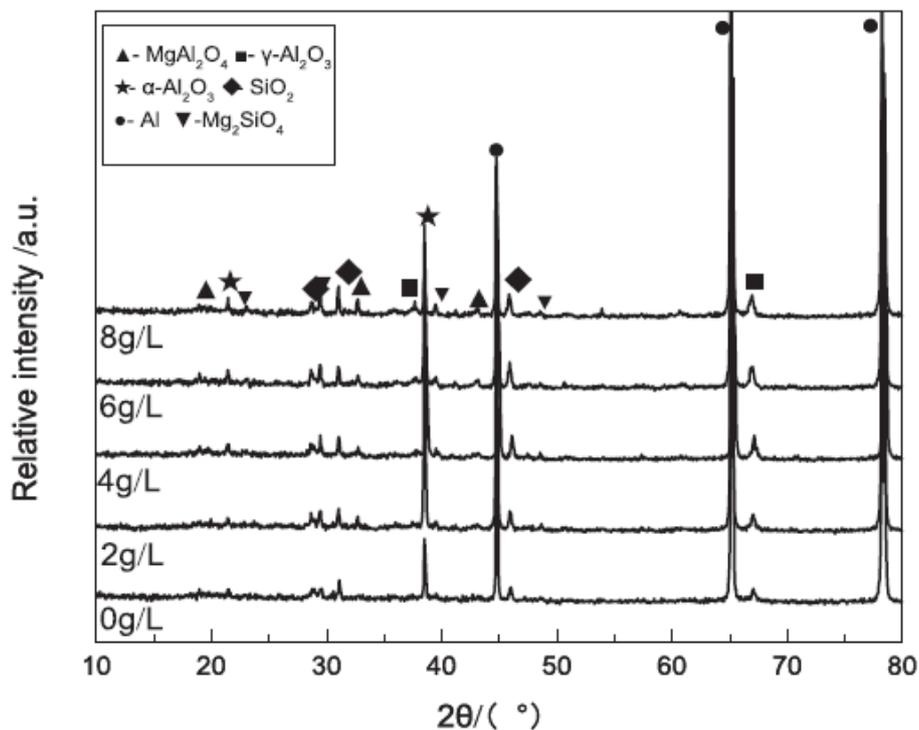


Figura 19: Esempio di spettro di diffrazione di un campione rivestito con PEO con aggiunta di additivi [6]

La posizione dei picchi sugli spettri di diffrazione dipendono dal sistema cristallino, dalla distanza tra i diversi piani atomici, dalla cella unitaria. L'intensità dei picchi è funzione della quantità di atomi presenti nella cella elementare. Sullo spettro si possono notare anche degli errori dovuti al rumore di fondo presente.

3.4 Potenziosato

Per le misure di spettroscopia di impedenza (EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy) è stato utilizzato un potenziostato AMEL accoppiato ad un generatore di funzioni MaterialsM Instruments presente al Dipartimento di Ingegneria Industriale di Padova. Gli strumenti utilizzati sono illustrati in Figura 20.

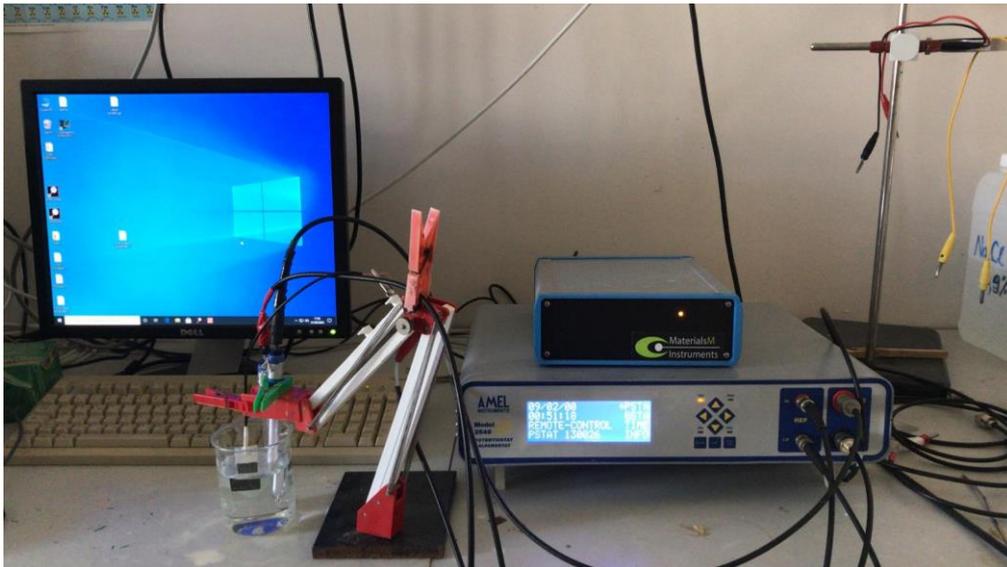


Figura 20: Potenziostato e generatore di funzione utilizzato per l'esperienza di laboratorio

Per effettuare questa misura si utilizza un modello a tre elettrodi il cui schema è riportato in Figura 21.

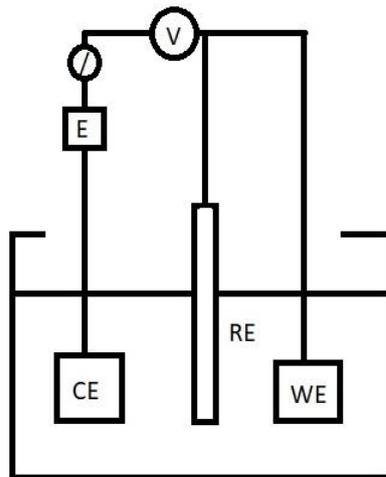


Figura 21: Schema della cella di lavoro del potenziostato a tre elettrodi

In Figura 21 si nota la presenza di 3 elettrodi immersi in una soluzione elettrolitica. Più precisamente si immergono sia il campione in esame (*Working Electrode*) che il contro-elettrodo (*Counter Electrode*) che l'elettrodo di riferimento (*Reference Electrode*).

Il contro-elettrodo può essere scelto in platino (Pt) o in un altro materiale che non è soggetto a corrosione mentre l'elettrodo di riferimento è in calomelano (Hg_2Cl_2).

La misura viene presa determinando per prima cosa l'OCV (il potenziale di libera corrosione) calcolato a cella aperta senza l'uso di corrente. Il test per determinare l'OCV termina nel momento in cui il valore si stabilizza e normalmente ha una durata tra i 30 e i 60 minuti.

Una volta calcolato l'OCV, si applica una differenza di potenziale oscillante tra il campione ed il contro-elettrodo di platino. A questo punto il potenziostato permette di mantenere il valore medio del potenziale intorno al valore di libera corrosione prima calcolato, altrimenti il potenziale tenderebbe a variare continuamente.

L'analizzatore in frequenza a cui è collegato il circuito della cella misura la corrente.

La legge di Ohm valida in corrente continua è:

$$R = \frac{V}{I}$$

Equazione 2: Legge di Ohm

Spesso però si lavora in corrente alternata ed il Voltaggio in Volt e l'Intensità di corrente in Ampere saranno quindi pari a:

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t)$$

Equazione 3: Variazione di potenziale

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$$

Equazione 4: Variazione di corrente

Dove:

- V_0 è il valore iniziale di tensione
- I_0 è il valore iniziale di corrente
- t è il tempo
- θ è l'angolo di sfasamento tra $V(t)$ e $I(t)$
- ω è la frequenza angolare in Herz

L'impedenza Z in $\Omega \text{ cm}^2$ definita come una *grandezza che esprime la maggiore o minore difficoltà che una struttura elettrica presenta allo scorrere in essa di una corrente elettrica*, sarà data dal seguente rapporto:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)}$$

Equazione 5: Equazione dell'impedenza

Questa può anche essere rappresentata da un numero complesso e quindi costituita da una parte reale e da una parte immaginaria:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + iZ_{imm}(\omega)$$

Equazione 6: Formula dell'impedenza con numeri complessi

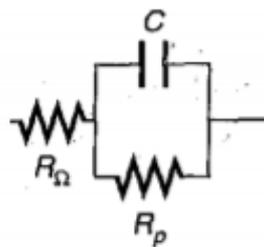
Durante la prova la frequenza di oscillazione varia.

Il comportamento ad impedenza di un campione può essere visibile dal diagramma di Nyquist che riporta la parte immaginaria Z'' in funzione della parte reale Z' o nel diagramma di Bode che riporta il modulo Z e l'angolo di sfasamento Θ in funzione della frequenza ω in scala logaritmica.

In particolare nell'esperienza di tesi è stato utilizzato il diagramma di Nyquist.

I risultati ottenuti vengono analizzati con il software Zview eseguendo un fitting mediante un circuito equivalente che presenta un valore di impedenza simile a quello trovato sperimentalmente. I circuiti utilizzati presentano resistenze (R), condensatori (C), elementi a fase costante (CPE), induttanze o impedenze di Warburg (W), posti in serie o in parallelo.

In Figura 22 si riporta un esempio del diagramma di Nyquist e del diagramma di Bode relativi ad un circuito semplice detto di Randles.



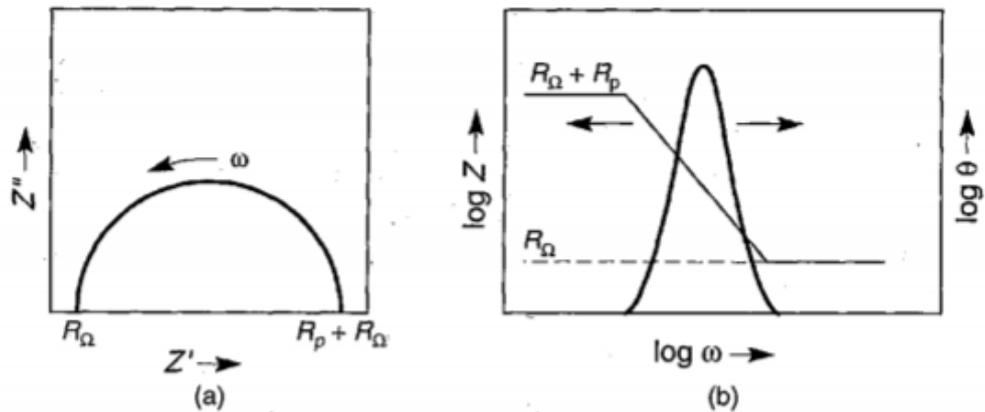


Figura 22: Dato il circuito semplice riportato in alto, in a) Diagramma di Nyquist, in b) Diagramma di Bode[21]

Dalla Figura 22 in a) si nota un andamento a semicerchio legato al diminuire della frequenza; in particolare all'aumentare di ω la parte immaginaria scompare lasciando solo la resistenza della soluzione R_{Ω} . Invece per basse frequenze rimane la somma della resistenza della soluzione R_{Ω} con la resistenza a polarizzazione R_p .

In altre applicazioni è possibile utilizzare circuiti più complessi rispetto a quello di Randles.

3.5 Conduttimetro

Per l'analisi della conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica utilizzata per ottenere il rivestimento PEO è stato adoperato un conduttimetro. In Figura 23 viene riportato il conduttimetro impiegato durante l'esperienza di tesi.



Figura 23: Conduttimetro utilizzato per l'esperienza di laboratorio

Esso permette di ottenere il valore della conducibilità e della temperatura della soluzione contemporaneamente dopo un'opportuna taratura su uno o più valori standard.

La conducibilità elettrica è la capacità di un materiale o in questo caso di una soluzione di condurre corrente elettrica grazie al moto di ioni positivi e negativi che si trovano all'interno di un campo elettrico E .

Capitolo 4. Risultati sperimentali

4.1 Misura della conducibilità elettrica

La misura della conducibilità elettrica consente di valutare l'effetto di tale conducibilità in base all'introduzione delle particelle disperse nella soluzione elettrolitica rispetto all'uso della stessa senza alcuna particella.

Prima di effettuare la misura delle soluzioni in esame il conduttimetro è stato calibrato su due soluzioni standard. Il conduttimetro utilizzato era di marca XS INSTRUMENTES serie 7 plus.

Dalla misura si evidenzia che la conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica senza particelle è di 46,5 mS mentre quella della soluzione elettrolitica con l'aggiunta di particelle è di 33 mS. L'introduzione dei fosfori causa quindi una diminuzione della conducibilità elettrica e ciò è visibile anche dalle immagini SEM che evidenziano uno strato di ossido superficiale più sottile nei campioni con particelle inglobate rispetto ai campioni trattati senza particelle.

4.2 Analisi al microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

I vari campioni ottenuti con trattamento PEO con e senza l'aggiunta di fosfori in soluzione sono stati analizzati al microscopio elettronico a scansione (SEM) in modo da verificarne la morfologia strutturale e la composizione chimica.

I campioni rivestiti sono stati puliti con acqua distillata e asciugati con aria compressa. Successivamente, i pezzi ottenuti sono stati tagliati con una troncatrice ed inglobati in un opportuno stampo con una resina a freddo. Una volta indurita la resina, i campioni sono stati lucidati con una lappatrice sulla quale si alternavano una serie di carte abrasive passando da quelle con granulometria più grossa a quelle più fini (in particolare: 320, 500, 800, 1200, 4000). Ad ogni cambio di carta abrasiva sulla lappatrice era necessario eseguire una pulizia del pezzo inglobato con sapone, acqua ed alcool al fine di evitare accumuli di residui che non permettevano la perfetta pulizia. Inoltre, alcuni campioni sono stati puliti con ultrasuoni al fine di eliminare ogni tipo di residuo intrappolato all'interno della resina.

Successivamente si passava alla lucidatura per alcuni minuti con tre tipi di panni sui quali si depositava una pasta diamantata rispettivamente da 6, 3 e 1 μm . Anche in questa fase era importante il lavaggio del pezzo ad ogni cambio panno.

E' bene precisare che il processo di lucidatura dei campioni inglobati riguardava solo le sezioni degli stessi e non le superfici in quanto queste già pronte all'analisi.

Una volta verificata questa fase di lucidatura, i campioni da analizzare al microscopio elettronico a scansione andavano resi conduttori perciò era opportuno depositare uno strato metallico al di sopra degli stessi. Il rivestimento utilizzato era di oro o di carbone con

spessore di circa 20 nm. I campioni così trattati erano pronti per essere osservati al microscopio elettronico a scansione (SEM). Il microscopio utilizzato per l'attività sperimentale è stato il Cambridge Stereoscan 440 disponibile presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.

4.2.1 Immagini ottenute al SEM

Si riportano nelle figure seguenti le immagini, ottenute al SEM, di tutti i campioni in esame. Questi sono stati trattati con la medesima soluzione elettrolitica, densità di corrente e frequenza. Invece, i parametri che sono stati cambiati sono: il tipo di corrente (corrente continua DC o pulsata unipolare UP), il tempo di trattamento e l'aggiunta o meno di particelle YAG:Ce con disperdente.

In Tabella 8 si riporta un elenco dei campioni ottenuti ed analizzati con un'ulteriore specifica sul tipo di corrente utilizzato, sulla concentrazione di fosfori in soluzione, sul tempo di trattamento scelto, sullo spessore del rivestimento ottenuto e dei commenti generali.

Campione	Current mode	Particelle in soluzione	Tempo di trattamento	Spessore coating	Commenti generali
A	DC	0 g/L	5 min	45 μm	Rivestimento poroso e non del tutto uniforme, presenza di strutture vulcani e pancakes
B	DC	0 g/L	10 min	68 μm	Rivestimento con meno strutture vulcano e pancakes
C	UP	0 g/L	7 min	40 μm	Rivestimento meno poroso, più compatto con poche strutture vulcano
D	UP	0 g/L	10 min	80 μm	Rivestimento con spessore maggiore e con maggiore porosità
E	DC	15 g/L	3 min	9 μm	Rivestimento sottile, poroso con presenza di zone con alte concentrazioni di fosfori ed altre con la totale assenza
F	UP	15 g/L	10 min	10 μm	Rivestimento sottile con minore porosità, presenza di zone bianche, fosfori in prossimità e all'interno delle porosità
G	UP	15 g/L	10 min	10.5 μm	Rivestimento non molto spesso, presenza di zone bianche e zone vuote sintomo di una minore aderenza

Tabella 8: Tabella riassuntiva dei campioni prodotti, della corrente utilizzata (DC o UP), della concentrazione di particelle in soluzione, del tempo di trattamento, dello spessore del coating ottenuto e commenti generali.

Di seguito, in Figura 24 si riportano le immagini relative alla sezione del campione A con ingrandimenti a 100x e a 500x.

