



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE DII**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**

**STUDIO DELL'APPLICAZIONE DEL  
RIVESTIMENTO OTTENUTO CON PLASMA  
ELECTROLYTIC OXYDATION COME  
PRETRATTAMENTO PER RIVESTIMENTI  
ORGANICI SU LEGHE LEGGERE**

**Relatore: prof. Manuele Dabalà**

**Correlatore: Ing. Luca Pezzato**

**Laureando: Marco Marigo 1111264**

**Anno Accademico 2017/2018**



# SOMMARIO

Le leghe leggere di alluminio e magnesio rappresentano un punto di riferimento nei settori automobilistico e aerospaziale perché presentano massa ridotta rispetto agli altri materiali metallici questo porta ad avere proprietà specifiche molto interessanti. Tuttavia presentano basse proprietà tribologiche ovvero scarsa resistenza ad usura, a lubrificazione e alto coefficiente d'attrito. In particolare il magnesio ha una bassa resistenza a corrosione e durezza. Diventa perciò fondamentale trovare un metodo per poter migliorare le proprietà ad usura e la resistenza a corrosione. Negli ultimi anni si è sviluppato sempre più il trattamento del plasma electrolytic oxydation che porta alla formazione di uno strato d'ossido superficiale che aumenta durezza, resistenza ad usura e corrosione. L'obbiettivo della tesi riguarda lo studio di questo strato superficiale come substrato per ulteriori rivestimenti polimerici che possano portare a notevoli incrementi di resistenza a corrosione, per poter sfruttare le caratteristiche del materiale in applicazioni critiche. Vengono studiati rivestimenti sol-gel a base silicio con caratteristiche di idrofobicità e vernici nautiche commerciali.



# **INDICE**

## **INTRODUZIONE**

Plasma electrolytic oxydation

Processo Sol gel

## **1 MATERIALI E METODI**

1.1 Al 7020

1.2 Mg AZ 80

1.3 Plasma electrolytic oxydation

2.3.1 LEGA AL 7020

2.3.2 LEGA Mg AZ 80

2.4 Sol Gel

2.5 Potenziostato

2.6 Verniciatura

2.7 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

2.8 Stereomicroscopio

2.9 Bagnabilità

## **3 RISULTATI SPERIMENTALI**

3.1 Alluminio Sol Gel

3.1.1 Analisi microscopica

3.1.2 Curve di polarizzazione

3.1.3 Spettroscopia d' impedenza

3.1.4 Bagnabilità

3.2 ALLUMINIO VERNICIATO

3.2.1 Analisi microscopica

3.2.2 Spettroscopia d' impedenza

3.2.3 Prove di immersione

3.2.3.1 Prove in NaCl

3.2.3.2 Prove in FeCl<sub>3</sub>

### 3.3 MAGNESIO SOLGEL

3.3.1 Analisi microscopica

3.3.2 Curve di polarizzazione

3.3.3 Spettroscopia d' impedenza

3.3.4 Bagnabilità

## 4 CONCLUSIONI



---

# INTRODUZIONE

---

## 1.1 Plasma electrolytic oxydation (PEO)

Il trattamento PEO, denominato in letteratura anche MAO, micro-arc oxidation, MPO, micro plasma oxidation, ASD, anodic sparcs deposition e MDO, micro-arc discharge oxidation è un processo complesso che coinvolge la dissoluzione/formazione dell'ossido sulla superficie di un metallo. Durante il processo elettrolitico la superficie del metallo viene convertita in uno strato ceramico che migliora la resistenza a corrosione e le proprietà meccaniche. Il PEO, al contrario della convenzionale anodizzazione, opera al di sopra del potenziale di breakdown e questo causa la formazione delle caratteristiche micro-scariche nell'interfaccia elettrolita/substrato permettendo la formazione del film protettivo, modificando la composizione e la densità del rivestimento ossido. Le alte energie in gioco permettono la fusione della superficie del substrato e del film ossido presente convertendole in un resistente strato ceramico con la possibilità di inglobare particelle dalla soluzione. Rispetto alle convenzionali anodizzazioni, il processo Peo porta alla formazione di strati più spessi e resistenti come si vede nella seguente tabella.

	Anodizzazione convenzionale	Anodizzazione dura	PEO
Voltaggio (V)	10-50	20-120	<b>150-800</b>
Densità corrente (A/dm <sup>2</sup> )	0.5-2.5	1.5-3.0	5-20
Pretrattamento	si	si	<b>no</b>
Temperatura di trattamento (°C)	0-30	<10	<50
Elettrolita	Acido	Acido	<b>Alcalino diluito</b>
<b>Durezza (HV)</b>	150-300	300-600	800-2000 (Al)
<b>Spessore (µm)</b>	0.1-3	40-70	fino a 200
Struttura	Amorfa	Amorfa	Amorfa+(nano)cristallina
Porosità	+++	+++	<b>+(+)</b>
<b>Calo della Resistenza a fatica</b>	+	+++ (50%)	<b>++ (25%)</b>
<b>Resistenza ad usura</b>	+	+++	<b>++++</b>
<b>Resistenza a corrosione</b>	+	++	<b>+++</b>
Capacità di Isolamento Elettrico	+	++	<b>+++</b>

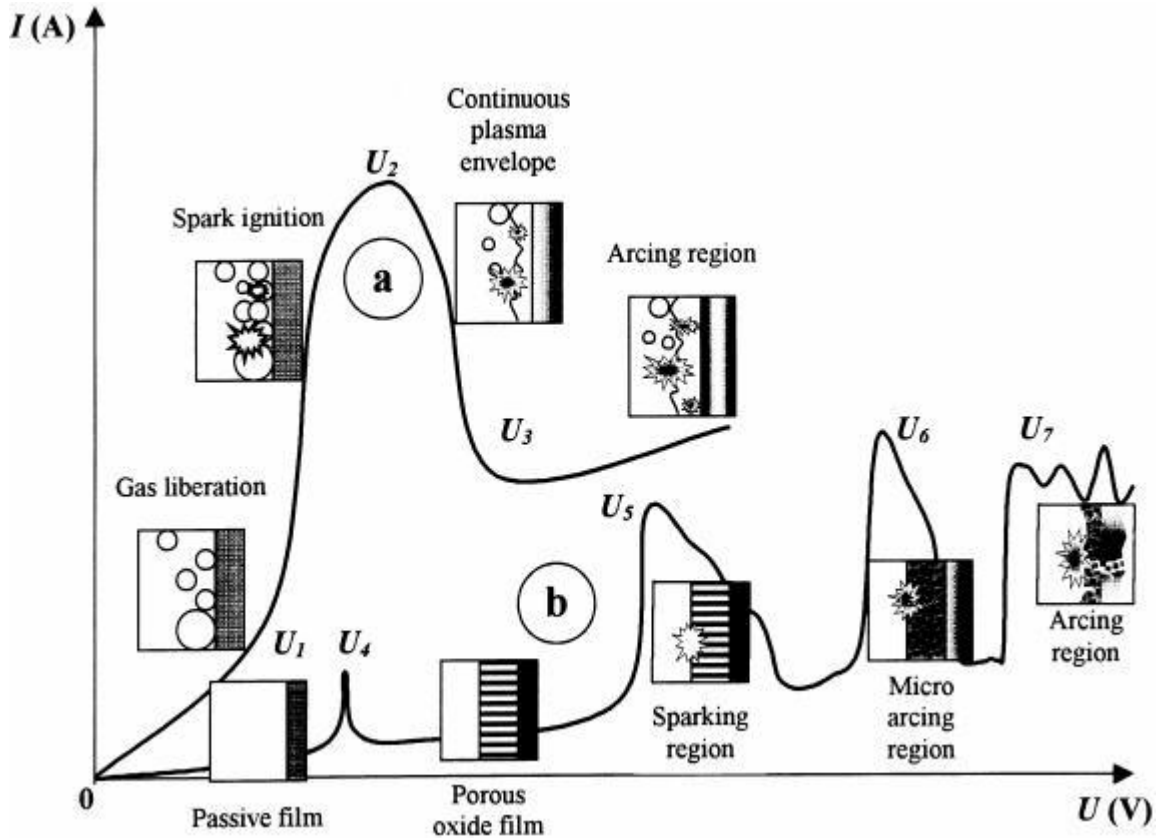
**Figura 1.1** Confronto fra anodizzazioni convenzionali e Peo [18]



Il PEO coinvolge una serie di processi elettrochimici complessi. In particolare nella superficie anodica può avvenire la liberazione dell'ossigeno gassoso e / o dell'ossidazione del metallo. A seconda dell'attività chimica dell'elettrolita rispetto al metallo, il processo di ossidazione può portare alla dissoluzione della superficie o alla formazione di film di ossido. Mentre al catodo si può verificare la formazione di idrogeno gassoso e / o la riduzione del catione. Quando si studia un processo elettrolitico "convenzionale" (ad esempio elettrodeposizione e anodizzazione), i processi degli elettrodi vengono generalmente considerati nell'ambito di un modello semplificato, in cui l'interfaccia elettrodo-elettrodo può essere rappresentata da un sistema bifase (cioè coppia elettrolita-metallo o elettrolita-ossido) con un sistema monofase costituito da uno strato a doppia carica, come si vede in figura

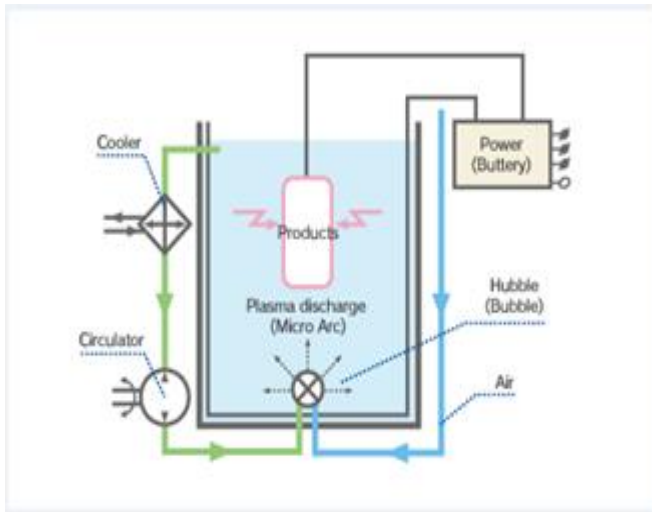
Nella realtà i processi (*a* e *b*) avvengono contemporaneamente e per una trattazione più precisa il modello a due fasi deve essere sostituito con uno a quattro fasi metallo-dielettrico-gas-elettrolita rappresentante in modo più preciso il reale e complesso sviluppo dei vari processi. La curva *a* rappresenta l'emissione di gas dalla superficie dell'elettrodo mentre quella *b* la crescita del rivestimento di ossido. Per valori del potenziale relativamente bassi, gli andamenti delle due curve rispettano la legge di Ohm, dopodiché avviene un incremento dell'intensità di corrente e ciò può mostrare differenti comportamenti in base alle condizioni operative. Analizzando la curva *a* dopo il tratto *U1* avvengono due processi distinti in base alla formazione o meno di un flusso di gas sulla superficie: ciò causa una diminuzione dell'incremento della corrente a causa della forza schermante del gas, mentre nelle zone in cui l'elettrodo rimane in contatto con il liquido la continua crescita di intensità di corrente che causa fenomeni di ebollizione locale dell'elettrolita. Questo tratto è caratterizzato dalla comparsa di brevi scintille che portano a fenomeni di luminescenza. Superato il punto *U2* l'elettrodo viene avvolto da uno strato di vapore gassoso a bassa conducibilità elettrica. Di conseguenza la maggior parte della differenza di potenziale risiede in questa sottile zona dell'elettrodo raggiungendo quindi alti valori del campo elettrico che permettono la ionizzazione del gas. Si formano così numerose scintille che creano un bagliore distribuito su tutta la superficie dell'elettrodo. Dal punto *U3* le scariche diventano intensi archi elettrici caratterizzati da un'emissione acustica a bassa frequenza. Prendendo in considerazione la curva *b* fino *U4* si ha la dissoluzione del film ossido formatosi in precedenza; questo punto spesso coincide con il potenziale di corrosione dell'anodo. In seguito nel tratto *U4 - U5* si ha la ripassivazione della superficie con la formazione di uno strato ossido poroso. Superato un potenziale

critico ( $U_5$ ) si creano effetti di ionizzazione seguiti da scintille che causano luminescenza con la continua crescita del rivestimento. Da  $U_6$  si ha la comparsa di micro-archi che permettono la fusione del film con la conseguente possibilità di inglobare le particelle presenti nella soluzione. Infine sopra  $U_7$  le potenti scariche penetrano fino al substrato e possono causare effetti negativi sul rivestimento come la formazione di cricche.[1]



**Figura 1.2** rappresentazione del processo PEO: fenomeni di scarica nell'area vicino all'elettrodo (a) e nel film ossido in formazione sulla superficie dell'elettrodo (b).

Il set up di processo per ottenere il rivestimento PEO consiste in un catodo formato da una gabbia in acciaio la quale circonda il pezzo da trattare che funge da anodo. Il tutto è immerso in una opportuna soluzione elettrolitica contenuta in un becher collegato ad un bagno termostato per il controllo delle temperature di processo.[1,3]



**Figura 1.3** schematizzazione processo Peo

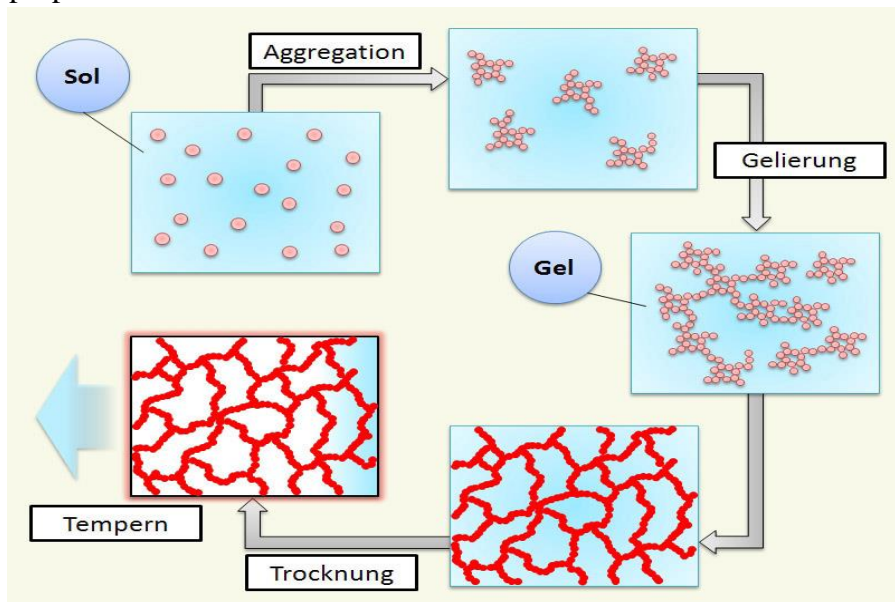
Il rivestimento PEO è generalmente caratterizzato dalla presenza di due tipologie di strati: uno interno, denso e ben aderente al substrato ed uno esterno, più poroso. La morfologia della superficie è strettamente dipendente dai numerosi parametri operativi [1,2,3]:

- *Il substrato*: la composizione dello strato ossido dipende in primo luogo dal substrato da trattare. Nelle leghe di alluminio principalmente si forma  $Al_2O_3$ , mentre in quelle di magnesio si ha  $MgO$ . Secondo studi recenti, gli spessori di rivestimento disponibili sono circa 300  $\mu m$  su lega Al, 150  $\mu m$  su lega di Mg. Gli intervalli di valori di durezza per i rivestimenti PEO formati su diversi materiali sono generalmente da 300 HV a 2500 HV su lega Al, da 200 HV a 1000 HV su lega Mg.
- *L'elettrolita*: differenti elettroliti comportano una diversa velocità di crescita, diversa composizione e distribuzione perciò caratteristiche distinte.
- *I parametri elettrici*: le modalità di applicazione della corrente (DC, AC, pulsata), la densità e la frequenza della corrente, il voltaggio determinano fortemente la struttura del rivestimento.
- *La temperatura della soluzione*: temperature troppo basse o alte causano una riduzione dello spessore e della durezza. La temperatura ottimale varia dai 20 ai 40° C.
- *Tempo di processo*: maggiore è il tempo di processo maggiore è lo spessore del rivestimento con contemporanea diminuzione della velocità di crescita.
- *Additivi*: l'aggiunta di additivi può avere numerosi effetti quali l'aumento della conduttività della soluzione con la necessità quindi di un minor potenziale di lavoro e l'eventuale inglobamento di particelle che causa una grande variazione della composizione, della struttura e delle caratteristiche del rivestimento. Affinché le

particelle siano uniformemente disperse è fondamentale un'agitazione meccanica, l'aggiunta di un surfattante anionico (sodio dodecilsolfato) che rende le particelle elettronegative aumentando così la sospensione in soluzione ed infine l'utilizzo di acetone per aumentare la loro bagnabilità e loro dispersione.

## 1.2 Processo Sol-gel

Il processo sol-gel prevede la sintesi di una soluzione colloidale di particelle solide in un liquido, chiamata sol, prodotta attraverso l'introduzione nella fase disperdente di uno o più precursori e la successiva trasformazione in un reticolo organico continuo contenente una fase liquida interconnessa, chiamato gel, tramite una serie di reazioni di idrolisi e condensazione. La successiva conversione del gel avviene per riscaldamento a temperature che non superano mai la temperatura di transizione vetrosa e che provocano una serie di trasformazioni chimiche e strutturali come la perdita della maggior parte di solvente rimasto, dei componenti organici e degli ossidrili. Questa fase permette di produrre una progressiva densificazione del materiale attraverso meccanismo di sinterizzazione viscosa, promuovere una maggiore condensazione finale e migliorare le proprietà meccaniche.



**Figura 1.4** diverse fasi del processo sol-gel

- Le polveri per semplice rimozione del solvente dalla sospensione colloidale ottenuta;
- I film sottili, ottenibili attraverso metodi di deposizione superficiale, sicuramente l'applicazione più importante del processo;
- Gli *xerogel*, ottenibili essiccando a basse temperature il gel e caratterizzati da un'elevata porosità e anche da un'elevata concentrazione di OH sulla superficie dei pori nanometrici. Il successivo trattamento termico (500-800°C) consente di ottenere la densificazione e, per temperature più elevate, la totale eliminazione dei pori (800-1300°C);
- Gli *aerogel*, ottenibili essiccando il gel in condizioni supercritiche e producendo quindi un materiale con densità molto bassa ed estremamente poroso, visto che il solvente è sostituito da un gas.

Le vie chimiche per ottenere sintesi sol-gel sono decisamente molto diversificate tra loro e prevedono diverse tipologie di precursori, cioè reagenti in cui un metallo o un metalloide è legato a più ligandi, gruppi che non includono ulteriori atomi di metallo o di metalloide. I ligandi possono essere organici o inorganici.

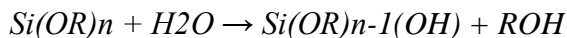
I più importanti precursori utilizzati sono gli alcossidi, ovvero dei composti chimici in cui un metallo o un metalloide è legato a più radicali organici mediante eteroatomi di ossigeno. Tra tutti gli alcossidi presenti come si vede in tabella 1.1 sono stati presi in considerazione quelli a base Silicio per la loro stabilità e per il costo accessibile.

Metallo	Alcossido
Ti	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Ti(O-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> Ti(OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub>
Si	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
Al	Al(O-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Al(O-secC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
Zr	Zr(O-isoC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
B	B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ca	Ca(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

Tabella 1.1 alcossidici utilizzati per sintesi sol-gel

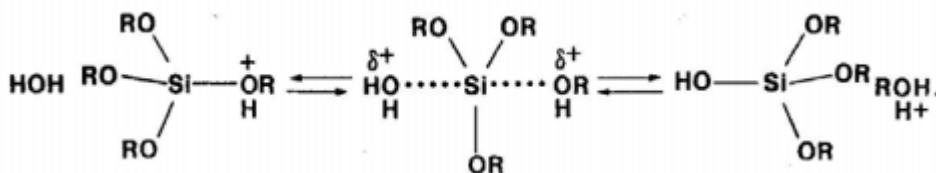
Risulta importante analizzare la chimica del processo sol gel a base silicio per capire fino in fondo l'importanza dei rivestimenti[4,5].

L'idrolisi avviene per attacco nucleofilo dell'acqua sul silicio, genericamente:



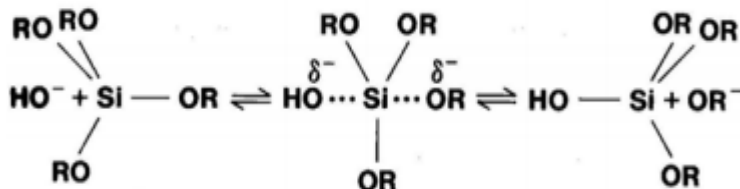
La velocità di idrolisi dipende da diversi parametri: dal rapporto molare H<sub>2</sub>O/alcolossido, della natura dei gruppi R (sostituenti ingombranti ostacolano l'idrolisi), dall'effetto induttivo (importante nella stabilizzazione degli stati di transizione che implicano la formazione di cariche negative o positive). La cinetica di idrolisi in ambiente neutro è molto lenta, per questo motivo si conduce la reazione in catalisi acida o basica.