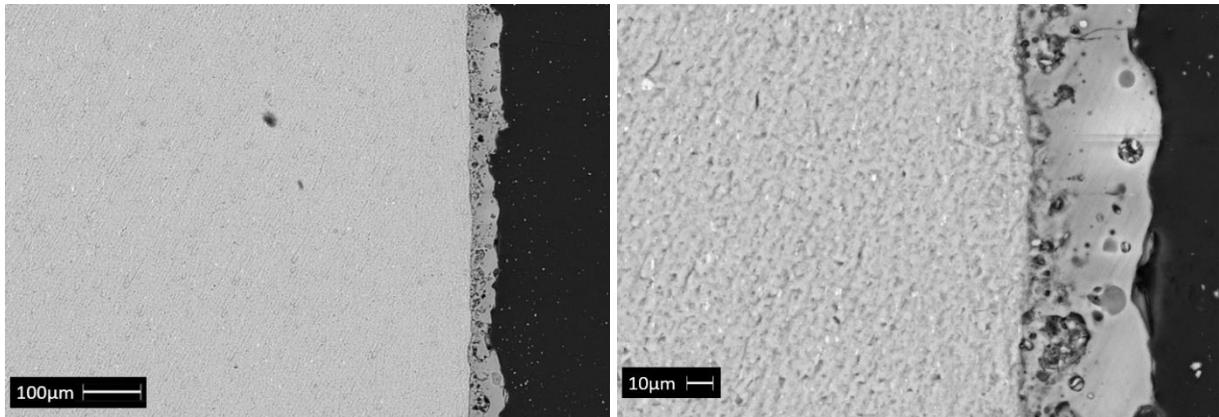


Figura 24: Immagini SEM della sezione del campione A rispettivamente a 100x e 500x

Il campione A è stato trattato in corrente continua (*Direct Current, DC*), con assenza di particelle YAG:Ce in soluzione e per un tempo di trattamento di 5 minuti. Dai risultati ottenuti è stato possibile appurare la formazione di un rivestimento abbastanza spesso, poroso e non del tutto uniforme.

Di seguito in Figura 25, sono riportate le immagini SEM relative alla superficie del campione A con ingrandimenti a 50x e 200x.

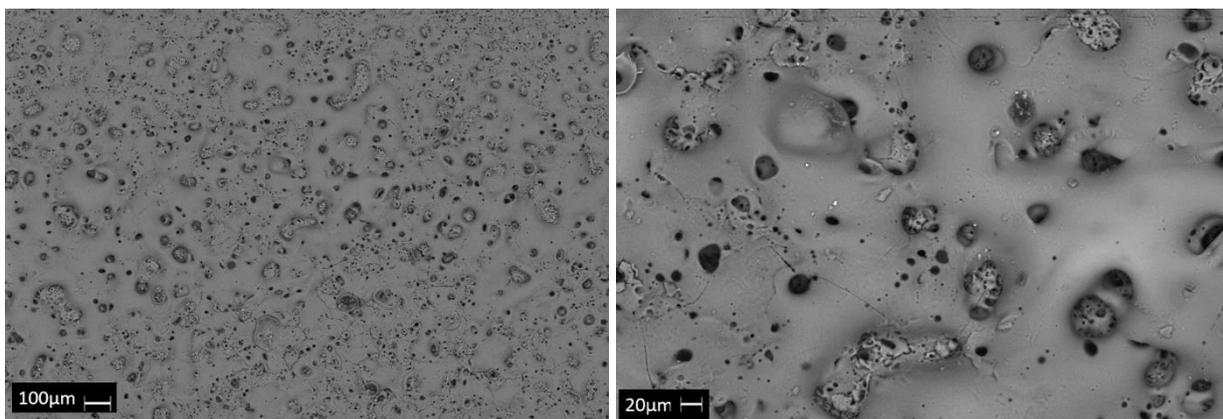


Figura 25: Immagini SEM della superficie del campione A rispettivamente a 50x e 200x

Dall'analisi dell'immagine in Figura 25 si evidenzia, come già visibile in sezione, che il campione presenta una struttura porosa con crepe sparse. La dimensione e la forma dei pori varia di molto spostandosi lungo la superficie. Sono visibili le strutture denominate in letteratura "vulcani" distribuite in maniera non uniforme. Queste formazioni sono dovute

alle bolle di gas che tendono ad uscire dal canale di scarica. Inoltre, si individuano anche le strutture dette in letteratura “pancakes”.

Successivamente si effettua l’analisi del campione B ottenuto lavorando sempre in DC ma per un tempo di trattamento di 10 minuti fermo restando tutti gli altri parametri; le immagini SEM relative alla sezione di questo campione sono riportate in Figura 26, mentre quelle relative alla superficie sono riportate in Figura 27.

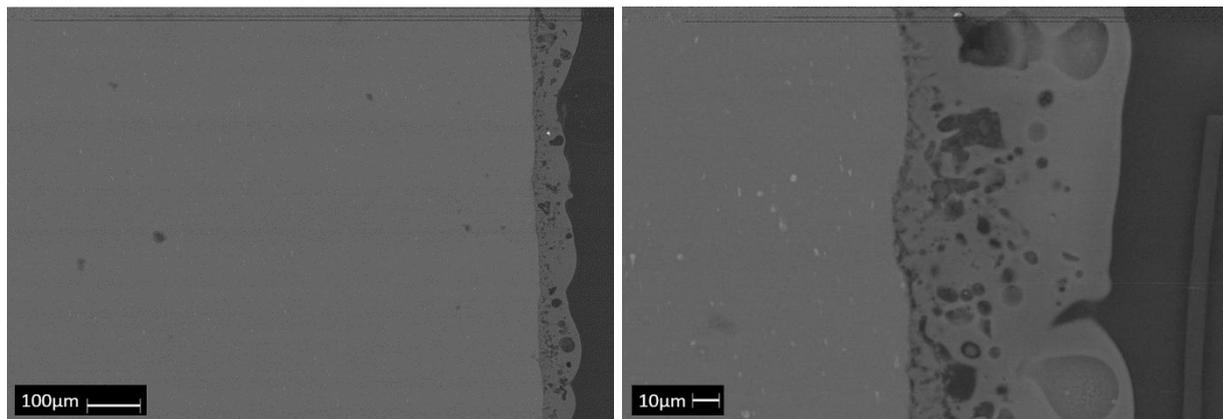


Figura 26: Immagini SEM della sezione del campione B a rispettivamente a 100x e 500x

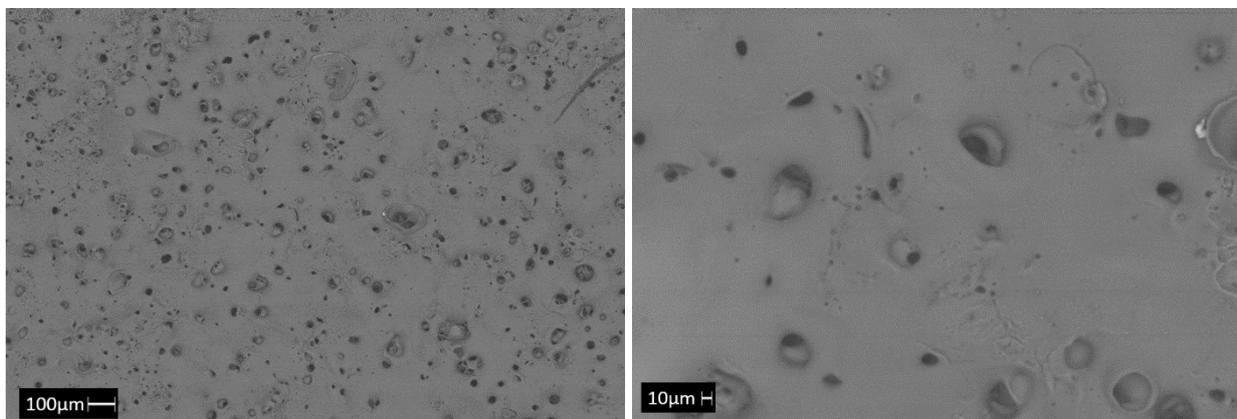


Figura 27: Immagini SEM per la superficie del campione B rispettivamente a 50x e 200x

Il campione B presenta una porosità ridotta e meno strutture a “vulcano” rispetto al campione A.

Si precisa che nelle condizioni operative scelte non è stato possibile ottenere campioni PEO con un tempo di trattamento di oltre 10 minuti a causa del veloce aumento di temperatura della soluzione elettrolitica che evaporava o bolliva portando a risultati deludenti. Inoltre, nelle numerose prove condotte con questi ultimi parametri il rivestimento PEO risultava poco aderente.

Di seguito si riportano in Figura 28 le immagini SEM relative alle sezioni del campione C ottenuto lavorando in corrente pulsata (*Unipolar Current, UP*) per un tempo di trattamento di 7 minuti con ingrandimenti a 100x e 500x.

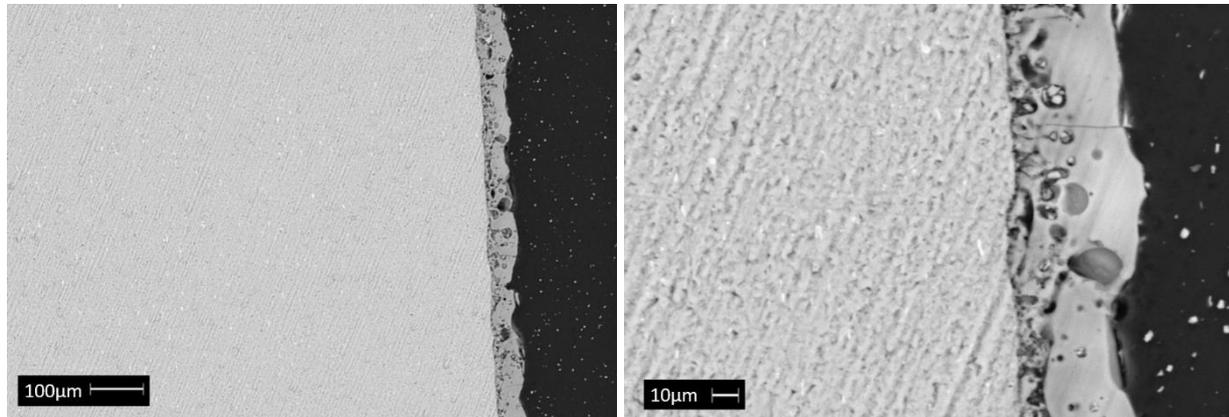


Figura 28: Immagini SEM della sezione del campione C a rispettivamente a 100x e 500x

Successivamente in Figura 29 vengono mostrate le immagini SEM relative alla superficie del campione C con ingrandimento a 50x e 200x.

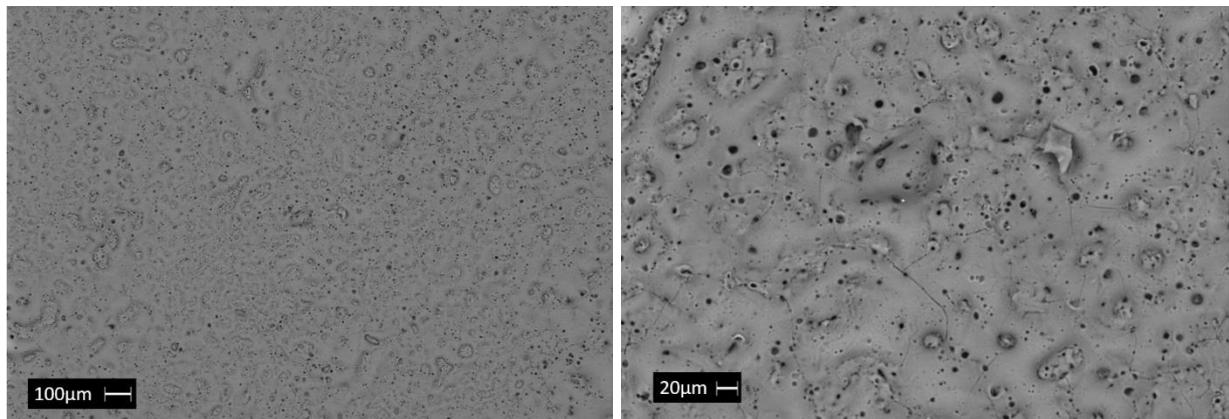


Figura 29: Immagini SEM per la superficie del campione C rispettivamente a 50x e 200x

Dall'analisi dei risultati ottenuti per il campione C si evidenzia come lavorando in corrente pulsata (UP) si ottiene un coating meno poroso e con una distribuzione di porosità molto più regolare. Il rivestimento appare più compatto e anche le strutture "vulcano" sono ridotte.

In Figura 30 si riportano le immagini SEM ottenute per le sezioni del campione D con ingrandimenti a 100x e 500x mentre nella Figura 31 sono presenti le immagini SEM relative alla superficie dello stesso campione a 50x e 200x.

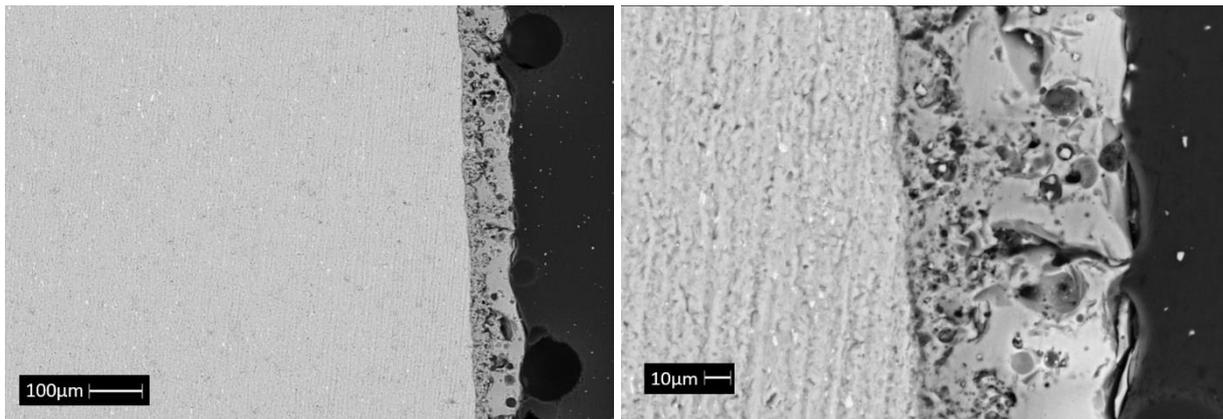


Figura 30: Immagini SEM per la sezione del campione D rispettivamente a 100x e 500x

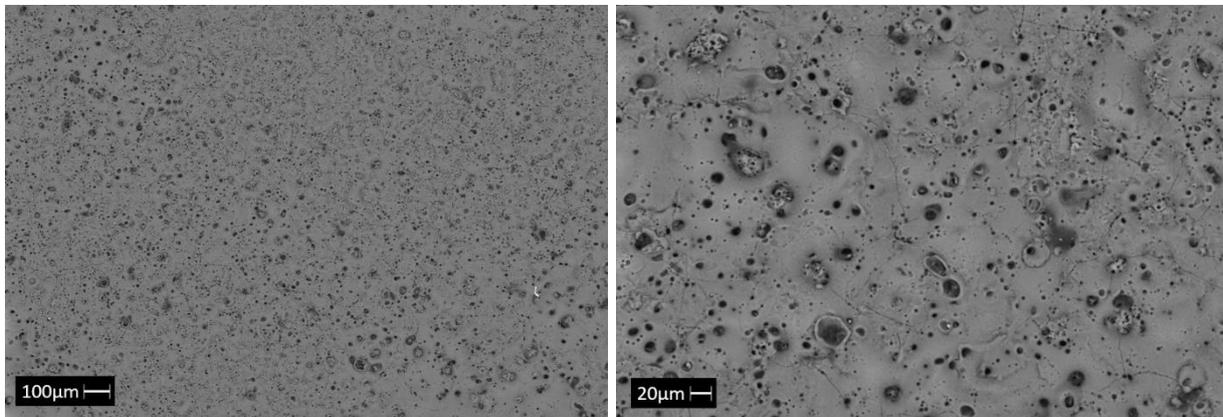


Figura 31: Immagini SEM per la superficie del campione D rispettivamente a 50x e 200x

Il campione D è stato ottenuto lavorando in corrente pulsata (UP) per un tempo di trattamento di 10 minuti. Il rivestimento ottenuto in questo caso mostra uno spessore più elevato ed anche una porosità maggiore rispetto al campione C. In letteratura è noto [23] che un coating più poroso può favorire l'inserimento delle particelle in prossimità o all'interno dei pori.

Successivamente si è passati ad analizzare i campioni che prevedevano l'utilizzo delle particelle YAG:Ce e disperse nella soluzione elettrolitica.

La Figura 32 riporta le immagini SEM della sezione del campione E con ingrandimenti a 100x, 500x, 1000x.