Nel primo stadio di idrolisi in soluzione acida un ossigeno del gruppo alcossido viene protonato, il silicio diventa più elettrofilo e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Il meccanismo è di tipo S<sub>N</sub>2 e prevede la formazione di un intermedio a 5 termini:



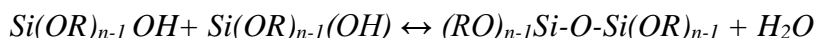
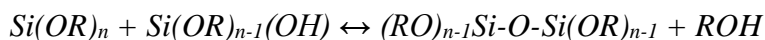
**Figura 2** meccanismo idrolisi in catalisi acida

In catalisi acida, la velocità di idrolisi è aumentata da sostituenti con scarso ingombro sterico e da sostituenti con effetto elettron-donatore che stabilizzano la formazione di cariche positive. L'idrolisi degli alcossidi di silicio in ambiente basico procede, a parità di concentrazione, con velocità minore rispetto all'idrolisi acida. Anche per la catalisi basica è stato proposto un meccanismo S<sub>N</sub>2. La sostituzione dei gruppi alcossido è sempre più veloce man a mano che aumenta il numero di gruppi sostituiti.



**Figura 3** meccanismo idrolisi in catalisi basica

Al processo di idrolisi segue il processo di condensazione. I gruppi silanolo, formati nel processo di idrolisi, tendono a polimerizzare con formazione di legami Si – O – Si. I meccanismi possibili sono due: attacco con eliminazione di una molecola di alcool nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato - dealcolazione - oppure attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio con successiva espulsione di una molecola d'acqua – disidratazione.



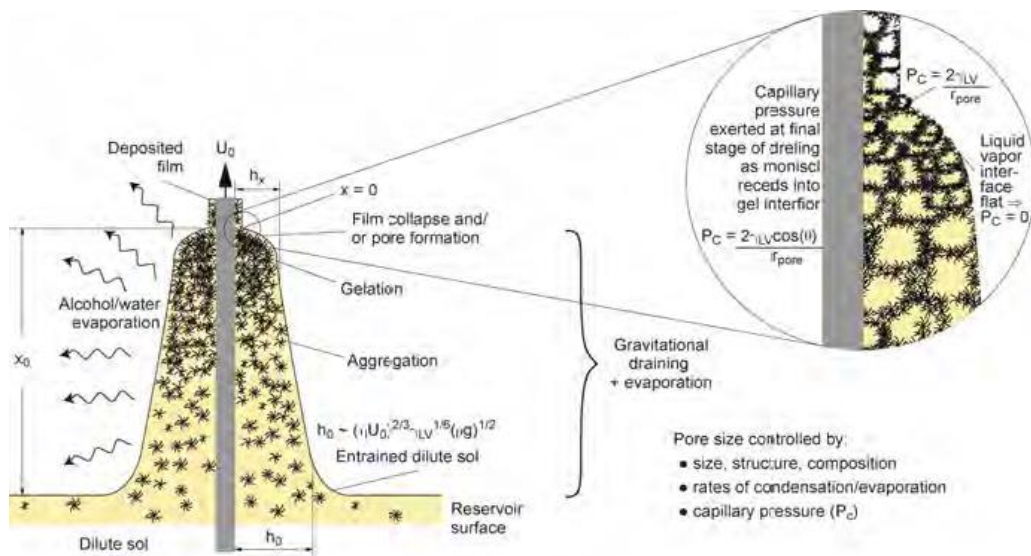
La reazione di condensazione in ambiente acido implica la protonazione di gruppi silanolo che rende il silicio più elettrofilo e quindi più propenso all'attacco nucleofilo. I gruppi che vengono protonati più facilmente sono ovviamente quelli più basici, ovvero i gruppi silanolo contenuti in monomeri o in oligomeri poco ramificati. La sostituzione di gruppi alcossido (elettron-donatori) con gruppi OH e SiO (elettron-attrattori) tende a destabilizzare la formazione di cariche positive nello stato di transizione con l'effetto risultante di rallentare la cinetica di condensazione.[4,5]

Il meccanismo più comunemente accettato per la condensazione in catalisi basica prevede l'attacco nucleofilo di un silanolo deprotonato su un gruppo silicico neutro. La reazione avviene al di sopra del punto isoelettrico dei gruppi silanolo e quindi dipende dal grado di polimerizzazione. La massima velocità di condensazione si ha in corrispondenza di pH = 7, quando sono alte le concentrazioni e di specie protonate e di specie deprotonate; la velocità più bassa si registra in corrispondenza del punto isoelettrico. Riassumendo quanto detto finora, l'idrolisi in catalisi basica ha un decorso lento e aumenta via via che i gruppi silanolo vengono sostituiti da gruppi OH; è completa ed irreversibile. Viceversa la condensazione in catalisi basica è più veloce e procede per addizione di monomero ai gruppi Si-O<sup>-</sup> del cluster in crescita, portando alla formazione di particelle sferiche e di un network fortemente reticolato. In catalisi acida, invece, la reazione di idrolisi è più veloce, ma è favorita anche la reazione inversa di riesterificazione. La condensazione rallenta con l'avanzare del grado di sostituzione e procede principalmente per reazione di specie neutre con gruppi Si-OH protonati, portando alla formazione di catene poco ramificate.

Una volta che la soluzione ha subito il processo d'invecchiamento desiderato è possibile procedere alla deposizione della soluzione su un substrato. Tale procedimento può essere effettuato attraverso diverse tecniche. Qui di seguito sono riportate le più utilizzate da un punto di vista industriale:

- *Spray coating*: utilizzata industrialmente per fluidi pseudo-plastici. La soluzione da spruzzare è riscaldata preventivamente per avere l'evaporazione istantanea del solvente ed una migliore adesione del film al substrato.
- *Spin coating*: si deposita sul substrato un eccesso di sol e introducendo una forza centrifuga grazie ad una veloce rotazione del supporto, il sol tenderà a ricoprire uniformemente la superficie facendo fluire via l'eccesso. Il metodo è tuttavia applicabile solo a campioni con geometrie limitate;
- *Dip coating*: consiste nell'immergere il campione nella soluzione sol-gel per poi rimuoverlo a velocità costante lasciando che si venga a formare un film di liquido sul substrato stesso. È il metodo industrialmente più utilizzato per rivestire superfici di grandi dimensioni.

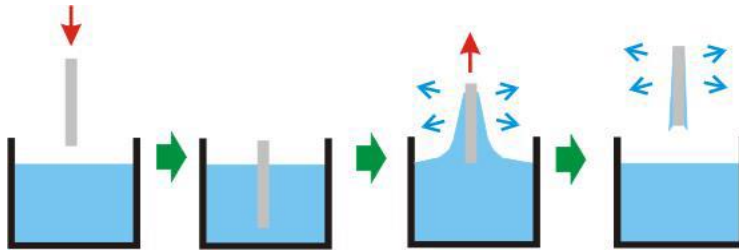
Di queste tecniche viene analizzata quella ad immersione Dip Coating per la sua semplicità. È effettuata immergendo il substrato all'interno della soluzione colloidale in posizione verticale ed estraendolo a velocità costante. Tramite questo processo si forma su entrambi i lati del substrato il film, il cui spessore finale sarà determinato dalla competizione tra differenti tipologie di forze. Nonostante la semplicità del metodo, la fluidodinamica caratterizzante il processo è estremamente complessa, durante la deposizione infatti si ha una continua polimerizzazione dei precursori, che viene accelerata dall'evaporazione del solvente poiché aumenta la concentrazione degli oligomeri.



**Figura 4** schema del processo dip coating



Le forze in azione durante la deposizione sono essenzialmente delle forze di trascinamento viscoso del liquido a causa del moto del substrato, la forza di gravità, la forza inerziale dello strato limite di liquido nella prossimità della zona di deposizione, la forza risultante della tensione superficiale nella concavità del menisco e il gradiente di tensione. Il processo consiste in 4 diversi stadi come si vede nella seguente figura



**Figura 5** stadi del processo dip coating

La prima fase è la fase d'immersione del substrato nella soluzione contenente il materiale da depositare, successivamente la seconda fase costituisce una breve fase di permanenza in maniera tale da permettere il deposito del materiale e l'omogeneizzazione di eventuali turbolenze locali che si sono venute a formare con l'immersione, così come l'allontanamento di probabili bolle di aria. La terza fase è quella dell'estrazione e drenaggio, in assoluto la più importante perché determina lo spessore finale e deve essere eseguita a velocità estremamente controllata. La quarta fase consiste nell'evaporazione del solvente all'aria, che con solventi particolarmente volatili come alcoli, in realtà avviene contemporaneamente all'estrazione e drenaggio, producendo il deposito del film.

Per sistemi in regime newtoniano lo spessore del *layer* può essere calcolato attraverso l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0.94 \frac{(\eta \times U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{lv}^{\frac{1}{6}} \times \sqrt{(\rho \times g)}}$$

in cui appare chiaro che lo spessore  $h$  è un bilancio tra le forze viscoso di trascinamento, proporzionali a  $\eta \times U$ , dove  $U$  è la velocità di estrazione e  $\eta$  è la viscosità della soluzione, la forza di gravità dove  $g$  è l'accelerazione di gravità e la tensione di vapore dell'interfaccia liquido-vapore  $\gamma_{lv}$ .

Il parametro più importante è senz'altro la velocità di estrazione del campione. Infatti più veloce avviene l'estrazione maggiore è lo spessore depositato. Un ulteriore parametro di interesse è l'evaporazione del solvente, che permette di solidificare il rivestimento. Il

fattore più significativo è la velocità di diffusione del vapore dalla superficie del film, che dipende fortemente dalla circolazione del gas all'interno di uno strato molto sottile. Infatti la velocità di evaporazione  $m$  è espressa così:

$$m = h_m \times (p_e - p_i)$$

Dove  $h_m$  rappresenta il coefficiente di trasferimento di massa mentre  $p_e$  e  $p_i$  sono rispettivamente la pressione parziale delle specie volatili in equilibrio locale con la superficie e la pressione parziale delle stesse specie ad una certa distanza dal film. La velocità di evaporazione può essere ovviamente controllata anche attraverso un controllo dell'ambiente di evaporazione.

Ricordando che la reazione di condensazione continua ad avvenire durante la formazione del film sol-gel, controllare l'evaporazione significa agire sul grado di formazione di ulteriori reticolazioni della struttura che accompagnano la deposizione e la fase di drenaggio.

La compattazione del gel si ottiene mediante un trattamento termico che favorisce l'eliminazione del solvente residuo, induce l'eventuale cristallizzazione dei composti e ne modifica porosità e omogeneità, influenzando sulle caratteristiche del prodotto finale. Durante l'essiccamento, la fase liquida tende a fluire dall'interno dei pori verso l'esterno, sostituendo quella evaporata per azione della forza capillare che il liquido esercita sulla fase solida; in questo stadio il gel non è ancora completamente rigido e si comprime con diminuzione di volume pari al volume di liquido evaporato. La contrazione continua finché il gel non diventa sufficientemente rigido da opporsi alla forza capillare, allora il liquido retrocede all'interno del solido. Va considerato però che sopra il menisco dei pori più grandi la tendenza ad evaporare è maggiore e quindi l'essiccamento dei pori più grandi avviene più rapidamente rispetto ai pori più piccoli: questo fenomeno può causare la formazione di cricche poiché i pori più piccoli contengono ancora liquido e sono soggetti a tensioni superficiali, assenti nei pori più grandi già secchi. I pori più grandi si comportano come difetti microscopici che si trasformano in rotture macroscopiche quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono abbastanza forti da causare la rottura delle pareti fra un poro e l'altro. La formazione di cricche può essere limitata essiccando molto lentamente e, nel caso del film, contenendo il più possibile lo spessore.



---

## 2 MATERIALI E METODI

---

### 2.1 Al 7020

Lega appartenente alla classe 7000 (AlMgZn). Il principale elemento di lega è lo zinco, in generale con aggiunte di magnesio.

Si tratta di leghe da trattamento termico; dopo trattamento termico sviluppano le caratteristiche meccaniche più elevate tra le leghe di alluminio. Le leghe con le caratteristiche meccaniche più elevate possono presentare sensibilità a tensocorrosione; per questo motivo sono stati sviluppati stati di trattamento "stabilizzati" specifici. Nel caso in esame il suo interesse è legato alla possibilità di venire trattato con plasma electrolytic oxydation.

Vengono utilizzate per strutture aeronautiche e di mezzi di trasporto, ed in generale per parti altamente sollecitate.

<i>elemento</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Cr</i>	<i>Zn</i>	<i>Zr</i>	<i>Cu</i>
<i>%M</i>	98.	0.35max	0.4max	0.35- 0.6	0.1- 0.35	4-4.5	0.1max	0.2max

**Tabella 2.1** composizione lega Al 7020

### 2.2 Mg AZ 80

Le leghe di Magnesio risultano interessanti per quanto riguarda le caratteristiche meccaniche specifiche. Su tutte spicca la lega Mg AZ 80 ideale per la presso-fusione per l'ottima finitura superficiale dei manufatti prodotti. In tabella 2.2 viene riportata la composizione.

<i>elemento</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>
<i>%M</i>	91	7.80-9.20	0.20-0.80	0.12	0.10	0.05	0.005

**Tabella 2.2** composizione lega Mg AZ 80

L'aggiunta di alluminio e zinco aumenta l'efficacia dei trattamenti termici e si osserva anche un doppio effetto dal punto di vista delle proprietà meccaniche, infatti, aumenta sia il carico di snervamento sia quello di rottura. Lo zinco in particolare migliora la tenacità e la colabilità delle leghe. Il manganese invece aumenta la resistenza a corrosione.

Le leghe di magnesio oggi sono utilizzate in molti settori e sono destinate principalmente alla produzione di ingranaggi, telai di automobili, telai per biciclette, componenti missilistici e per elicotteri, apparecchiature elettroniche, alloggiamenti per apparecchiature elettroniche, volanti, strutture per sedili, cerchioni per le auto, oggetti sportivi e organi meccanici.

## 2.3 plasma electrolytic oxydation

### 2.3.1 Lega al 7020

La cella elettrolitica è costituita da un catodo in acciaio e come anodo si usa il campione in esame. I campioni presentano forma rettangolare, vengono accuratamente lucidati e sgrassati prima del processo PEO. La soluzione elettrolitica utilizzata è riportata nella tabella 2.3.

<b>composto</b>	<b>Concentrazione g/L</b>
<b>NaOH</b>	2.5
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	25

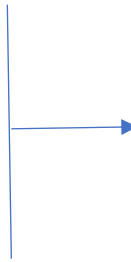
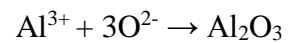
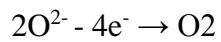
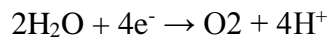
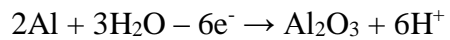
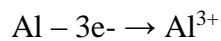
Tabella 2.3 composizione soluzione elettrolitica per il trattamento PEO

La densità di corrente utilizzata è stata di 0,45 A cm<sup>-2</sup> e durante la prova, in media, il potenziale ha raggiunto subito valori intorno ai 180-200 V. Il tempo di trattamento è stato fissato a 4 minuti. La temperatura durante l'esecuzione della prova è stata mantenuta a 20° utilizzando un bagno termostato. La figura 2.1 raffigura l'apparecchiatura in esame.

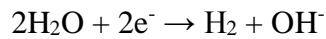


*Figura 2.1 apparecchiatura per processo PEO*

Le reazioni anodiche durante il processo sono le seguenti:



Le reazioni catodiche sono invece:



Tuttavia le trattazioni elettrochimiche non sono esaurienti in quanto si formano composti silicati derivati dal bagno elettrolitico.

### **2.3.2 Lega Mg AZ 80**

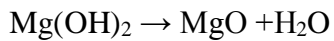
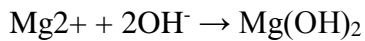
La strumentazione e l'architettura elettrochimica utilizzata è la medesima del caso precedente. La soluzione elettrolitica utilizzata è diversa.

composto	Concentrazione g/L
<b>NaOH</b>	40
<b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	50
<b>Na<sub>3</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>	50

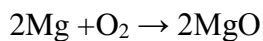
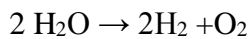
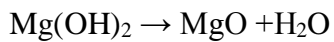
Tabella 2.4 composizione seconda soluzione elettrolitica per il trattamento PEO

La densità di corrente utilizzata è stata di (0.44 A cm<sup>-2</sup> + 0.4) e durante la prova, in media, il potenziale ha raggiunto subito valori intorno ai 130-140 V. Il tempo di trattamento è stato fissato a 45 secondi. La temperatura durante l'esecuzione della prova è stata mantenuta costante a 20°.

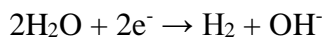
All'anodo si verificano le seguenti reazioni:



Al superamento del potenziale dielettrico di breakdown con la conseguente formazione di brevi scintille e la liberazione di gas dall'elettrodo.



Le reazioni catodiche sono invece:



Alla fine del processo si verifica la presenza di Silicati e Fosfati derivati dalla soluzione elettrochimica.

## 2.4 Sol Gel

La soluzione utilizzata per la preparazione del rivestimento sol gel è a base tetraetilortosilicato (TEOS) e trietossimetilsilano (MTES). La composizione viene riportata in tabella 2.5

Sostanza	Quantitativo (ml)
EtOH	5.23
TEOS	3.00
MTES	6.25
H <sub>2</sub> O	2.78
HCl (1N)	0.45
EtOH*	16.58

Tabella 2.5 composizione soluzione solgel

Tutti i reagenti presenti presentano una purezza minima del 98% e vengono utilizzati senza ulteriore operazione di purificazione. Si prelevano in questo ordine EtOH, TEOS, MTES, H<sub>2</sub>O e HCl 1N. La soluzione risulta volatile e viene isolata attraverso parafilm. A questo punto la soluzione viene messa in agitazione per 30 minuti per permettere lo svolgere delle reazioni di idrolisi e condensazione. Successivamente si diluisce con EtOH\* e si lascia agitare per 5 minuti per omogeneizzare il tutto.

La soluzione pronta per il processo di dip coating viene posta nel supporto metallico mentre i provini agganciati alla molla in figura 2.2

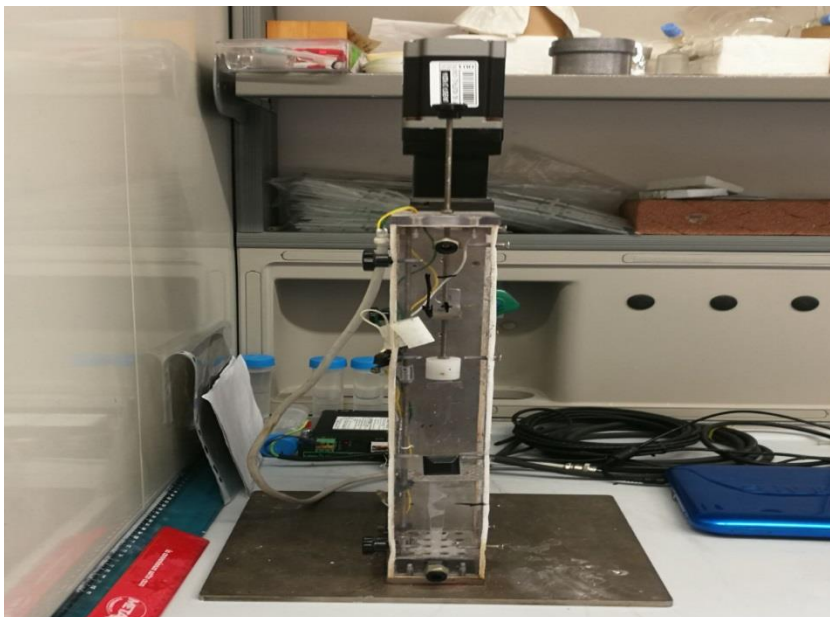


Figura 2.2 dip coater



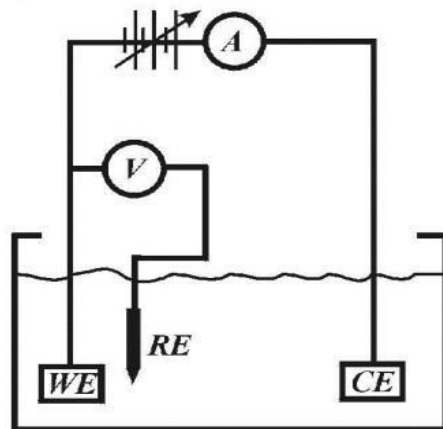
La velocità di immersione non influisce sullo spessore del rivestimento e viene posta a 200 Hz mentre la velocità di estrazione risulta un parametro delicato e viene posta a 80Hz, corrispondenti a 4.8 cm/min.

Terminato il dip coating, segue un trattamento termico per consolidare il rivestimento gel. I provini rivestiti vengono collocati in un adeguato supporto ceramico e messi in forno a muffola.

Il trattamento termico consiste in una rampa di riscaldamento controllato a 20°/min, in una fase di mantenimento a 300° per 30 minuti ed in un successivo raffreddamento lento sfruttando l'inerzia del forno.

## 2.5 Potenziostato

Per valutare la stabilità e la resistenza a corrosione vengono effettuate prove di polarizzazione anodica e test di impedenza elettrochimica. Si utilizza il modello a tre elettrodi così schematizzato:



**Figura 2.3** modello a tre elettrodi

- *Working electrode (elettrodo di lavoro)*

È l'elettrodo costituito dai campioni in esame ed è quindi il responsabile della misura. I provini vengono posti frontalmente al contro elettrodo e viene esaminata un'area specifica di 1 cm<sup>2</sup>.