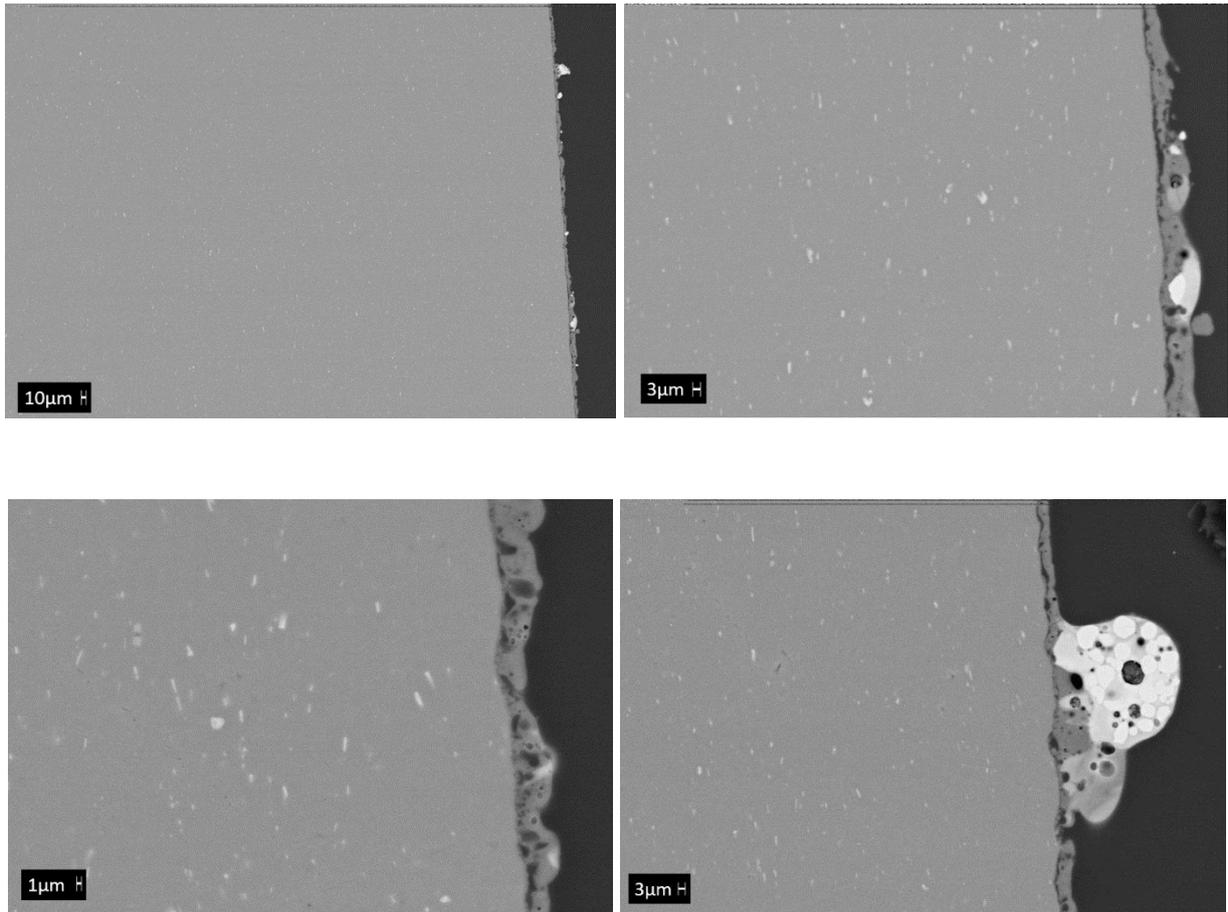
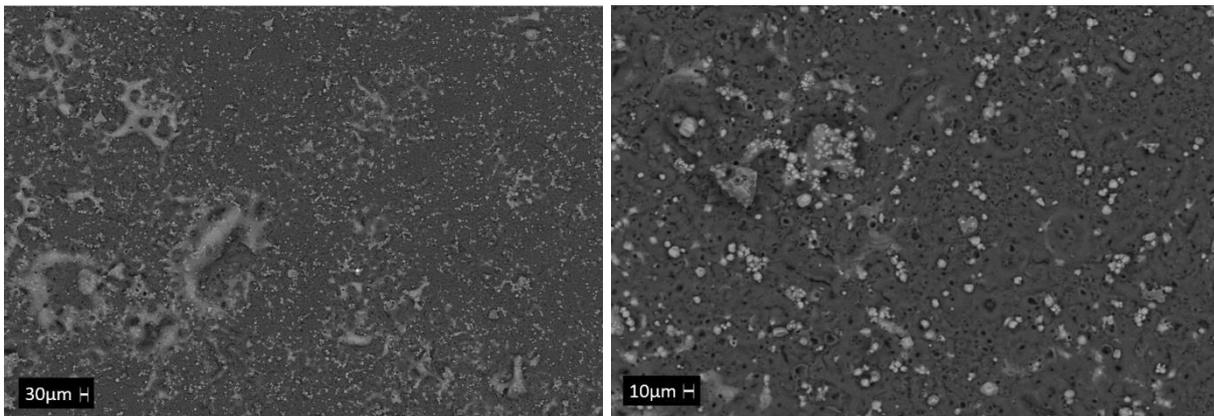


Figura 32: Immagini SEM della sezione del campione E a rispettivamente a 100x, 500x, 500x e 1000x con ingrandimento su zona bianca

Le immagini SEM della superficie del campione E a 50, 200 e 1000x sono riportate in Figura 33:



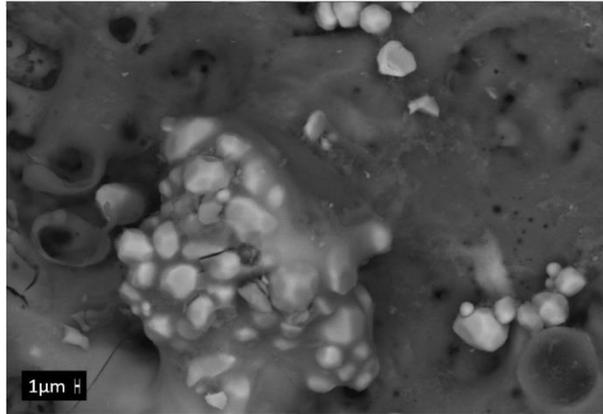


Figura 33: Immagini SEM della superficie del campione E a rispettivamente a 50x e 200x e 1000x dove in quest'ultimo si evidenzia la zona bianca

Il campione E è stato ottenuto lavorando in corrente continua per un tempo di trattamento di 3 minuti. Con i parametri scelti ed utilizzati non è stato possibile superare questo tempo di lavorazione in quanto il coating risultava poco aderente. Infatti, dopo il trattamento PEO si eseguiva una pulizia del pezzo con acqua e quindi asciugatura con aria compressa che causava la quasi totale perdita del coating. Risultava quindi impossibile l'analisi della superficie e della sezione con la piccola parte rivestita. Si precisa che in letteratura gli Autori arrivano ad ottenere campioni per tempi di trattamento fino ad un'ora. Il motivo per cui durante questa esperienza invece risultava impossibile lavorare per più di 3 minuti, potrebbe essere attribuito alla minore conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica con aggiunta di fosfori oppure all'alta temperatura a cui arrivava la stessa soluzione nonostante il bagno termostato a cui era collegato il becher. Infatti l'alta temperatura sviluppata, portava all'evaporazione della soluzione e ciò causava un cambio dei parametri impostati all'inizio della prova legati alla riduzione del volume; inoltre la soluzione arrivava a bollire e pertanto potrebbe aver influenzato il risultato finale.

Dalla Figura 32 relativa alla sezione del pezzo si evince uno spessore molto ridotto del coating con una scarsa presenza di fosfori. Lo spessore ridotto, rispetto al campione trattato in analoghe condizioni ma senza l'utilizzo di particelle in soluzione, è dovuto alla minore conducibilità elettrica del bagno elettrolitico. Il rivestimento PEO risultante è poroso. Inoltre, si riportano due ingrandimenti a 500x che evidenziano come vi siano alcune zone con alte concentrazioni di particelle ed altre zone in cui vi è la totale assenza delle stesse.

Inoltre, dalle immagini SEM in Figura 33 relative alla superficie del campione E è possibile constatare la presenza di particelle YAG:Ce con una distribuzione non omogenea. Nell'ingrandimento a 1000x è visibile la presenza di agglomerati di particelle.

La Figura 34 riporta le immagini SEM della sezione del campione F a 100x, 500x, 1000x

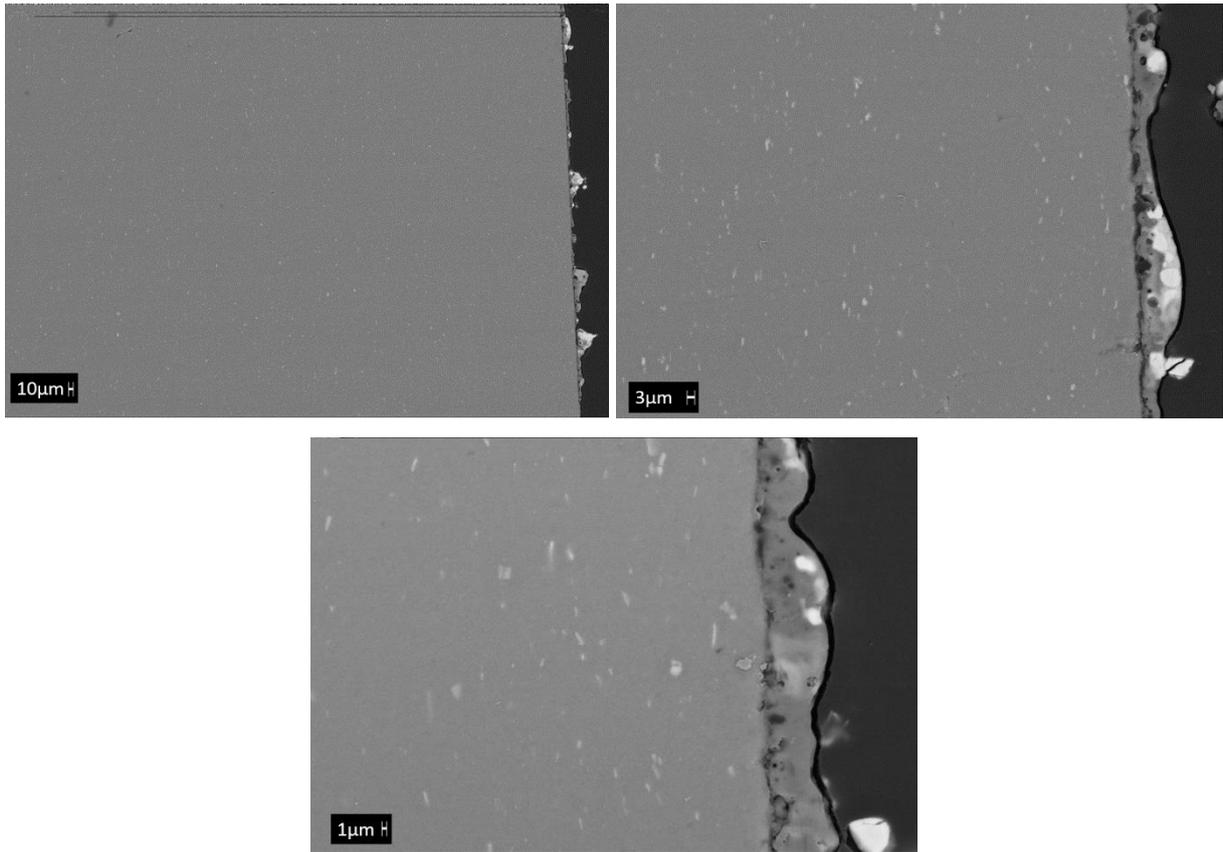
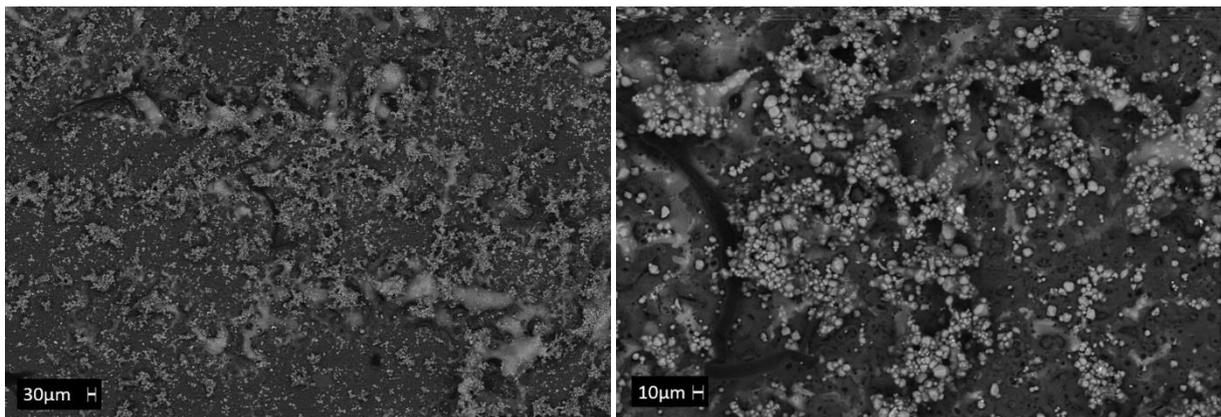


Figura 34: Immagini SEM della sezione del campione F a rispettivamente a 100x e 500x e 1000x

Le immagini SEM relative alla superficie del campione F a 50x, 200x e 1000x sono riportate in Figura 35:



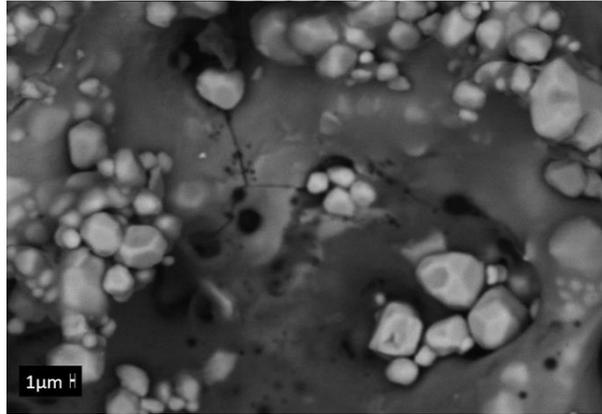


Figura 35: Immagini SEM della superficie del campione F a rispettivamente a 50x e 200x e 1000x

Il campione F è stato ottenuto lavorando in corrente pulsata per un tempo di trattamento di 10 minuti. Lo spessore del rivestimento ottenuto è molto sottile e presenta una porosità ridotta rispetto al campione E trattato in corrente continua. Anche in questo caso, lo spessore sottile del rivestimento è dovuto alla minore conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica con aggiunta di particelle. Inoltre, nel coating sono presenti le particelle di fosfori. E' possibile identificare dalle immagini della sezione del campione, più precisamente dall'ingrandimento a 500x, delle zone bianche cioè zone in cui i fosfori sono fusi all'interno del rivestimento PEO ottenuto.

In Figura 35 è visibile un'elevata quantità di particelle presenti sulla superficie del campione. In particolare, dall'ingrandimento a 1000x è evidente come le particelle sono presenti in prossimità e all'interno delle porosità del rivestimento confermando quanto riportato in letteratura [23]. Le particelle localizzate in prossimità o all'interno dei pori sono dovute alla variazione dei parametri elettrici come la riduzione di tensione che causa una scintilla meno violenta. Si pensa che le particelle si spostino tra la superficie esterna e lo strato interno mediante fenomeni di cortocircuiti che avvengono in prossimità della superficie. Alcuni autori pensano che il meccanismo di incorporazione delle particelle nel rivestimento avvenga in tre stadi: arrivo delle particelle nella zona di crescita, intrappolamento delle stesse, mantenimento in situ durante la crescita continua del layer. Inoltre, la dimensione delle particelle gioca un ruolo importante nell'incorporazione delle stesse nel rivestimento; particelle con dimensioni nanometriche penetrano di più rispetto a quelle di dimensioni micrometriche [25].

La Figura 36 riporta le immagini SEM della sezione del campione G per ingrandimenti a 100x, 500x, 1000x.