**- Counter electrode (contro elettrodo)**

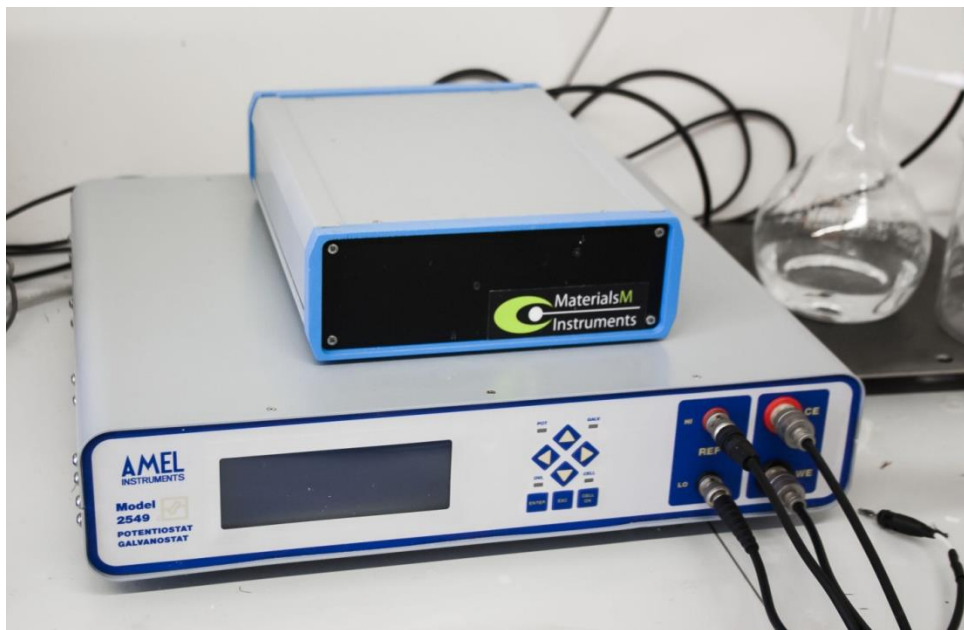
Viene utilizzato l'elettrodo al platino che presenta potenziale di segno opposto a quello dell'elettrodo di lavoro, ma la sua corrente e il suo potenziale non vengono misurati: il ruolo svolto da questo elettrodo è quello di chiudere il circuito elettrico ai due capi dell'analita e fornire un potenziale di riferimento rispetto al quale è possibile misurare il potenziale dei campioni.

**- Reference electrode (elettrodo di riferimento)**

Si utilizza l'elettrodo a Calomelano saturo(SCE). Questo si presenta come un elettrodo che presenta un potenziale elettrodico ben determinato e stabile: la stabilità è in genere ottenuta tramite l'uso di un sistema redox in cui la concentrazione dei reagenti viene mantenuta costante.

La soluzione elettrochimica utilizzata nelle prove è una soluzione acquosa 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 0.05 M NaCl.

I tre elettrodi vengono collegati al potenziostato mostrato in figura 2.4



**Figura 2.4** potenziostato utilizzato nelle misure

La prova inizia con la misura del potenziale a cella aperta (OCV), che rappresenta il potenziale di partenza mentre come potenziale di arrivo si utilizza la formula  $1.5V - |\text{OCV}|$ . Per rilevare le curve di polarizzazione potenziodinamiche, il potenziostato applica un valore prefissato di tensione tra elettrodo e controelettrodo: a seguito dell'applicazione di  $\Delta V$  il sistema elettrochimico varia rispetto alle condizioni iniziali, ma la d.d.p. viene mantenuta costante dall'elettronica dell'apparecchiatura; dopo aver atteso che il sistema

giunga in condizioni stazionarie si rileva il valore della corrente che scorre tra elettrodo e contro elettrodo. Il potenziale  $V$  dell'elettrodo è confrontato con una tensione campione  $V_c$  grazie ad un apparato che fornisce un segnale proporzionale alla differenza  $(V - V_c) = \Delta V$ . Tale segnale, amplificato, è trasmesso ad un generatore di corrente comandato in tensione, il quale agisce sulla corrente  $I$  in modo da far variare  $V$  fino ad annullare il  $\Delta V$ . Un amperometro in serie alla cella permette di leggere il valore di  $I$  per ogni valore imposto  $V = V_c$  del potenziale dell'elettrodo.

Oltre alle curve di polarizzazione sono state effettuate anche prove di spettroscopia di impedenza che rappresenta un metodo estremamente utile per l'indagine delle proprietà elettriche dei materiali e dei processi di interfaccia elettrodo-soluzione. Quando la spettroscopia di impedenza viene applicata a sistemi elettrochimici si parla di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). La rappresentazione grafica dell'impedenza di sistemi elettrochimici avviene con i plot di Nyquist. In questo i punti sperimentali  $Z$  ( $Z_{re,i}$ ;  $Z_{im,i}$ ) misurati a diverse frequenze, vengono messi in grafico plottando l'impedenza immaginaria contro la rispettiva parte reale. La cella elettrochimica utilizzata inverte la posizione degli elettrodi rispetto alla prova di polarizzazione anodica mentre la soluzione utilizzata resta la stessa. Le frequenze di prova variano da  $10^5$  a  $10^{-2}$  Hz.

In elettrochimica viene sfruttata l'idea che i sistemi elettrochimici siano assimilabili a dei circuiti elettrici dove i fenomeni fisici e chimici, che costituiscono un processo elettrochimico, sono associati a degli elementi circuitali che interagiscono con il passaggio di corrente.

Dai dati del diagramma di Nyquist è possibile via software ricavare i valori di un circuito elettrico equivalente alla cella elettrochimica costruita. Nel caso in esame, un circuito equivalente che permetta di descrivere l'interfaccia rivestimento-metallo-soluzione durante un processo elettrochimico è un circuito composto da un condensatore ( $C_d$ ) in parallelo con uno o più resistori ( $R_p$ ), il primo è associato al doppio strato, il secondo tiene conto della resistenza al trasferimento elettronico. Si deve aggiungere poi un elemento di Warburg ( $Z_W$ ), che consideri i fenomeni diffusivi da e verso l'elettrodo. Questi sono quindi collegati in serie con un resistore ( $R_s$ ) che tiene conto della resistenza della soluzione.

## 2.6 Verniciatura

Per la fase di preparazione di campioni verniciati sono state utilizzate vernici commerciali ‘Veneziani’. Come primer è stata usata una vernice a resina epossidica alto resistenziale della gamma ‘Unikote Pro’ con l’adeguato catalizzatore. Per garantire una maggiore protezione sono stati depositati due strati di primer rispettando adeguatamente i tempi di essiccazione degli strati. Come superficie di rifinitura è stata utilizzata una vernice a matrice dura ad elevato contenuto di rame della gamma ‘Sprint’.



### DATI TECNICI

Meccanismo Indurimento:	reticolazione chimica
Peso Specifico (20 °C):	1,43 ± 0,02 Kg/L
Solidi In Volume:	80 %
Flash Point:	+35 °C
Aspetto del Film:	semilucido
Tinta:	bianco ghiaccio, grigio mm

Essiccazione Completa (20 °C):	7 giorni
Pot Life (20 °C):	2 ore
Temp. di applicazione Min/Max:	+5/+35 °C
Induritore:	<b>6485.999</b>
Rapporto Impiego in Volume:	± 4:1 (82:18)



### DATI TECNICI

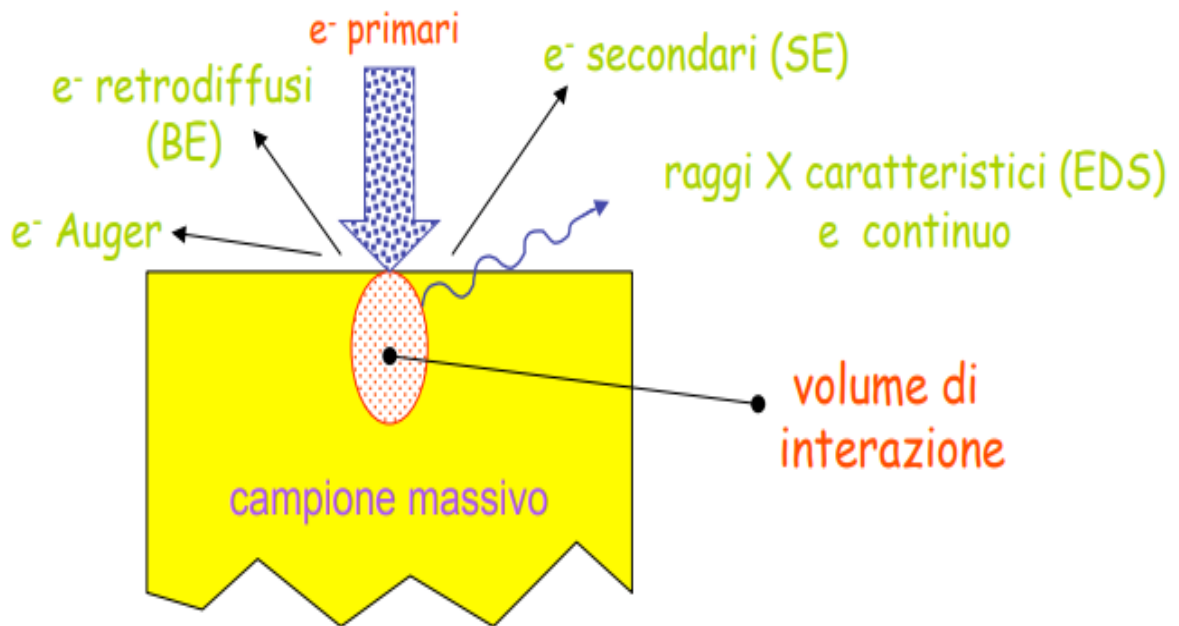
Meccanismo Indurimento:	evaporazione del solvente
Peso Specifico (20 °C):	1,72 ± 0,02 Kg/L
Solidi In Volume:	50 %
Flash Point:	36 °C
Aspetto del Film:	satinato
Tinta:	bianco, blu, nero, rosso

Essiccazione Completa (20 °C):	12 ore
Pot Life (20 °C):	/
Temp. di applicazione Min/Max:	+5/+35 °C

Figura 2.5 scheda tecnica delle vernici usate

## 2.7 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione permette l'analisi superficiale e sezionale di campioni massivi. L'alta risoluzione permette di osservare le strutture in esame e di valutare eventuali difetti superficiali. Sono inoltre possibili analisi di composizione EDX che possono quantificare in maniera molto precisa gli elementi chimici presenti su una determinata area. Come si vede in figura si possono ricavare micrografie sfruttando diverse tipologie di informazioni derivate dai diversi tipi di elettroni emessi.



**Figura 2.6** sorgenti per ricavare le immagini al SEM

Le micrografie di questa trattazione sono stati ricavate principalmente attraverso elettroni retrodiffusi che forniscono informazioni sulla composizione dei domini a diversa natura chimica ed elettroni secondari che permettono di ricavare informazioni topografiche ad alta risoluzione. Gli ingrandimenti utilizzati sono stati 200 500 1000 e 2 000X. In figura 2.6 l'apparecchio utilizzato per le misure.



**Figura 2.7** SEM utilizzato nelle analisi

## 2.8 Stereomicroscopio

Mentre la microscopia elettronica fornisce micrografie ad alta risoluzione ma in bianco e nero, la stereomicroscopia fornisce l'immagine tridimensionale del campione a colori ma a risoluzioni molto più basse. In questa trattazione sono state effettuate prove di immersione su campioni verniciati e si è valutata la corrosione su un'area specifica dopo tempi prefissati.



**Figura 2.8** stereomicroscopio utilizzato

## 2.9 Bagnabilità

La bagnabilità di una superficie è definita come il comportamento che presenta un liquido su una superficie con la quale viene in contatto, in presenza di una fase gassosa.

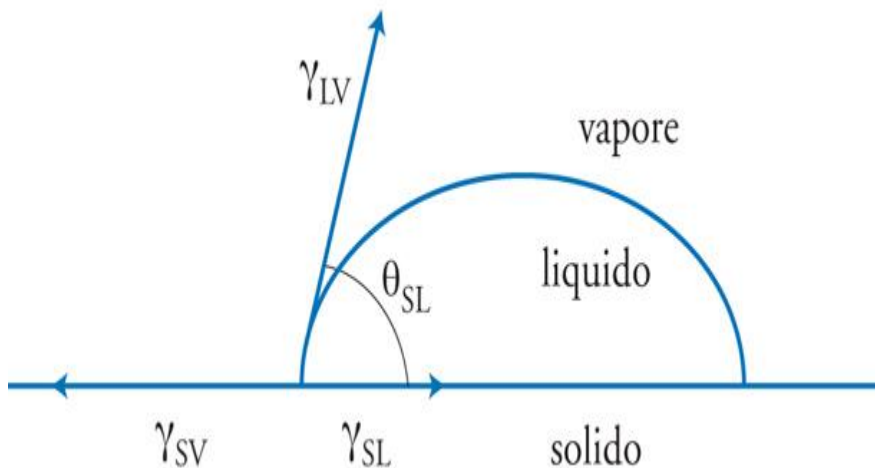
Le caratteristiche di bagnabilità sono completamente esprimibili misurando l'angolo di contatto ( $\theta$ ), definito come l'angolo formato dalla tangente all'interfaccia liquido-aeriforme, e dalla tangente alla superficie solida, in corrispondenza della linea di contatto tra le tre fasi. Nel caso in cui il liquido bagni perfettamente la superficie l'angolo determinato è nullo, mentre quando la goccia è perfettamente sferica, e quindi  $\theta = 180^\circ$ , si ha una situazione di non bagnabilità perfetta. Nel mezzo delle due condizioni ideali di bagnabilità e non bagnabilità sono presenti delle situazioni intermedie per le quali l'angolo di contatto è  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ . In tali situazioni intermedie è possibile effettuare un'ulteriore classificazione, definendo:

- $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ : superficie idrofilia;
- $90^\circ < \theta \leq 140^\circ$ : superficie idrofobica;
- $140^\circ < \theta \leq 180^\circ$ : superficie superidrofobica

Da un punto di vista strettamente termodinamico l'angolo di contatto in condizioni di equilibrio statico è calcolabile mediante l'equazione di Young:

$$\gamma_{sg} \times \cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sl}) - (\gamma_s - \gamma_{sg}) \approx \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

Dove simboli S, L, G indicano rispettivamente la fase solida, liquida e gassosa secondo il seguente schema sotto riportato



**Figura 2.9** angolo di contatto di una goccia

L'equazione precedente può essere riscritta in funzione dell'angolo di contatto

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{sg}} \quad (2.2)$$

Le formule 2.1 e 2.2 sono esclusivamente applicabili ad una superficie perfettamente liscia e chimicamente omogenea. Nella realtà le superfici solide non sono mai perfettamente lisce e presentano sempre delle piccole variazioni locali della composizione, anche a causa di un possibile assorbimento di atomi, molecole o ioni su di essa. Per questo motivo gli angoli misurati per superfici idrofobiche spesso risultano minori di 90°.

La misurazione è stata effettuata con attraverso una microcamera che inquadra la zona dove la goccia entra in contatto con la superficie. Attraverso l'elaborazione del software grafico *Image Pro Plus* è possibile misurare gli angoli di bagnabilità.

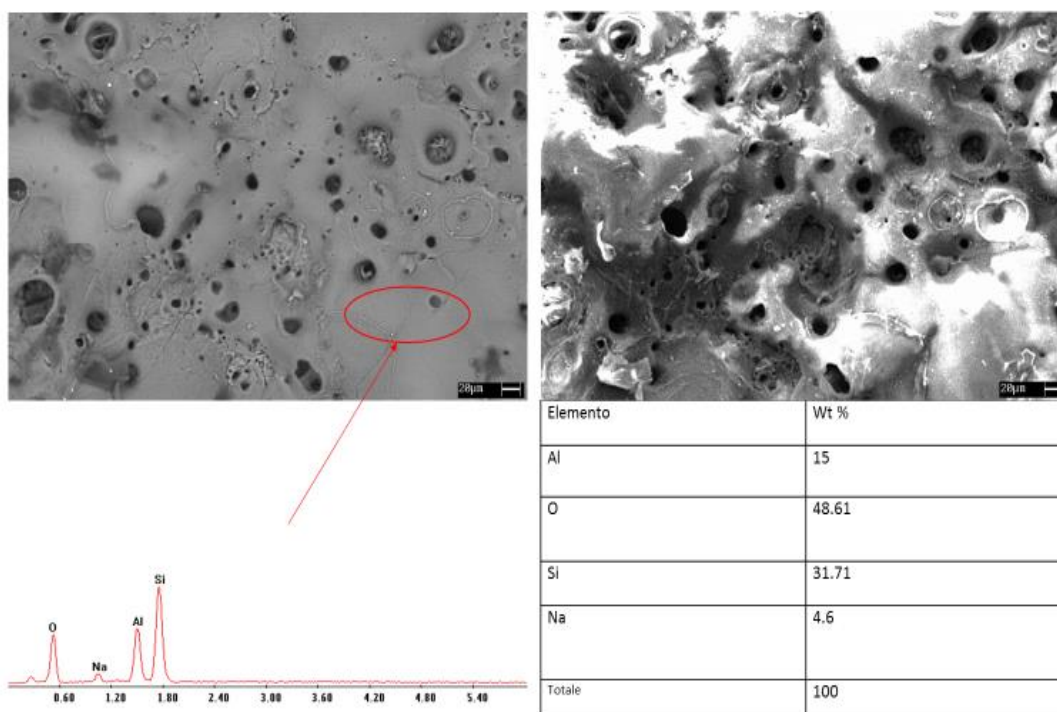


# 3 RISULTATI SPERIMENTALI

## 3.1 Alluminio Sol-Gel

### 3.1.1 Analisi microscopica

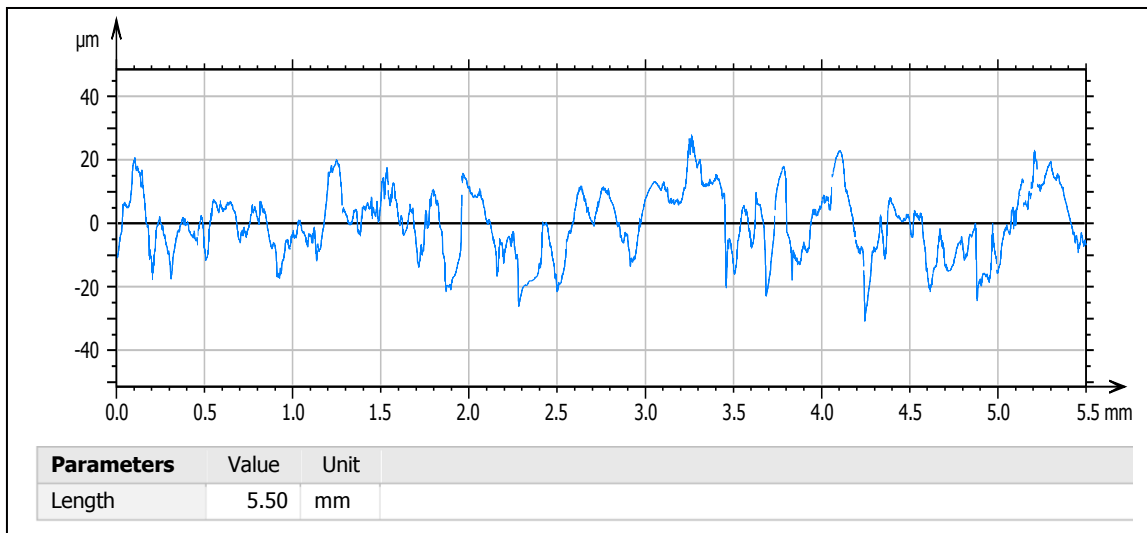
Lo studio parte da un'analisi preliminare sulla morfologia del PEO ottenuta con la soluzione precedentemente citata. La superficie del PEO risulta molto porosa adatta per interazioni chimiche e fisiche con ulteriori rivestimenti. La forma e la dimensione dei pori è molto variabile come si vede in figura 3.1



**Figura 3.1** micrografia ed analisi composizionale superficie PEO

L'analisi composizionale dimostra non solo la presenza di ossigeno ed alluminio ma anche di silicio e sodio, provenienti dalla soluzione elettrolitica. Infatti è stato dimostrato che il processo porta alla formazione non solo di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ma anche di  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  e  $(\text{SiO}_2)_{0.7}(\text{Na}_2\text{O})_{0.3}$ .

Un'ulteriore indagine superficiale svolta riguarda il profilo di rugosità del PEO utilizzato, in quanto va ad influenzare i successivi trattamenti.