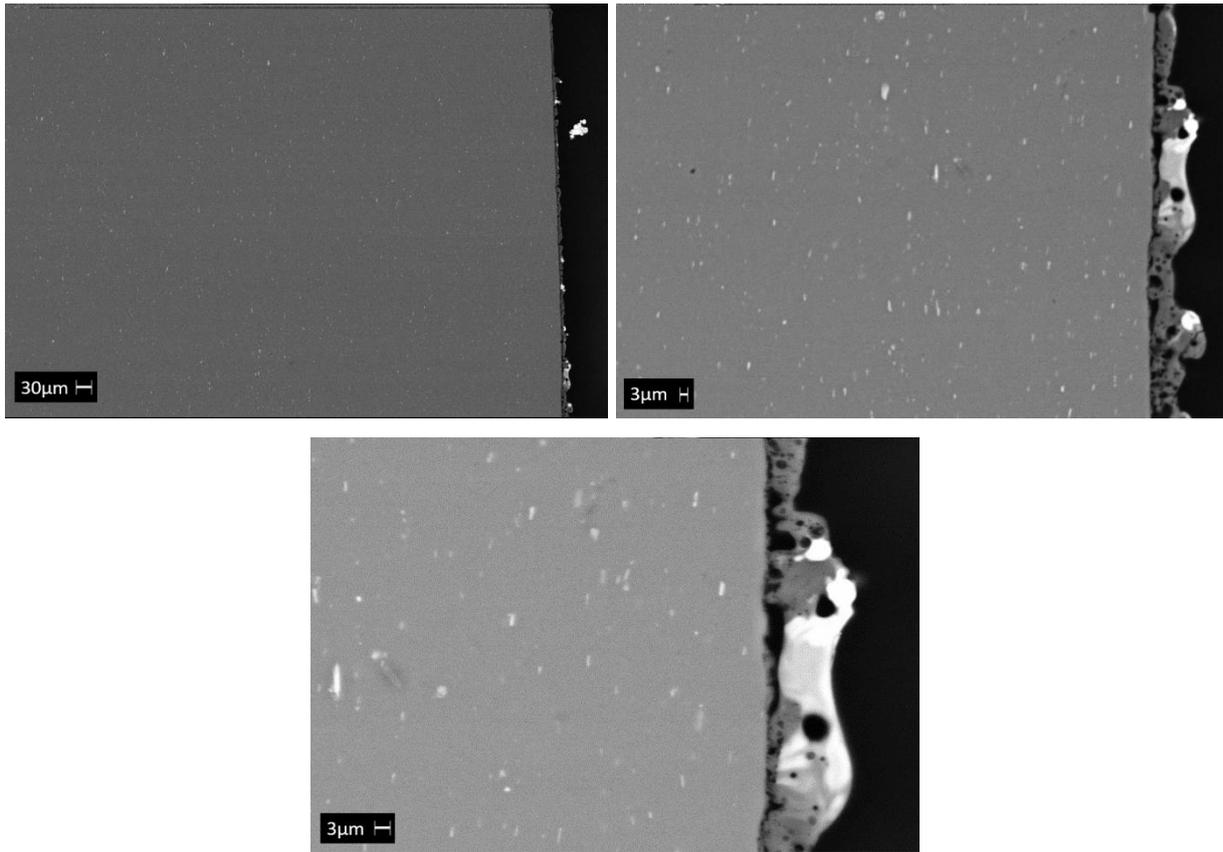
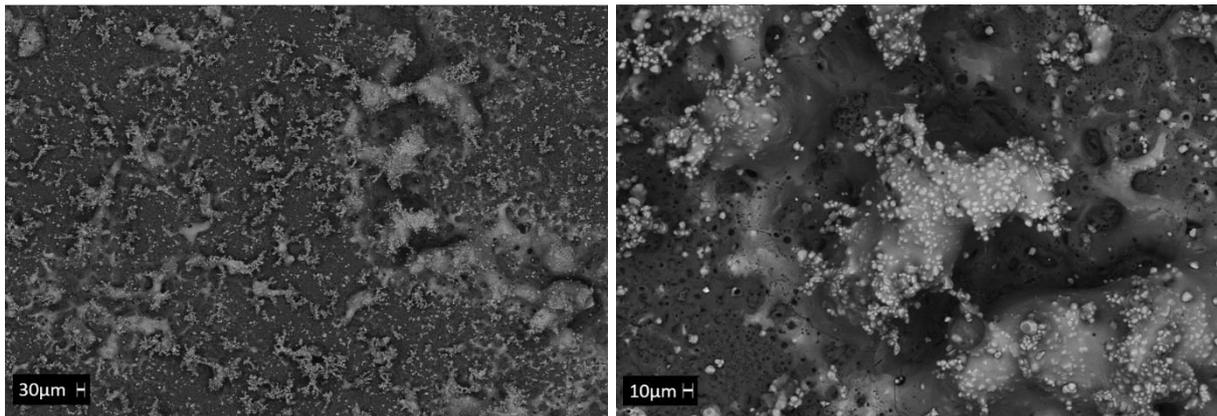


Figura 36: Immagini SEM della sezione del campione G a rispettivamente a 100x e 500x e 1000x

Le immagini SEM relative alla superficie del campione G a 50x, 200x e 1000x sono riportate in Figura 37:



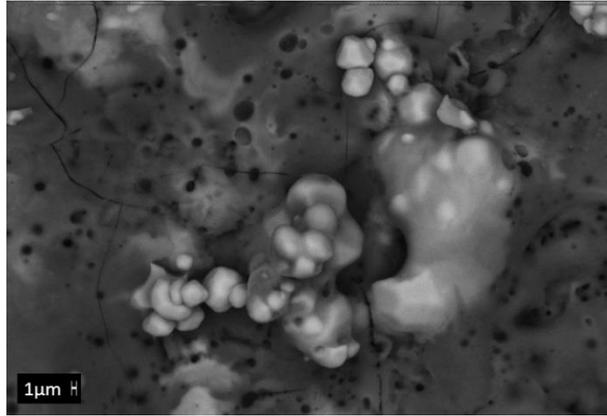


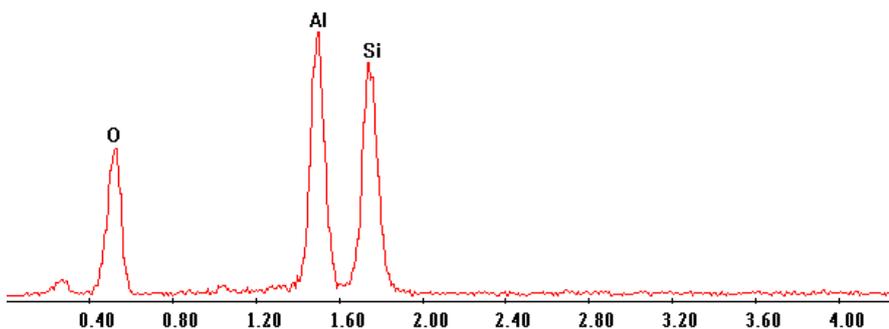
Figura 37: Immagini SEM della superficie del campione G a rispettivamente a 50x e 200x e 1000x

Il campione G è stato ottenuto lavorando con gli stessi parametri utilizzati per il campione F con l'unica differenza di una maggiore agitazione dall'alto. Dalla Figura 36 relativa alla sezione del pezzo è possibile notare come il rivestimento PEO ottenuto non è molto spesso. Si identifica la presenza di una zona bianca abbastanza estesa che indica come le particelle sono state inglobate nel rivestimento. Inoltre, si evidenzia la presenza di zone vuote che potrebbero essere sintomo di una minore aderenza del rivestimento PEO.

Dalla Figura 37 relativa alla superficie dello stesso campione è possibile notare la presenza di più agglomerati di particelle rispetto al campione F.

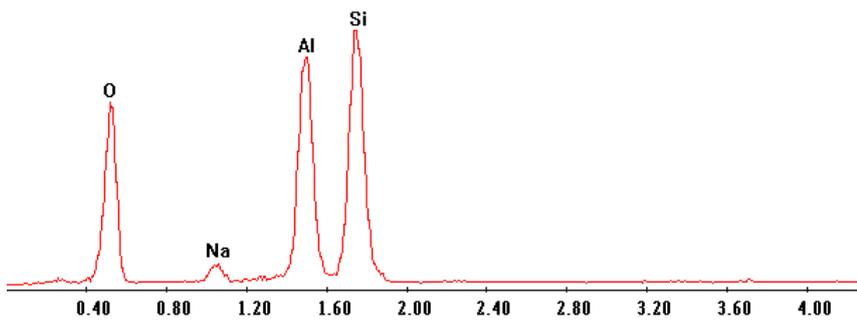
4.2.2 Analisi EDS

L'analisi superficiale EDS (spettrometria per dispersione di energia) permette di capire la presenza di determinati elementi nel coating PEO per i campioni sotto esame. Si riportano di seguito i grafici relativi ai vari campioni presi in considerazione.



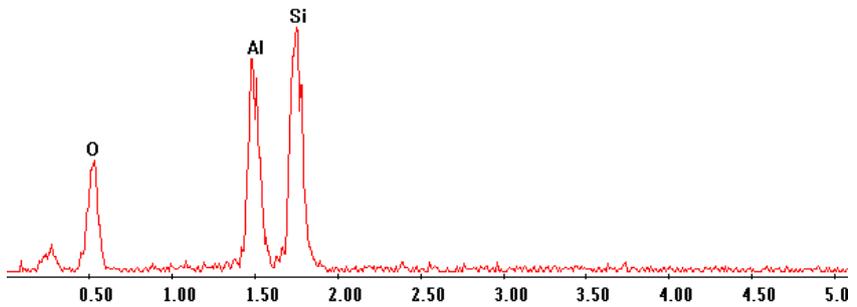
Elemento	Wt%
O	50.7
Al	21.7
Si	27.6
Totale	100

Figura 38: Analisi elementi della sezione campione A



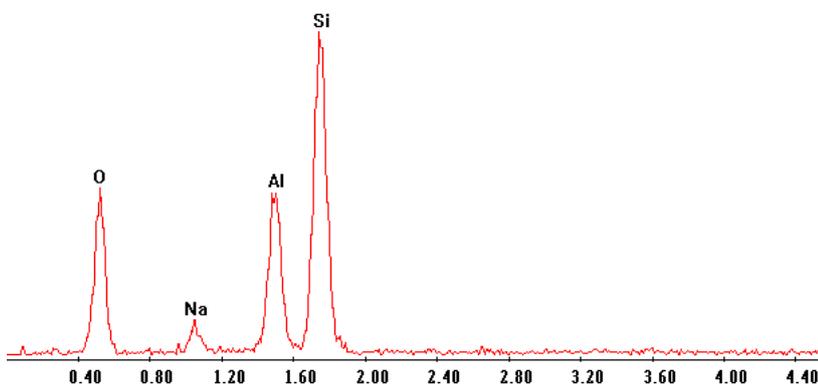
Elemento	Wt%
O	51.3
Na	3
Al	18.8
Si	26.9
Totale	100

Figura 39: Analisi elementi della superficie del campione A



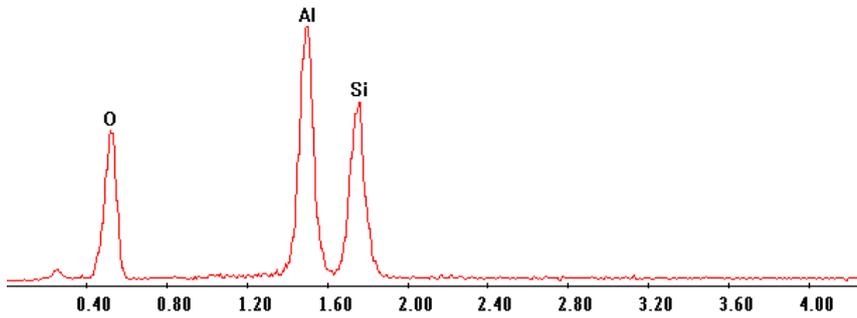
Elemento	Wt%
O	46.7
Al	19.7
Si	33.6
Totale	100

Figura 40: Analisi elementi della sezione campione B



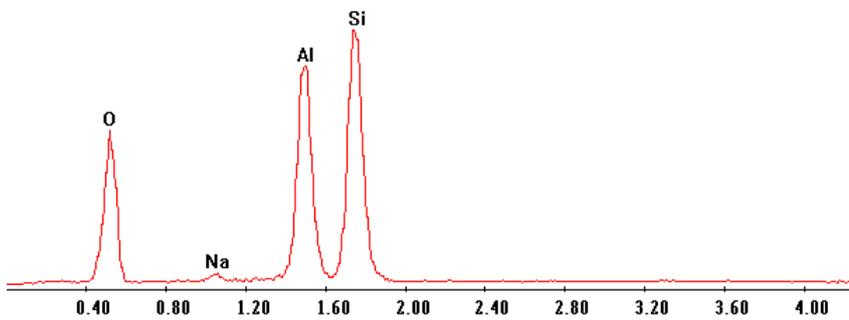
Elemento	Wt%
O	49.6
Na	4.1
Al	13.9
Si	32.4
Totale	100

Figura 41: Analisi elementi della superficie del campione B



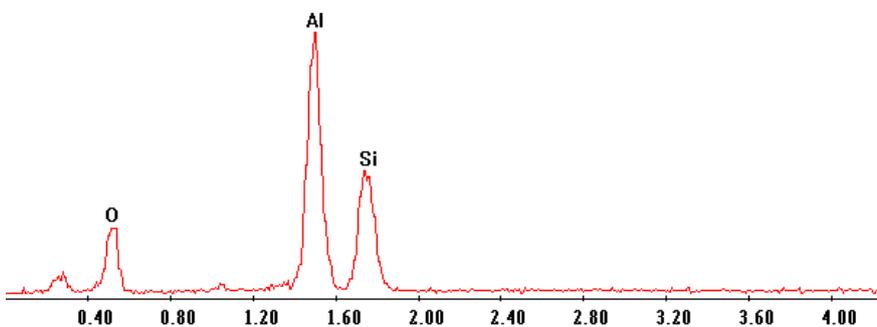
Elemento	Wt%
O	52.4
Al	24.1
Si	23.5
Totale	100

Figura 42: Analisi elementi della sezione del campione C



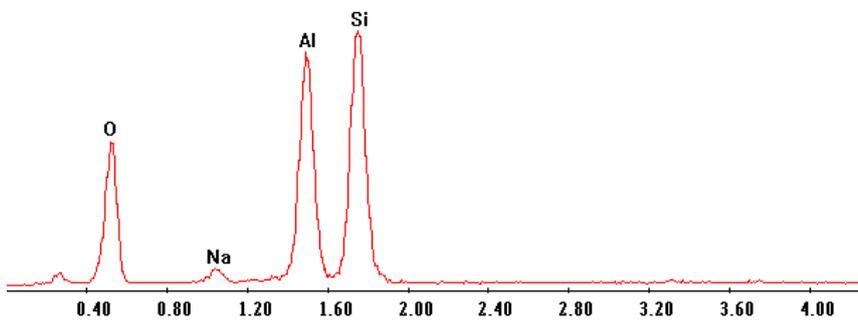
Elemento	Wt%
O	50.1
Na	1.2
Al	19.1
Si	29.6
Totale	100

Figura 43: Analisi elementi della superficie del campione C



Elemento	Wt%
O	40.6
Al	31.5
Si	27.9
Totale	100

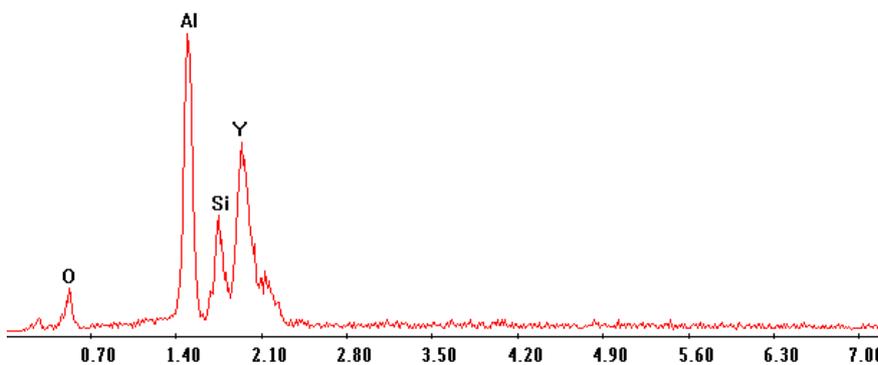
Figura 44: Analisi elementi della sezione campione D



Elemento	Wt%
O	48.1
Na	2.3
Al	19.6
Si	30
Totale	100

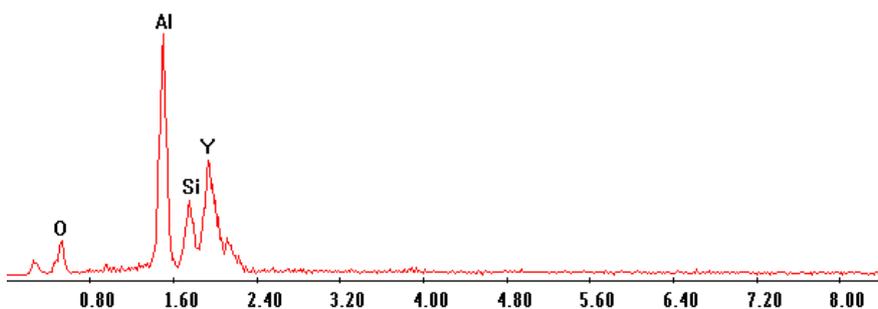
Figura 45: Analisi elementi della superficie del campione D

Dall'analisi EDS dei campioni A, B, C, D si nota una differenza tra gli elementi della superficie e quelli della sezione. In superficie è visibile il picco relativo al sodio (Na) che è presente nella soluzione elettrolitica. L'ossigeno, il silicio e l'alluminio sono gli altri elementi presenti in ogni analisi. Questi risultati sia per quanto riguarda le superfici che le sezioni rispecchiano le aspettative.



Elemento	Wt%
O	23.2
Al	23.9
Si	11.5
Y	41.4
Totale	100

Figura 46: Analisi elementi della sezione campione E



Elemento	Wt%
O	25.8
Al	24.3
Si	10.1
Y	39.8
Totale	100

Figura 47: Analisi elementi della sezione campione F

L'analisi delle sezioni dei campioni E ed F come atteso mostrano la presenza di ittrio (Y) dovuto alle particelle YAG:Ce.

Inoltre, per il campione F che ha mostrato un rivestimento più interessante dal punto di vista della luminescenza è stata eseguita anche la mappa degli elementi riportata in Figura 48:

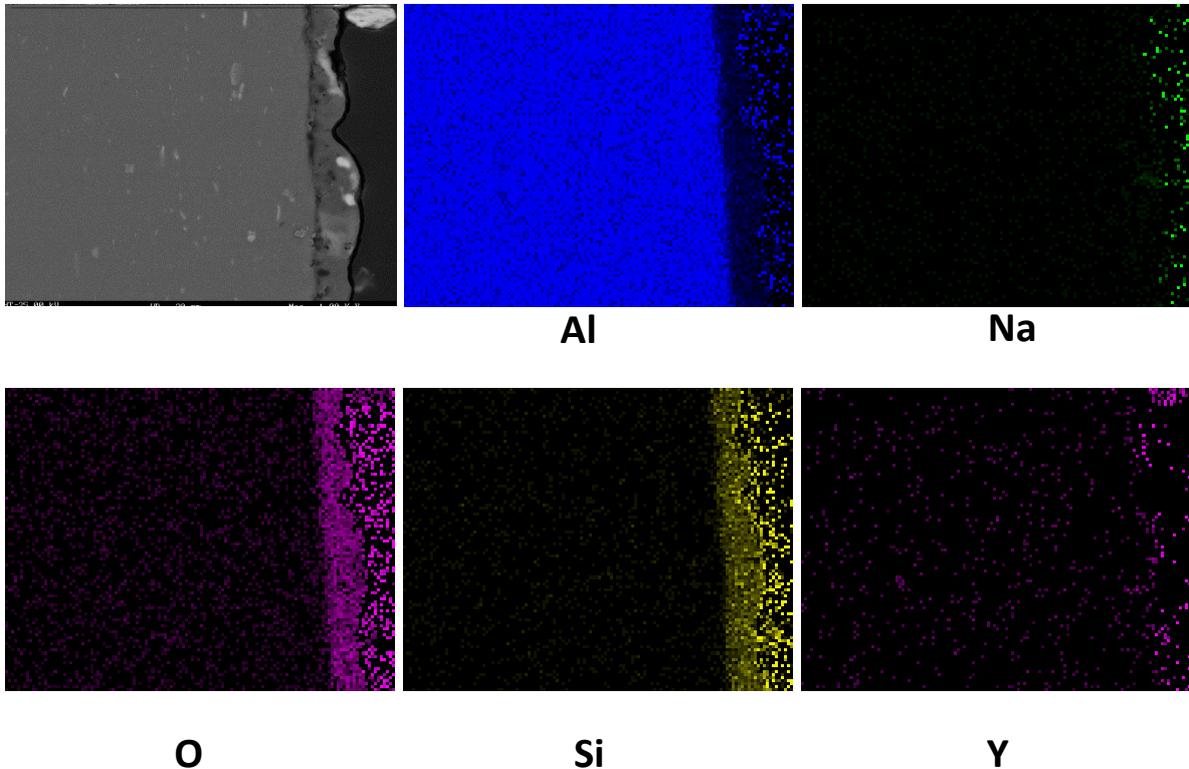


Figura 48: Mappa degli elementi della sezione del campione F

Dalla mappa in figura si evince la distribuzione degli elementi nel coating: l'ossigeno ed il silicio mostrano una distribuzione più uniforme mentre l'ittrio ed il sodio sono presenti solo in determinati punti.

Infine, è stata eseguita l'analisi EDS per l'ultimo campione in studio:

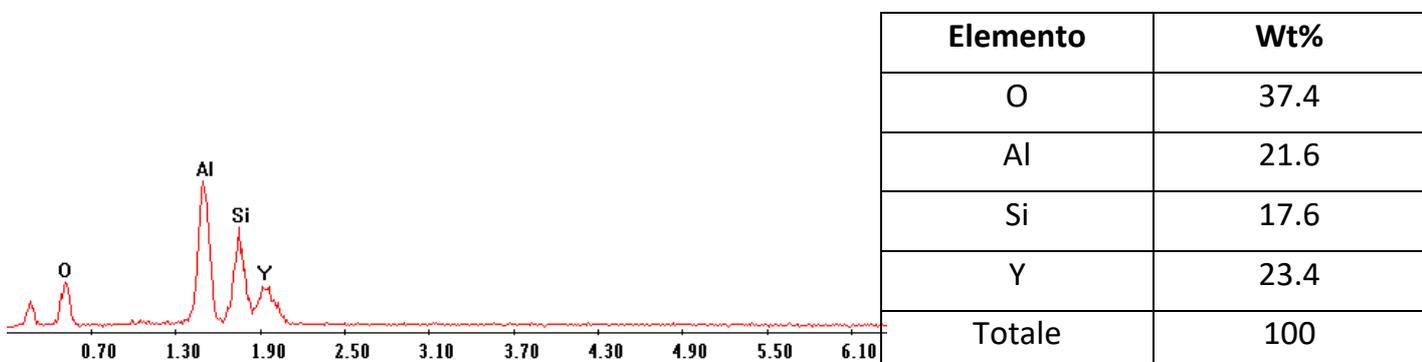
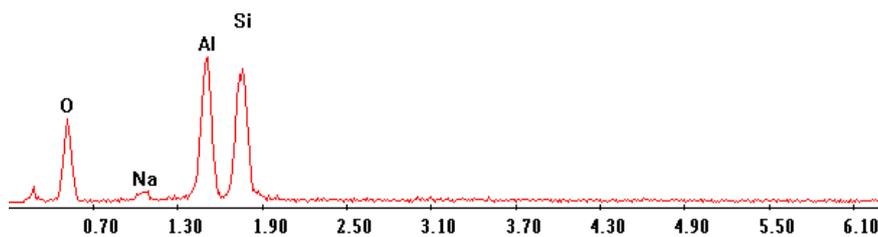


Figura 49: Analisi elementi della sezione campione G sulla zona bianca



Elemento	Wt%
O	46.1
Na	2.8
Al	21.7
Si	29.4
Totale	100

Figura 50: Analisi elementi della sezione campione G sulla zona grigia

Dalle Figure 49 e 50 relative al campione G si attesta come la zona bianca è caratterizzata dalla presenza di ittrio mentre nella zona grigia vi è la totale assenza dello stesso elemento.

In Tabella 9 si riportano le composizioni EDS ottenute e relative a tutti i campioni analizzati.

Elemento	Wt [%]											
	Campione A		Campione B		Campione C		Campione D		Campione E	Campione F	Campione G	
	Sez.	Sup.	Sez.	Sup.	Sez.	Sup.	Sez.	Sup.	Sez.	Sez.	Sez. zona bianca	Sez. zona grigia
O	50.7	51.3	46.7	49.6	52.4	50.1	40.6	48.1	23.2	25.8	37.4	46.1
Na		3		4.1		1.2		2.3				2.8
Al	21.7	18.8	19.7	13.9	24.1	19.1	31.5	19.6	23.9	24.3	21.6	21.7
Si	27.6	26.9	33.6	32.4	23.5	29.6	27.9	30	11.5	10.1	17.6	29.4
Y									41.4	39.8	23.4	
Totale	100											

Tabella 9: Analisi degli elementi di tutti i campioni studiati relative alle sezioni e alle superfici.

4.3 Analisi con lo stereomicroscopio

I vari campioni ottenuti con trattamento PEO con e senza l'aggiunta di fosfori in soluzione sono stati analizzati allo stereomicroscopio modello Zeiss Stereoscan Stemi C2000.

Tra tutti i campioni ottenuti senza l'uso di particelle in soluzione, per un migliore confronto si è deciso di analizzare solo i campioni B e D che sono stati ottenuti con analoghi tempi di trattamento e differente *current mode*. Quindi sono stati scartati i campioni A e C.

Lo stereomicroscopio permette di ottenere una visualizzazione tridimensionale e a colori degli oggetti in esame. Inoltre a differenza del microscopio a scansione elettronica questo strumento permette di ottenere immagini relative a superfici più estese. I campioni sono stati inseriti sull'apposito supporto ed analizzati con ingrandimenti che variano da 0.52x a 3.2x.

Per ogni campione in esame si riportano le immagini relative ad ingrandimenti a 0.52x, 1x, 2x e 3.2x.

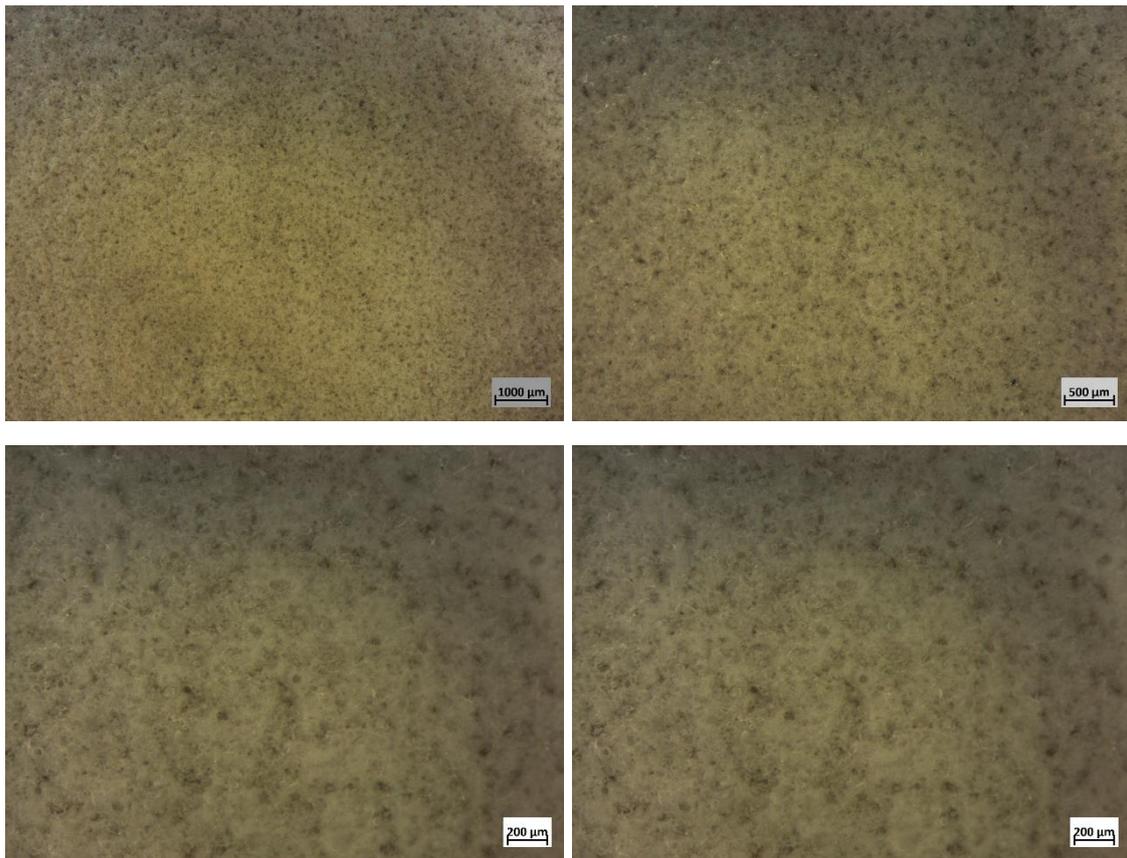
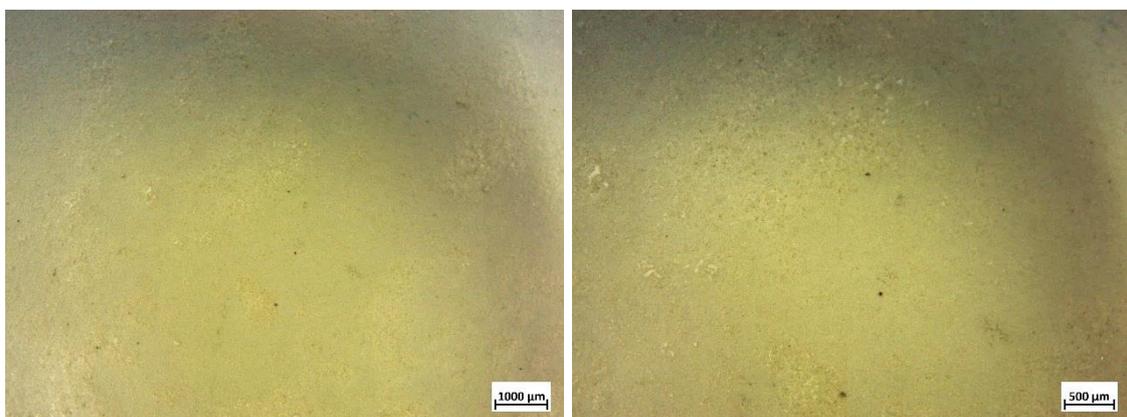


Figura 51: Immagini ottenute allo stereomicroscopio della superficie del campione B rispettivamente a 0.52x, 1x, 2x e 3.2x



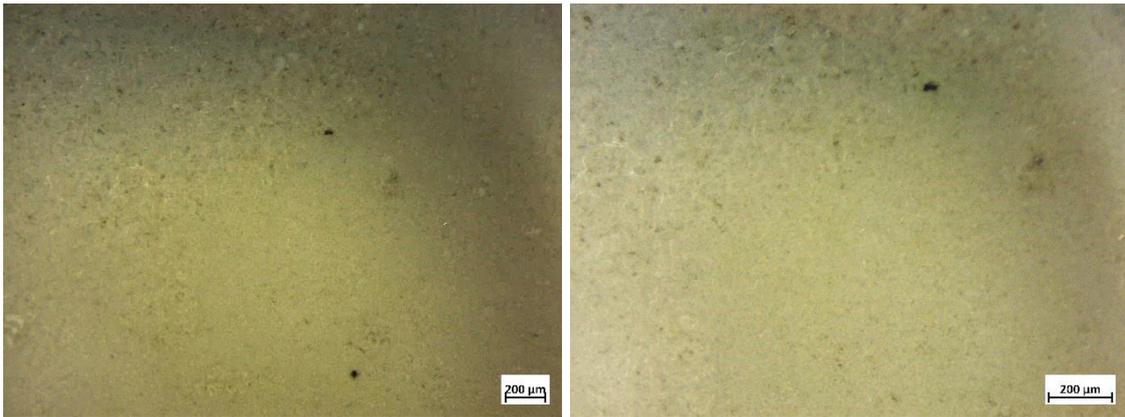


Figura 52: Immagini ottenute allo stereomicroscopio della superficie del campione D rispettivamente a 0.52x, 1x, 2x e 3.2x

Il campione B ottenuto lavorando in corrente continua (DC) mostra una superficie differente rispetto al campione D ottenuto trattando il pezzo in corrente pulsata (UP). La superficie del campione D risulta essere molto più compatta rispetto a quella del campione B dove invece sono visibili numerose porosità. Infatti lavorare in corrente continua permette di ottenere rivestimenti con una maggiore porosità rispetto ai campioni ottenuti con corrente pulsata; ciò è dovuto al difficile controllo della durata della scarica in modalità DC [1].

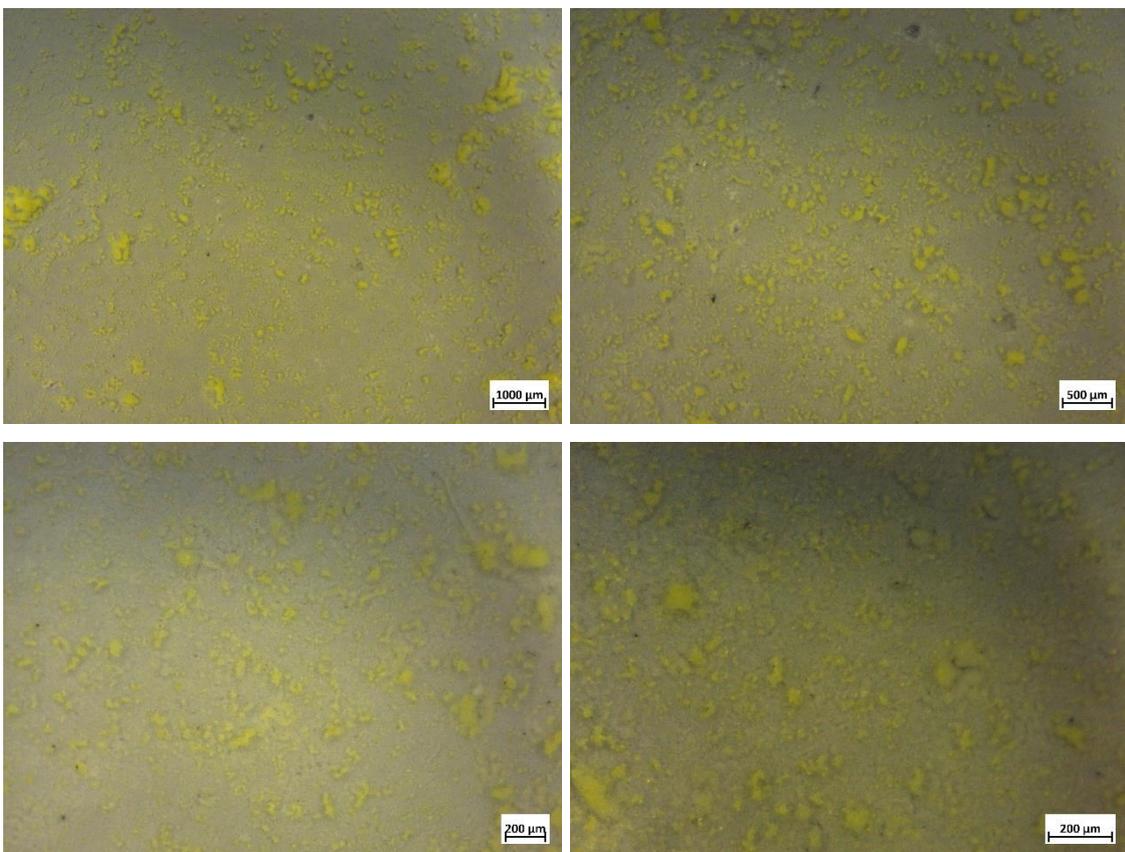


Figura 53: Immagini ottenute allo stereomicroscopio della superficie del campione E rispettivamente a 0.52x, 1x, 2x e 3.2x

Il campione E ottenuto lavorando in corrente continua con particelle in soluzione mostra una superficie con presenza di fosfori e alcuni agglomerati.