ISO 4287			
Amplitude parameters - Roughness profile			
Ra	6.62	µm	Gaussian filter, 0.8 mm
Rz	36.7	µm	Gaussian filter, 0.8 mm
Rq	8.11	µm	Gaussian filter, 0.8 mm
Material Ratio parameters - Roughness profile			
Rmr	0.436	%	$c = 1 \mu\text{m}$ under the highest peak, Gaussian filter, 0.8 mm
Rdc	13.7	µm	$p = 20\%$ , $q = 80\%$ , Gaussian filter, 0.8 mm

Tabella 3.1 profili di rugosità

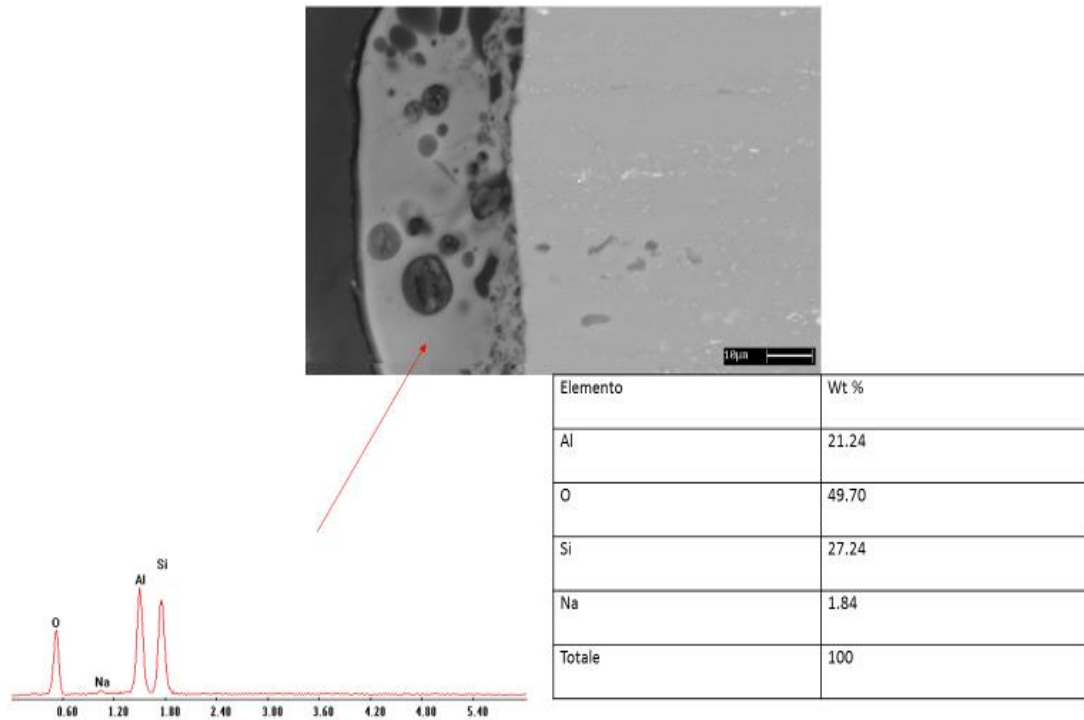
dove i diversi parametri rappresentano:

Ra è la rugosità media aritmetica, non discrimina però il tipo di irregolarità.

Rz fornisce una misura della irregolarità massima mediata su cinque picchi e cinque valli.

Rq media quadratica degli scostamenti dei punti del profilo dalla linea media; tale parametro, essendo una media quadratica è più sensibile ai bruschi scostamenti del profilo da un andamento regolare ed è in generale maggiore rispetto al valore Ra.

La sezione invece mette in risalto uno strato di PEO di 20-25  $\mu\text{m}$ , ben aderente al substrato e regolare. L'analisi composizionale è coerente con quella superficiale.

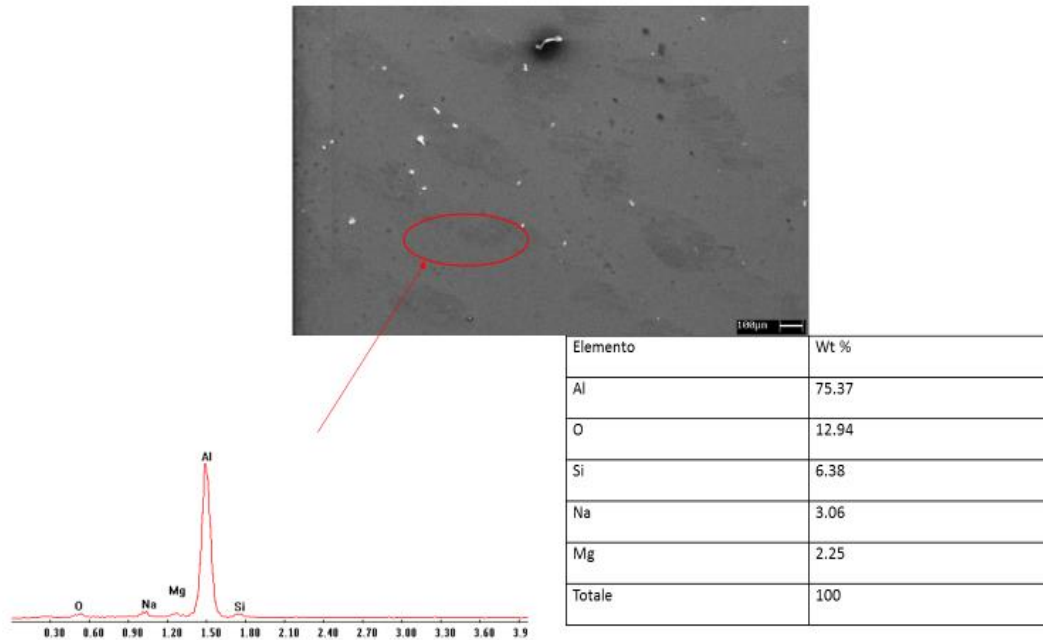


**Figura 3.2** sezione e composizione PEO

A questo punto ci si pone di sfruttare le caratteristiche superficiali per sintetizzare ulteriori rivestimenti. Si è deciso di utilizzare due filosofie diverse di coating. Una prima filosofia moderna di microrivestimenti a base silicio idrofobici una seconda filosofia più tradizionale riguardanti vernici nautiche per scafi ad elevate prestazioni. In questo capitolo si presenta il rivestimento a base silice.

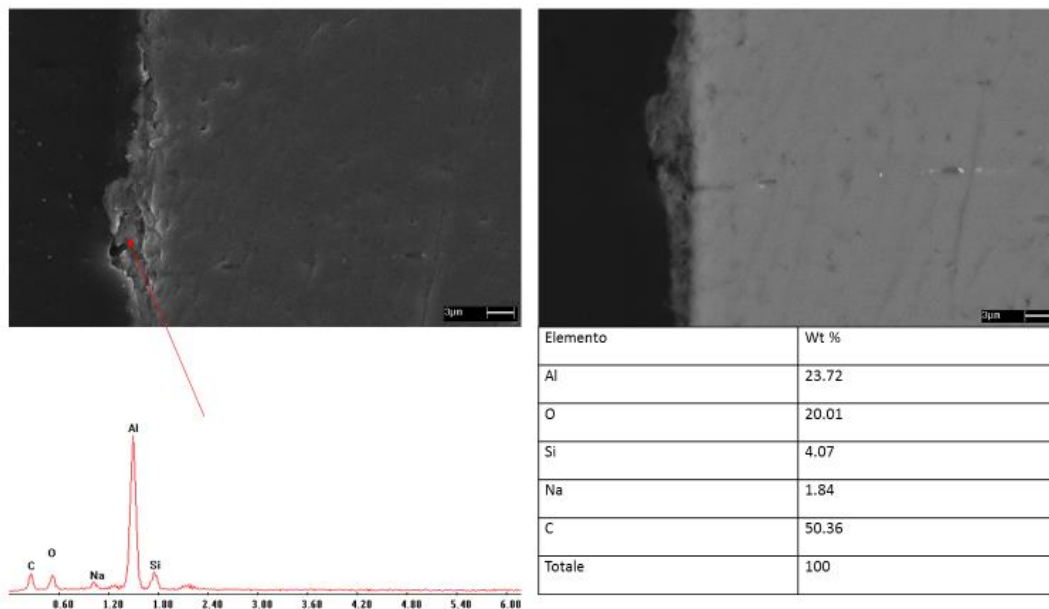
In primo luogo si analizza il coating su alluminio per confrontarlo successivamente con il coating depositato sopra il PEO.

L'analisi superficiale mette subito in risalto la presenza di silicio ed ossigeno, relativi alla sintesi del microcoating.



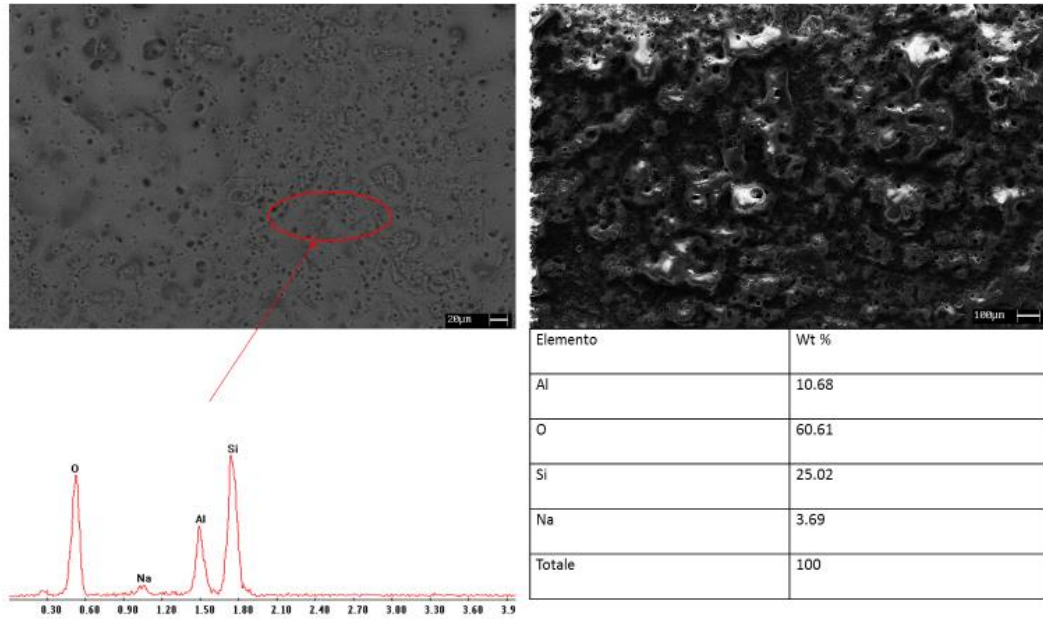
**Figura 3.3** superficie Al con solgel

La sezione evidenzia di un sottilissimo coating non molto regolare spesso pochi micron. L'analisi EDX mette in evidenza la presenza del carbonio che è da ricondurre al TEOS, precursore soluzione solgel.