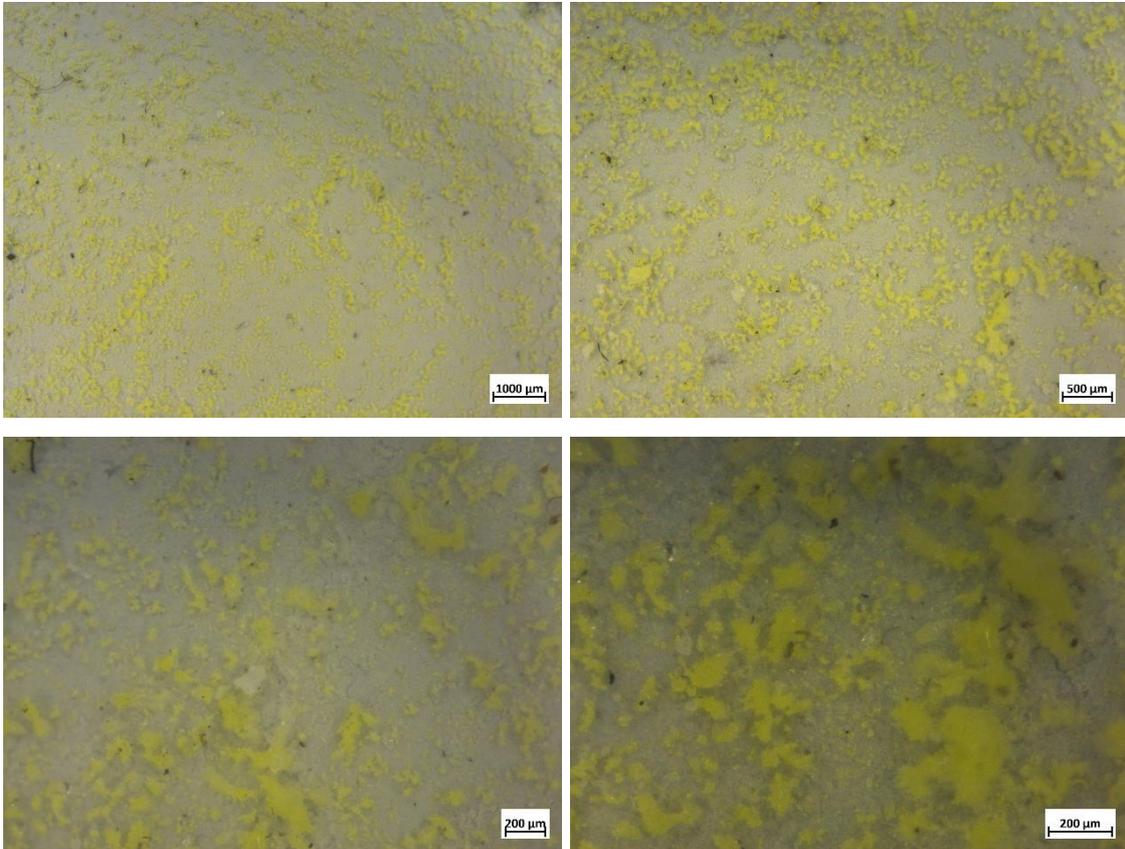
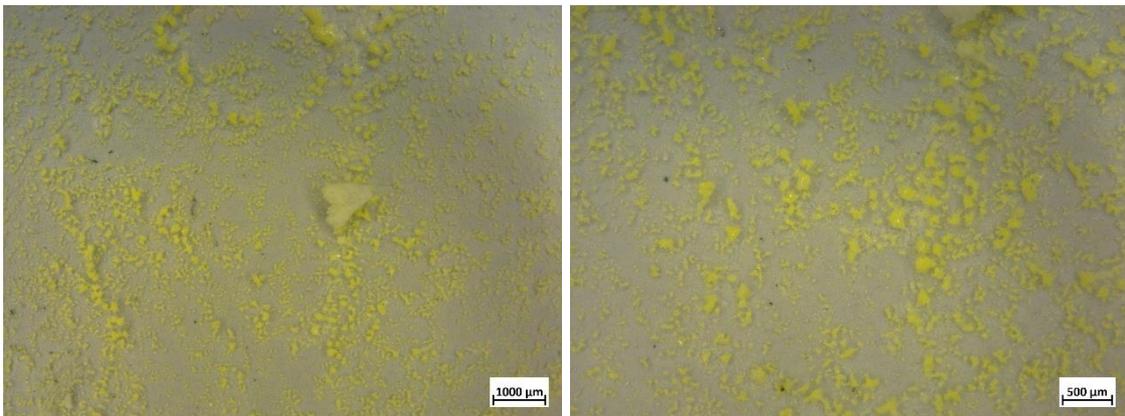


Figura 54: Immagini ottenute allo stereomicroscopio della superficie del campione F rispettivamente a 0.52x, 1x, 2x e 3.2x



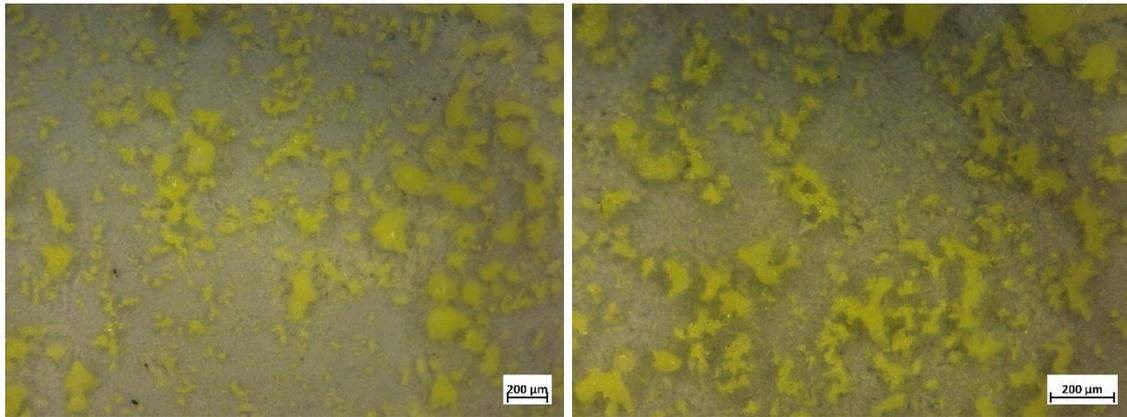


Figura 55: Immagini ottenute allo stereomicroscopio della superficie del campione G rispettivamente a 0.52x, 1x, 2x e 3.2x

I campioni F e G sono stati ottenuti lavorando in corrente pulsata con particelle in soluzione e dalle immagini in Figura 55 si evidenzia come la presenza di particelle in superficie è maggiore rispetto al campione E ottenuto lavorando in corrente continua. Inoltre la distribuzione delle particelle appare uniforme. Tali risultati mettono in evidenza che il tentativo di utilizzare la corrente pulsata con particelle in soluzione permette di ottenere il risultato auspicato ottenendo un coating ottimale per quanto riguarda la quantità e l'uniformità delle particelle in superficie. Inoltre questi campioni potrebbero dare significativi vantaggi nello sviluppo di dispositivi per l'illuminazione allo stato solido LARP.

4.4 Diffrattometro a raggi X (XRD)

Per la misura degli spettri di diffrazione ottenuti per ogni campione in esame è stato utilizzato un diffrattometro Philips PW1710 ed un generatore di raggi X Philips PW1729. Le analisi sono state condotte impostando all'inizio della misura un angolo di incidenza della radiazione di 3° in modalità thin films, un intervallo da 10 a 70 gradi e fissando un tempo di misura di 6 secondi ogni $0.05\ 2\theta$. La radiazione utilizzata è $\text{CuK}\alpha$ filtrata su Ni a 30 kW e 40 mA.

Il campione rivestito è stato pulito e asciugato con aria compressa e successivamente inserito all'interno del supporto presente nel diffrattometro per permettere la misura.

4.4.1 Spettri di diffrazione

Nelle Figure 56, 57, 58, 59, 60 si riportano gli spettri di diffrazione ottenuti per i campioni B, D, E, F, G.

Tra tutti i campioni ottenuti senza l'uso di particelle in soluzione, per un migliore confronto si è deciso di analizzare solo i campioni B e D che sono stati ottenuti con analoghi tempi di trattamento e differente *current mode*. Quindi sono stati scartati i campioni A e C.

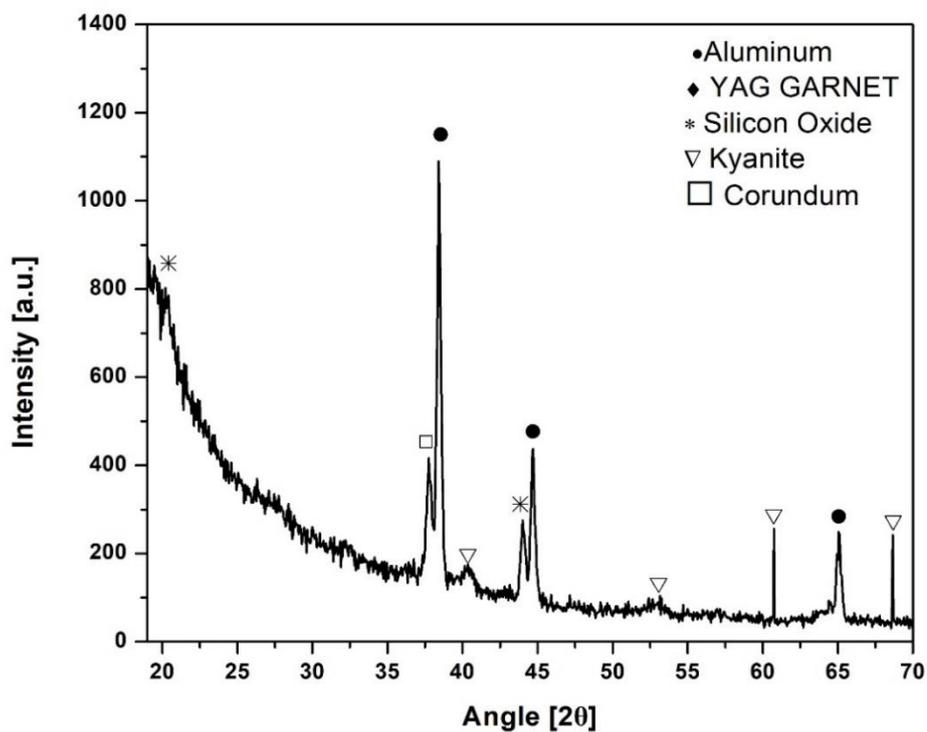


Figura 56: Spettro di diffrazione della superficie del campione B dove si evince la presenza di Al, $Y_3Al_5O_{12}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3

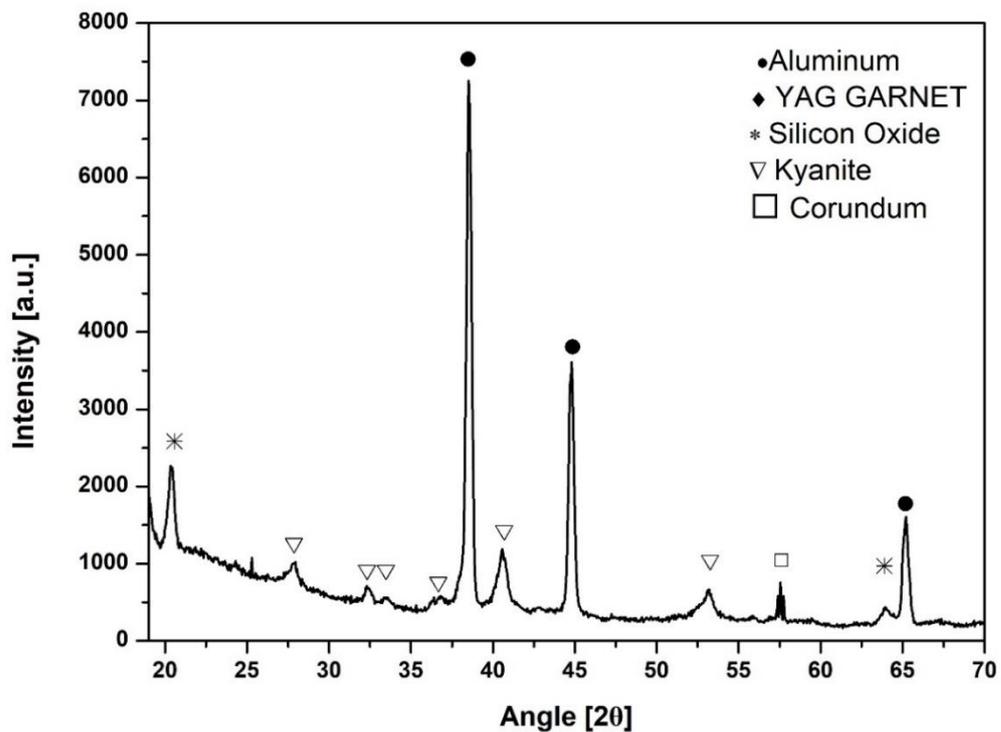


Figura 57: Spettro di diffrazione della superficie del campione D dove si evince la presenza di Al, $Y_3Al_5O_{12}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3

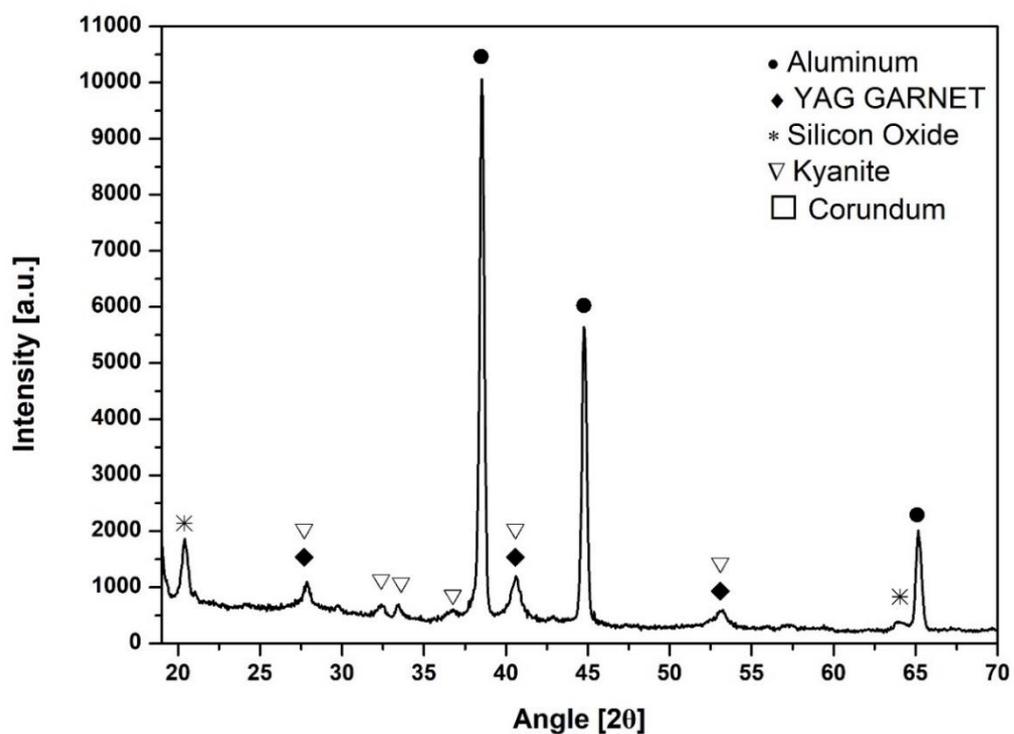


Figura 58: Spettro di diffrazione della superficie del campione E dove si evince la presenza di Al, $Y_3Al_5O_{12}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3

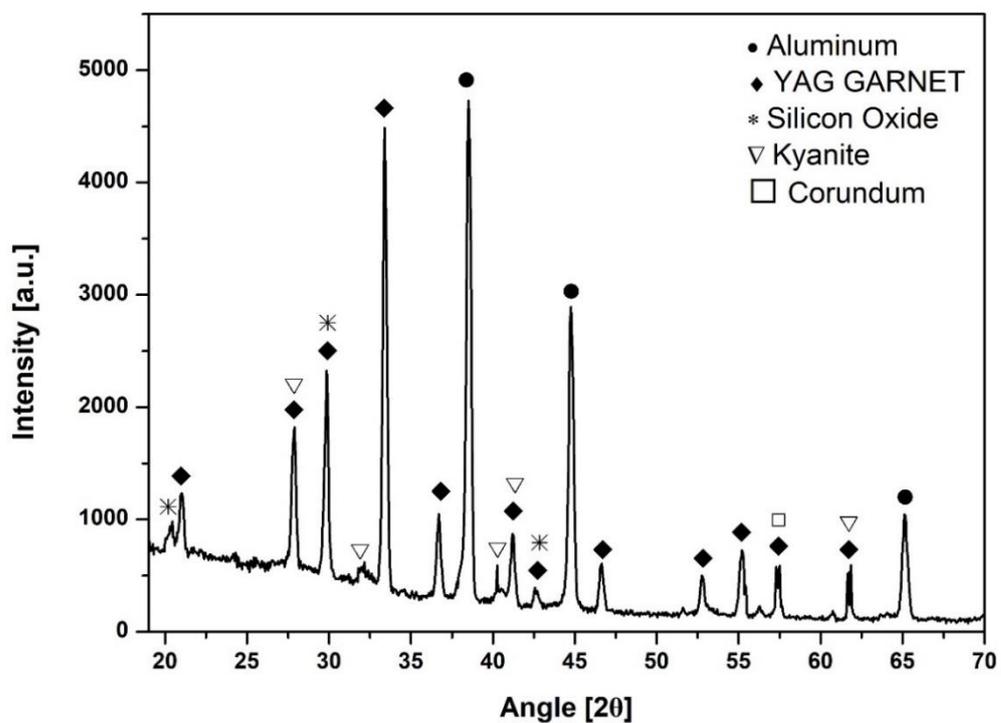


Figura 59: Spettro di diffrazione della superficie del campione F dove si evince la presenza di Al, $Y_3Al_5O_{12}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3

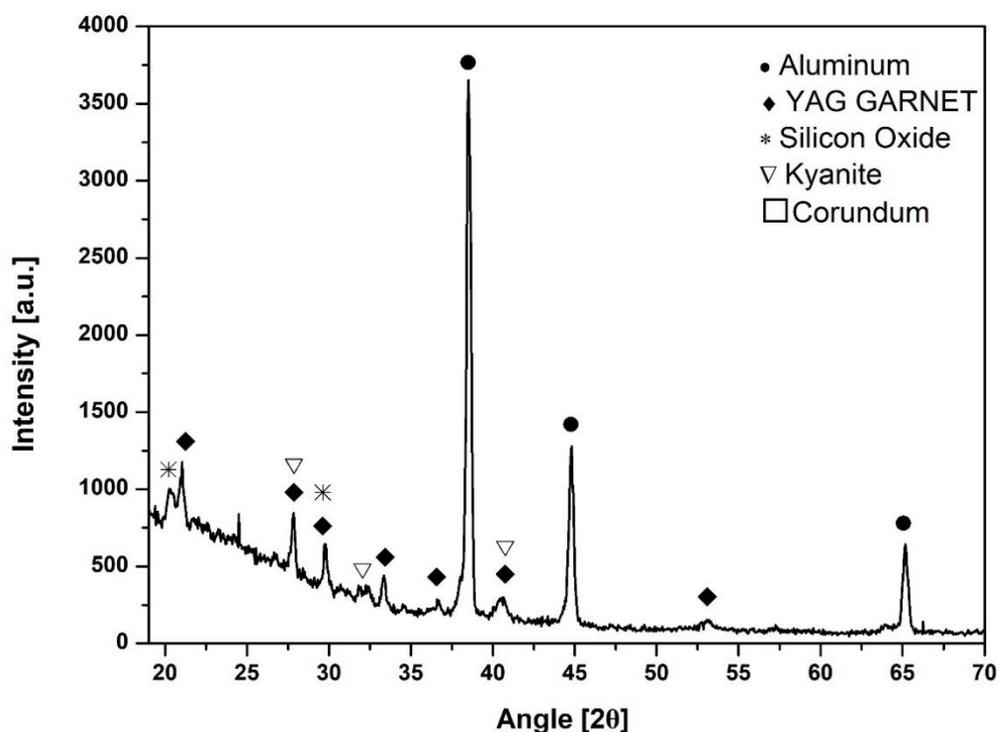


Figura 60: Spettro di diffrazione della superficie del campione G dove si evince la presenza di Al, $Y_3Al_5O_{12}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3

Dagli spettri di diffrazione si nota come quelli relativi ai campioni E, F e G ottenuti con l'aggiunta di fosfori YAG:Ce in soluzione mostrano picchi relativi allo YAG Garnet assenti negli spettri relativi ai campioni B e D. L'alluminio è presente in ogni campione ed è dovuto al substrato utilizzato. In ogni campione è presente la silice dovuta alla soluzione elettrolitica utilizzata durante la prova. Inoltre in tutti gli spettri è presente la kyanite (nesosilicato di alluminio) ed il corindone (ossido di alluminio). I risultati ottenuti sono quelli attesi.

In Figura 61 si riporta lo spettro XRD con tutti i campioni a confronto.

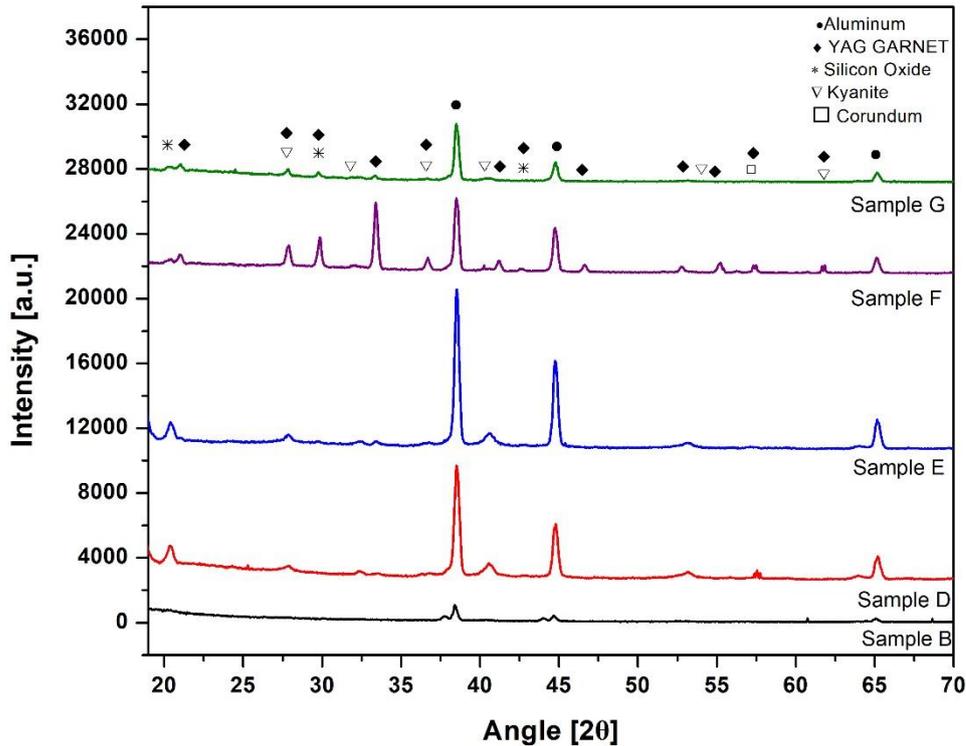


Figura 61: Spettro di diffrazione di tutti i campioni in esame dove si evince la presenza di Al, $Y_3Al_5O_{12}$, SiO_2 , Al_2SiO_5 , Al_2O_3

Dal grafico in Figura 61 si nota come i picchi del campione D ottenuto lavorando in corrente pulsata sono più numerosi se paragonati a quelli del campione B ottenuto invece lavorando in corrente continua. I campioni B e D non prevedevano l'uso di fosfori in soluzione.

il campione E ottenuto lavorando in corrente continua con fosfori in soluzione mostra molti meno picchi riferibili allo YAG Garnet rispetto ai campioni F e G trattati in corrente pulsata.

Inoltre, il campione F mostra una quantità di picchi riferibili allo YAG garnet superiori rispetto al campione G nonostante l'unica differenza nei parametri di lavoro sia stata l'uso di maggiore agitazione della soluzione.

4.5 Misure di fotoluminescenza

La fotoluminescenza è quel fenomeno per cui si assiste all'emissione di una radiazione elettromagnetica. Più in particolare si tratta di un fenomeno dovuto all'assorbimento di un fotone ad alta energia, da parte di un atomo, il quale in seguito emette a sua volta fotoni con energia più bassa a causa del rilassamento. Si tratta di un processo che segue la legge di Stokes e la differenza di energia tra i due fotoni viene chiamata "shift di Stokes" [24].

Si parla di fluorescenza se il tempo che trascorre tra l'eccitazione e l'emissione del fotone è minore di 10^{-8} s mentre per tempi superiori si parla di fosforescenza.

L'analisi dello spettro di emissione dei campioni in esame è stato effettuato utilizzando uno spettrofotometro Ocean Optics HR4000. Mediante un opportuno supporto costruito in precedenza con tecnologia "additive manufacturing" in materiale polimerico è stato possibile effettuare la misura. Nella parte inferiore del supporto sono stati posizionati i vari campioni in studio mentre nelle parti laterali sono state inserite due fibre ottiche in modo da garantire un allineamento a 90° tra il fascio incidente ed il fascio riflesso. Il tutto era collegato ad un computer che permetteva l'acquisizione dello spettro di fotoluminescenza. E' stata utilizzata una fonte di luce blu con lunghezza d'onda tipica di circa 460 nm.

Il campione rivestito è stato pulito e asciugato con aria compressa e successivamente inserito nella parte inferiore del supporto.

4.5.1 Spettri di fotoluminescenza

In Figura 62 si riportano i risultati dell'analisi di fotoluminescenza dei campioni trattati con PEO con e senza l'aggiunta di polveri YAG:Ce in soluzione. Tra tutti i campioni ottenuti senza l'uso di particelle in soluzione, per un migliore confronto si è deciso di analizzare solo i campioni B e D che sono stati ottenuti con analoghi tempi di trattamento e differente *current mode*. Quindi sono stati scartati i campioni A e C.

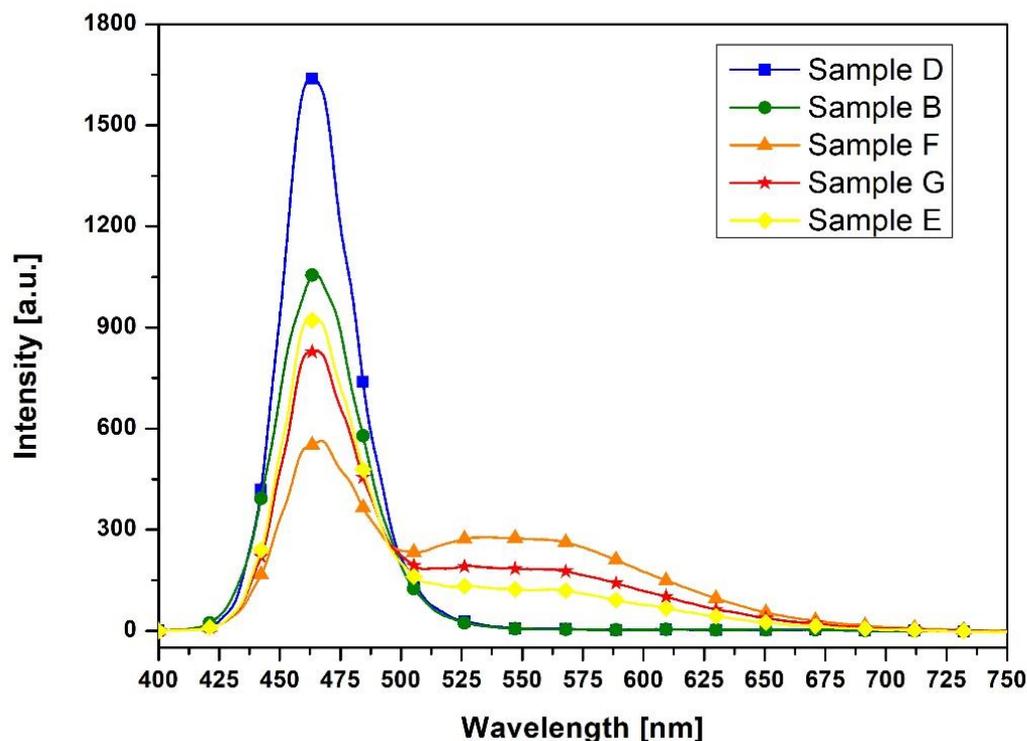


Figura 62: Spettri di fotoluminescenza dei campioni trattati con PEO con e senza l'aggiunta di polveri YAG:Ce in soluzione

Dalla Figura 62 si evidenzia come i campioni B e D trattati rispettivamente in corrente continua ed in corrente pulsata senza l'utilizzo di particelle in soluzione mostrano un unico picco relativo ad una lunghezza d'onda di circa 460 nm dovuto alla radiazione blu riflessa. I restanti campioni, trattati con PEO con aggiunta di particelle in soluzione, oltre al picco dovuto alla luce blu presentano un secondo picco di diversa intensità relativo ad una lunghezza d'onda di circa 560 nm pari ad una luce gialla. Il secondo picco dovuto alla concentrazione di particelle YAG:Ce sulla superficie dei campioni, è relativo alla luce convertita e riemessa.

Il campione E trattato in corrente continua mostra un picco di minore intensità rispetto ai campioni F e G trattati in corrente pulsata. Questo induce a pensare che nel campione E la quantità di fosfori in superficie è minore rispetto a quella sui campioni F e G.

I campioni F e G ottenuti aumentando l'agitazione dall'alto con aria compressa e mantenendo invariati tutti gli altri parametri che influenzano il rivestimento PEO mostrano spettri di fotoluminescenza diversi. Infatti, il campione G creato mantenendo la soluzione con una maggiore agitazione mostra un picco di intensità inferiore rispetto a quello del campione F. La maggiore agitazione dovuta alla necessità di evitare accumuli di fosfori sul fondo del becher in realtà causa una diminuzione del fenomeno della fotoluminescenza. Quindi, la quantità di fosfori in superficie risulta essere minore rispetto al campione F trattato in una soluzione meno agitata. Per tanto il campione F risultando quello con il picco di intensità maggiore dovuto ad un coating più ricco di particelle con una distribuzione più omogenea in superficie risulta essere il campione migliore.

4.6 Analisi della resistenza a corrosione

Nel setup sperimentale i campioni fungono da *elettrodi di lavoro* e su ognuno di essi è stata ricavata un'area specifica di 1 cm². La parte restante del campione è stata smaltata in modo da evitare l'attacco su quest'area. Successivamente, è stato creato un collegamento elettrico con un filamento di rame inserito nel foro che era presente su ogni campione. Come *elettrodo di riferimento* è stato utilizzato il Calomelano saturo (SCE) mentre come *contro-elettrodo* è stata utilizzata la gabbia di platino o in alternativa l'elettrodo al platino. Sia l'elettrodo di lavoro, sia l'elettrodo di riferimento sia il contro-elettrodo venivano immersi in una soluzione acquosa 0.1 M di Na₂SO₄ e 0.05 M di NaCl.

Il test partiva con la misura del potenziale a cella aperta, anche detto OCV, utile nel setup di misura perché identifica il potenziale di partenza. La misura dell'OCV dovrebbe durare dai 30 ai 60 minuti al fine di ottenere una completa stabilizzazione del valore; nel caso in esame la durata del test è stata di 30 minuti. Venivano impostati i valori di frequenza iniziale e finale rispettivamente pari a 500000 Hz e 0.01 Hz. La variazione di tensione nel caso in esame era di 10 mV.

4.6.1 Spettroscopia di impedenza (EIS)

La spettroscopia di impedenza consente di ottenere i diagrammi di Nyquist dove si riporta la parte immaginaria Z_I in funzione della parte reale Z_R .

Successivamente i dati ottenuti sono stati riferiti ad un circuito equivalente mediante il software Zview. Il circuito elettrico equivalente viene riportato in Figura 63:

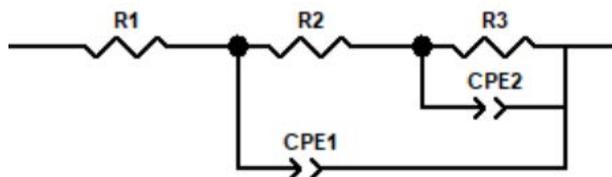


Figura 63: Rappresentazione del circuito equivalente utilizzato

In questo circuito equivalente R1 rappresenta la resistenza della soluzione, R2 e CPE1 rappresentano la resistenza del layer poroso e poco denso che si viene a formare durante il trattamento PEO ed infine R3 e CPE2 rappresentano il layer denso e compatto [26].

In Figura 64 si riporta il diagramma di Nyquist ottenuto e relativo ai campioni B,D,E e F trattati rispettivamente in corrente continua ed in corrente pulsata senza e con l'aggiunta di particelle in soluzione.

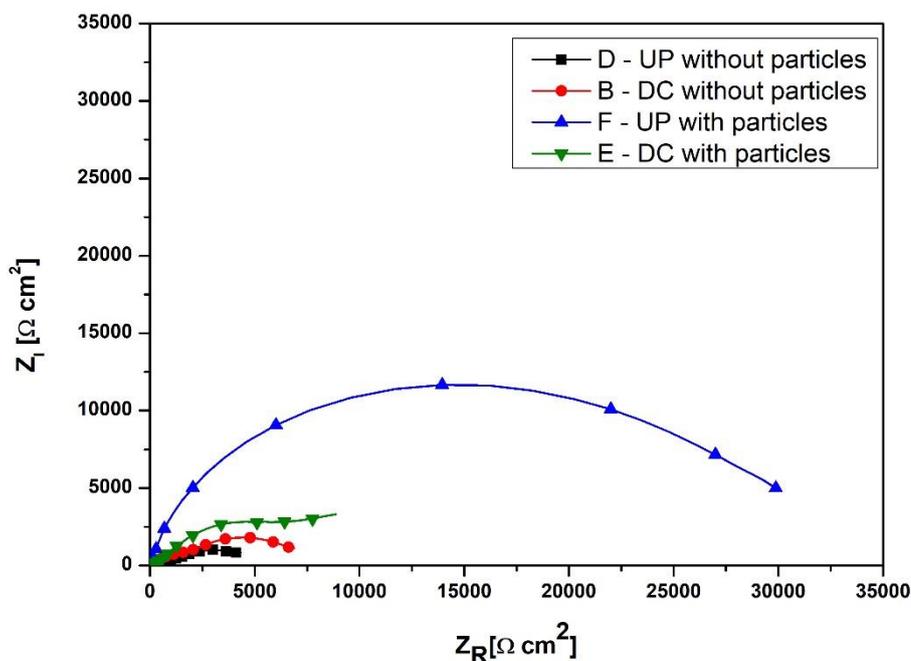


Figura 64: Diagramma di Nyquist dei campioni trattati in corrente continua e pulsata con e senza l'aggiunta di polveri YAG:Ce in soluzione

Dal diagramma si nota come il campione trattato in corrente pulsata con particelle in soluzione mostra una maggiore resistenza a polarizzazione, infatti basta considerare l'intersezione del semicerchio con l'asse delle ascisse che in questo caso è nettamente superiore. Maggiore è l'ampiezza del semicerchio e maggiore è la resistenza a corrosione del pezzo. Graficamente è possibile evidenziare che l'aggiunta delle particelle aumenta la resistenza a corrosione.

In Tabella 10 si riportano i valori ottenuti mediante fitting dei dati ottenuti con Zview.

	DC senza particelle	UP con particelle	DC con particelle	UP senza particelle
R₁ [Ω/cm^2]	20.15	20.15	20.15	20.15
R₂ [Ω/cm^2]	224.4	226.9	203	272.7
R₃ [Ω/cm^2]	7830	29673	15030	6780
n₁	0.88	0.89	0.81	0.88
Q₁	$7.33 \cdot 10^{-9}$	$8.09 \cdot 10^{-8}$	$1.99 \cdot 10^{-7}$	$6.87 \cdot 10^{-9}$
n₂	0.69	0.88	0.59	0.56
Q₂	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$6.20 \cdot 10^{-7}$	$4.16 \cdot 10^{-5}$	$5.14 \cdot 10^{-5}$

Tabella 10: Valori ottenuti con Zview

Dai risultati ottenuti con il fitting dei dati sperimentali è evidente come la migliore resistenza a polarizzazione risulta quella del pezzo ottenuto lavorando in corrente pulsata con particelle. Le particelle concentrate in prossimità o all'interno delle porosità causano la chiusura dei pori e delle crepe in superficie e questo produce un effetto positivo dal punto di vista della resistenza a corrosione dei campioni. Risulta infatti difficile per l'elettrolita raggiungere gli strati più interni [27,28]. Il contributo di resistenza dato dal layer poroso e poco denso è poco rilevante rispetto a quello del layer compatto. La resistenza della soluzione R1 viene mantenuta costante in quanto è stata utilizzata sempre la stessa soluzione.

Inoltre dalla Tabella 10 si evince che il valore di n tende a 1 e quindi l'elemento si comporta principalmente come un condensatore ideale.

Capitolo 5. Conclusioni

Lo scopo di questa tesi è quello di valutare l'effetto della corrente continua o pulsata sul rivestimento Plasma Electrolytic Oxidation ottenuto sul substrato di alluminio serie 1050 con l'aggiunta di particelle di fosforo YAG:Ce in soluzione elettrolitica.

Inizialmente è stata misurata la conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica con e senza l'aggiunta di particelle YAG:Ce in soluzione. Tale parametro risultava diminuire con l'introduzione dei fosfori in soluzione. Questo risultato rispecchia quanto evidenziato dalle analisi al SEM, dove i rivestimenti dei campioni ottenuti con soluzione e additivi risultavano molto sottili rispetto a quelli ottenuti in soluzione senza additivi.

Dalle analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) effettuate è stato possibile evidenziare come i rivestimenti PEO senza alcuna aggiunta di particelle in soluzione presentano uno spessore ed una uniformità maggiore nei campioni ottenuti lavorando in corrente pulsata rispetto a quelli ottenuti in corrente continua.

Inoltre, nel momento dell'aggiunta di particelle e di disperdente in soluzione è stato difficile lavorare in corrente continua per un tempo prolungato in quanto il rivestimento risultava poco adeso alla superficie. In corrente pulsata questi problemi non sono stati riscontrati. Ciò è dovuto al fatto che lavorando in corrente pulsata è possibile controllare sia le scariche che si vengono a formare sulla superficie dell'elettrodo sia la temperatura del bagno elettrolitico. Dalle analisi al SEM di questi campioni trattati con l'aggiunta di fosfori in soluzione si è potuto constatare che il coating formatosi presentava uno spessore molto inferiore rispetto ai campioni senza particelle in soluzione elettrolitica. Lo spessore ridotto, rispetto al campione trattato in analoghe condizioni ma senza l'utilizzo di particelle in soluzione, è dovuto alla minore conducibilità elettrica del bagno elettrolitico. Nel campione trattato in corrente continua la quantità di fosfori è ridotta e presentava una distribuzione non molto uniforme. L'utilizzo della corrente continua offre un basso controllo delle scariche che si creano durante il processo PEO e ciò influenza la distribuzione e la quantità di fosfori presenti nel campione.

Il coating ottenuto lavorando in corrente pulsata con i fosfori presenta una distribuzione ben uniforme degli additivi all'interno del coating.

Le analisi allo stereomicroscopio confermano i risultati ottenuti al SEM.

Successivamente per ogni campione è stata eseguita l'analisi degli spettri di diffrazione ottenuti mediante diffrattometro a raggi X (XRD). Gli spettri mostrano la presenza di picchi relativi all'alluminio, al corindone e alla kyanite dovuti al substrato utilizzato. Inoltre, negli spettri sono presenti anche picchi relativi alla silice dovuti alla soluzione elettrolitica utilizzata. Per i campioni trattati con l'aggiunta di particelle si notava la presenza di YAG Garnet negli spettri XRD. I picchi relativi ai pezzi trattati in corrente pulsata sono più numerosi rispetto a quelli del campione trattato in corrente continua. Dai risultati è emerso come l'aumento dell'agitazione della soluzione peggiorava la situazione.

È stata effettuata anche l'analisi della fotoluminescenza per tutti i campioni in esame. I campioni trattati senza l'utilizzo di particelle in soluzione mostravano un unico picco a lunghezze d'onda di circa 460 nm dovuto alla radiazione blu da cui erano colpiti. Gli altri campioni con fosfori in superficie mostravano anche un secondo picco per lunghezze d'onda di circa 560 nm dovuto alla luce gialla emessa dai fosfori. Questo permette di ottenere campioni con superfici capaci di sviluppare il fenomeno della luminescenza. L'intensità del picco era diversa tra i vari campioni e risultava essere maggiore per il campione trattato in corrente pulsata rispetto a quello trattato in corrente continua. Inoltre anche in questa misura si confermava il fatto che una maggiore agitazione della soluzione durante il trattamento PEO peggiorava l'andamento della distribuzione dei fosfori in superficie.

Infine, mediante un potenziostato sono state effettuate analisi EIS al fine di valutare la resistenza a corrosione dei campioni ottenuti. Dalla prova è stato evidenziato come i pezzi ottenuti in corrente pulsata con l'utilizzo di particelle in soluzione elettrolitica presentano una resistenza a polarizzazione nettamente superiore rispetto ai pezzi ottenuti con la medesima soluzione ma con corrente continua. Le particelle site vicino o all'interno delle porosità causano la chiusura dei pori e delle crepe in superficie e per questo risulta difficile per l'elettrolita raggiungere gli strati più interni. La corrente pulsata produce risultati migliori rispetto alla corrente continua a causa del maggior controllo sulla durata ed intensità delle scariche che si creano durante il processo; le particelle infatti risultano in quantità maggiore e più uniformemente distribuite e quindi creano uno strato protettivo.

Da questo lavoro emerge come l'utilizzo della corrente pulsata rispetto a quella continua produce degli effetti positivi sul coating ottenuto. In particolare, con la corrente pulsata e i fosfori in soluzione si ottengono rivestimenti migliori con un maggior numero di particelle più uniformemente distribuite. Con questo tipo di corrente quindi è possibile ottenere buoni risultati che potrebbero portare ad implementare i dispositivi per l'illuminazione allo stato solido LARP.

Un possibile ulteriore sviluppo tecnologico potrebbe essere quello di analizzare la differenza tra i rivestimenti PEO ottenuti in corrente pulsata unipolare rispetto a quelli ottenuti in corrente pulsata bipolare.

Bibliografia

- ¹ Lord Famiyeh, Xiaohu Huang, Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications. *Modern Concepts in Material Science*, Novembre 2019
- ² Appunti del corso di “Tecnologia dei materiali metallici”, Manuele Dabalà, 2018-2019
- ³ Tesi di dottorato Luca Pezzato, Plasma electrolytic oxidation coatings on light alloys, 2014-2015
- ⁴ A.L.Yerokhin, X.Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Review Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coating Technology* , 122 pp. 73-93, 1999
- ⁵ Tesi magistrale Andrea Barduca, Sviluppo di matrici contenenti fosfori per diodi ad emissione di luce bianca, 2019
- ⁶ Ping Wang, Ze Yu Gong, Jie Hu, Jun Pu and Wen Jie Cao, Effect of MgO micro-powder on the characteristics of micro-arc oxidation coating. *Surface Engineering*, Dicembre 2018
- ⁷ Getinet Asrat Mengesha, Jinn P. Chu, Bih-Show Lou and Jyh-Wei Lee, Effects of Processing Parameters on the Corrosion Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Grown Oxide on Commercially Pure Aluminum. *Metals*, 2020
- ⁸ A. Hakimizad, K. Raeissi, M. Ali Golozar, Xiaopeng Lu, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behaviour of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy. *Surface and Coating Technology* , 324 pp. 208-221, 2017
- ⁹ Ping Wang, Jun Pu, Xu Liu, Wen Jie Cao, Ze Yu Gong, Jie Hu, DongXiang and Xiao Yang Guo, Characterization of micro-arc oxidation coatings on cast aluminum alloy doped with different Y₂O₃ particle concentration. *Materials Research Express*, 2019
- ¹⁰ William M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, Second Edition Phosphor Handbook
- ¹¹ Lei Chen, Chun-Che Lin, Chiao-Wen Yeh and Ru-Shi Liu, Light Converting Inorganic Phosphors for white light-emitting diodes. *Materials*, Marzo 2010

- ¹² Nguyen The Tran, Jiun Pyng You and Frank G. Shi, Senior Member, IEEE, Effect of Phosphor Particle Size on Luminous Efficacy of Phosphor-Converted White LED. *Journal of Lightwave Technology*, VOL.27, n. 22, Novembre 2009
- ¹³ S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y Ma, Q.Y. Zhang, Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. *Materials Science and Engineering E*, 71 pp. 1-34, 2010
- ¹⁴ A. Lenef, M. Raukas, J. Wang and C. Li, Phosphor Performance under High Intensity Excitation by InGaN Laser Diodes. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020
- ¹⁵ Chandrajit Basu, Merve Meinhardt-Wollweber and Bernhard Roth, Lighting with laser diodes. *Advanced Optical Technologies*, Agosto 2013
- ¹⁶ C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Jr. Shaun Wilson, Encyclopedia of Materials characterization.
- ¹⁷ A. Borner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier, A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* 38, pp. 390-401 2007
- ¹⁸ Dispense del corso di “caratterizzazione dei materiali”, Irene Calliari
- ¹⁹ Weilie Zhou, Zhong Lin Wang, Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications, Springer
- ²⁰ G. Bianchi, F. Mazza, Corrosione e protezione dei metalli, Terza Edizione, Masson
- ²¹ Denny A. Jones, Principles and prevention of corrosion, Prentice Hall, 1992
- ²² Dispense del corso di “Corrosion and materials protection”, Manuele Dabalà, 2019-2020
- ²³ A.Seyfoori, Sh. Mirdamadi, Z.S. Seyedraoufi, A. Khavandi, M. Aliofkhazraei, Synthesis of biphasic calcium phosphate containing nanostructured films by micro arc oxidation on magnesium alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, pp. 87-94

- ²⁴ Stevan Stojadinović, Nenad Tadić, Rastko Vasilić, Seyfoori, Down- and up-conversion photoluminescence of $ZrO_2:Ho^{3+}$ and $ZrO_2:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ coatings formed by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, pp. 1222-1232
- ²⁵ Xiaopeng Lu, Marta Mohedano, Carsten Blawert, Endzhe Matykina, Raul Arrabal, Karl Ulrich Kainer, Mikhail L. Zheludkevich, Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review, *Surface & Coating Technology*, 2016, pp. 1165-1182
- ²⁶ Vahid Dehnavi, David W. Shoesmith, Ben Li Luan, Mehdi Yari, Xing Yang Liu, Sohrab Rohani, Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage, *Materials chemistry and physics*, 2015, pp. 49-58
- ²⁷ Arash Fattah-alhosseini, Razieh Chaharmahali, Kazem Babaei, Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, pp. 799-818
- ²⁸ Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Karl Ulrich Kainer, Tao Zhang, Fuhui Wang, Mikhail L., Zheludkevich, Influence of particle additions on corrosion and wear resistance of plasma electrolytic oxidation on Mg alloy, *Surface & Coating Technology*, 2018, pp. 1-14

Link siti utilizzati:

<https://blog.keronite.com/what-is-plasma-electrolytic-oxidation-article>

[https://it.openprof.com/wb/generatore di tensione e potenza elettrica?ch=380](https://it.openprof.com/wb/generatore%20di%20tensione%20e%20potenza%20elettrica?ch=380)

<https://www.microbiologiaitalia.it/microscopia/il-microscopio-ottico-che-cose-e-come-funziona-prima-parte/>

http://www.chimdocet-inorganica.it/SITO_ESERCIZI/Complementi/COMP1/DIFFRAZIONE_RX.PDF

<https://www.chimica-online.it/download/raggi-x.htm>

<https://mesva.univaq.it/sites/default/xfilema/allegati/PP%20ZOOLOGIA%20A.A.%2015-16.pdf>

Tecniche_di_diffrazione-Esperimento_sulla_diffrazione.pdf

<https://www.chimica-online.it/fisica/corrente-continua.htm>

<https://www.logicaprogrammabile.it/duty-cycle-guida-definitiva/>

<https://www.treccani.it/vocabolario/impedenza/>

<https://www.chimica-online.it/download/fotoluminescenza.htm>

Ringraziamenti

Ringrazio per primo il professore Manuele Dabalà per la sua disponibilità, professionalità e per avermi permesso di svolgere questo lavoro di tesi in Dipartimento. Si è rilevata un'esperienza piacevole da cui ho potuto apprendere molto. Ringrazio gli ingegneri con cui ho trascorso questo periodo di studio: Luca, Alessio, Claudio, Mattia e Denise. Grazie per il supporto, l'aiuto e la disponibilità che avete mostrato.

Ringrazio tutte le persone che mi sono state vicine durante questo percorso; in particolare, Marco per avermi supportata e per essermi stato vicino in ogni momento di questo percorso. Dicono che gli anni più belli e spensierati siano quelli in cui si studia; io oggi spero che questo traguardo segni non la fine ma l'inizio di un nuovo periodo, forse diverso, ma sempre insieme.

Grazie ad Alberto per avermi sempre protetta e coccolata come solo un fratello maggiore sa fare. Mi piacerebbe condividere più tempo e più esperienze con te. Spero presto di poter accorciare le distanze.

Grazie al mio papà e alla mia mamma, persone speciali a cui devo tanto, sempre pronti ad ascoltarmi e a darmi consigli. Da voi penso di aver preso la curiosità, la voglia di imparare e la forza che ho sempre dimostrato in questi anni. Grazie a voi per tutto quello che avete fatto e per aver sempre creduto in me. Da quando ero piccola il mio pensiero è sempre stato quello di non darvi preoccupazioni, di rendervi felici e fieri di me. Spero che voi oggi possiate esserlo.

Un grazie speciale a nonna Franca per essermi sempre stata vicino ed essere per me un punto di riferimento e per la bella infanzia che mi ha regalato. Grazie a Maria che nonostante la lontananza è sempre presente per me e pronta a regalarmi affetto, grazie per i racconti che tengono sempre vivo il ricordo indelebile del nonno.

Ringrazio mia cugina Valentina che è per me come una sorella maggiore, sempre pronta a darmi consigli preziosi.

Grazie agli amici di Taranto per esserci da dodici anni e perché più passa il tempo e più il nostro legame diventa forte.

Grazie ai miei colleghi di università ma soprattutto amici per aver reso questo periodo di studio meno pesante, per le mattinate trascorse a studiare insieme e per gli spritz post esame.