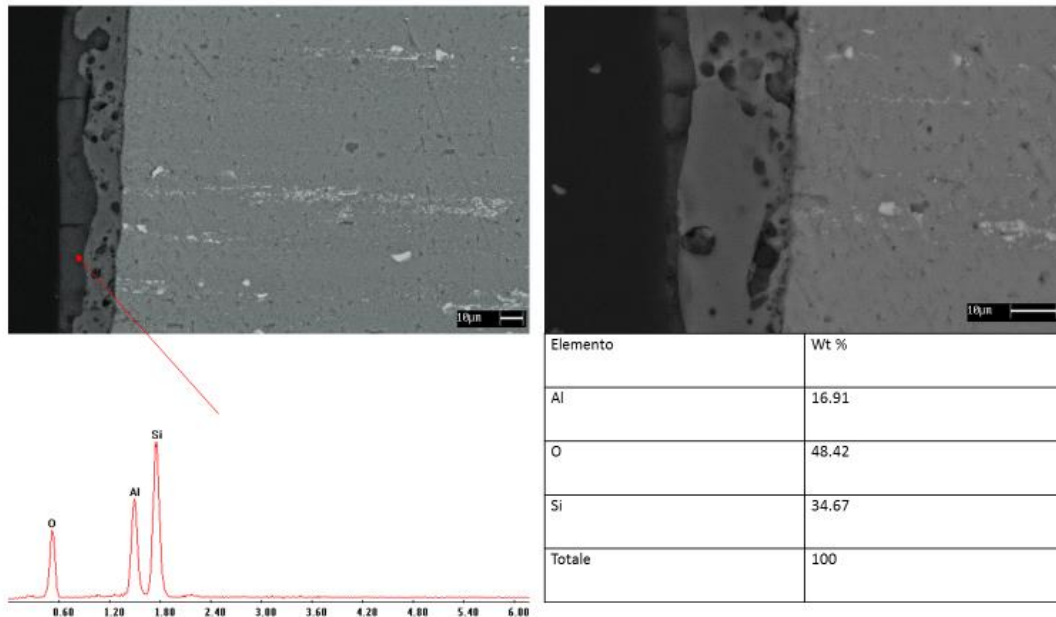
**Figura 3.4** sezione Al con solgel

Per quanto riguarda la superficie PEO con solgel si notano subito i pori pieni, indizio della presenza del coating, tuttavia l'analisi composizionale, avendo utilizzato anche il silicio per la formazione del PEO, non risulta utile per confermarne la presenza.



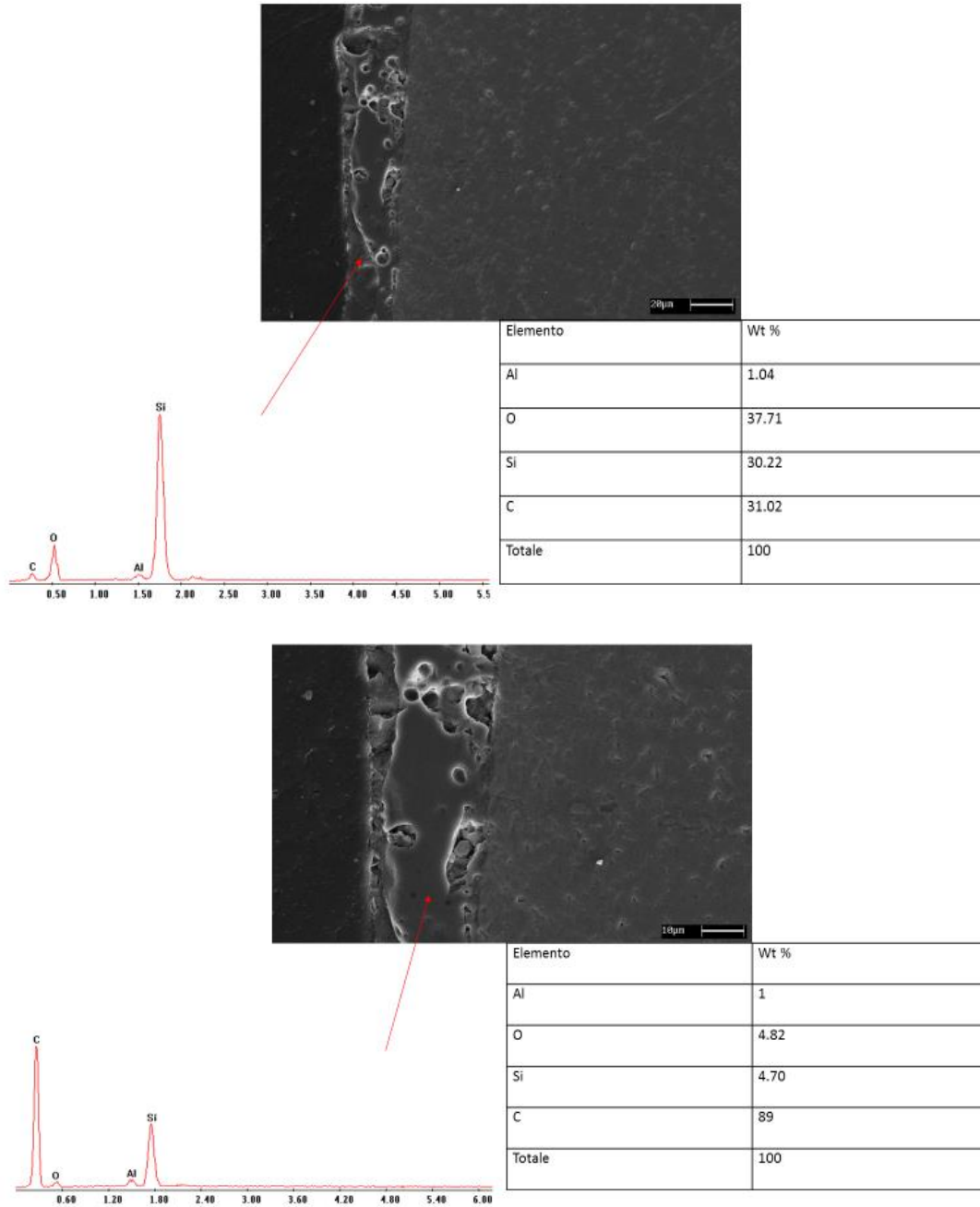
**Figura 3.5** superficie PEO con solgel

L'analisi della sezione invece risulta decisiva, si nota chiaramente un rivestimento sopra al PEO regolare, spesso alcuni micron.



**Figura 3.6** sezione PEO con solgel

Ulteriori analisi EDX sottostanti, sono state fatte su la sezione del coating e sui pori, dove è riemersa la presenza del carbonio proveniente dai precursori della soluzione.

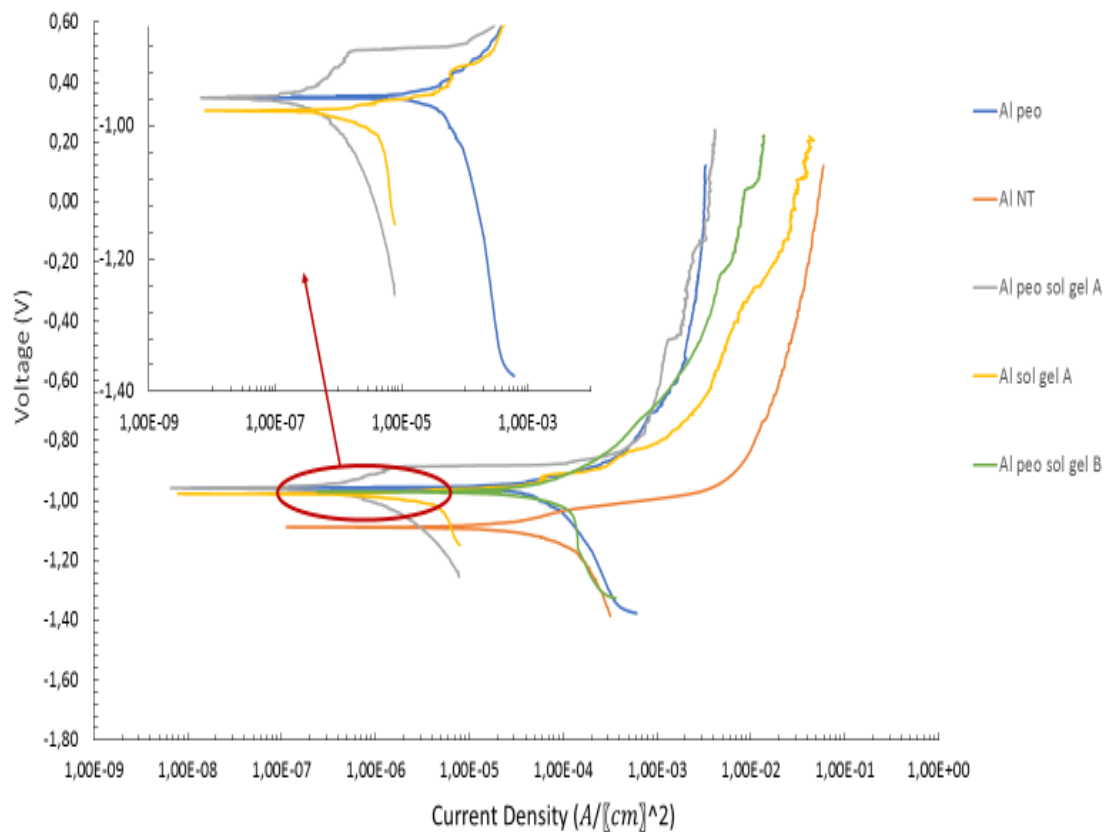


**Figura 3.7** PEO sezione poro e sezione solgel

Lo studio al SEM ha evidenziato che il PEO presenta un rivestimento solgel morfologicamente migliore rispetto all'alluminio non trattato. Il rivestimento riempie tutti i pori portando ad un'ottima interazione fisica col PEO.

### 3.1.2 Curve di Polarizzazione Anodica

Lo studio delle curve di polarizzazione permette di confrontare i diversi campioni in esame per prevedere il loro comportamento a corrosione.



**Figura 3.8** curve polarizzazione anodica Al

Si nota subito come la curva dell'alluminio non trattato sia più spostata a destra delle altre e quindi presenti una densità di corrente di corrosione superiore con conseguente minore resistenza a corrosione. Per quanto riguarda le altre curve, si evidenzia subito un potenziale di inversione uguale e risulta difficile riconoscere a prima vista quale sia effettivamente la migliore.

Utilizzando un software d'immagine per pulire e zoomare si evidenzia subito come la curva PEO più solgel sia la più spostata a destra.

I dati per confrontare i diversi provini sono stati riportati in tabella.

provino	Ecorr (V)	Icorr (A/ [cm] ^2)
Al NT	-1.09	0.84 10 <sup>-4</sup>
Al peo	-0.96	3 10 <sup>-4</sup>
Al solgel A	-0.97	7 10 <sup>-5</sup>
Al peo solgel A	-0.97	1 10 <sup>-6</sup>
Al peo solgel B	-0.97	1 10 <sup>-4</sup>

**Tabella 3.1** potenziale di inversione (Ecorr) e corrente corrosione (Icorr)

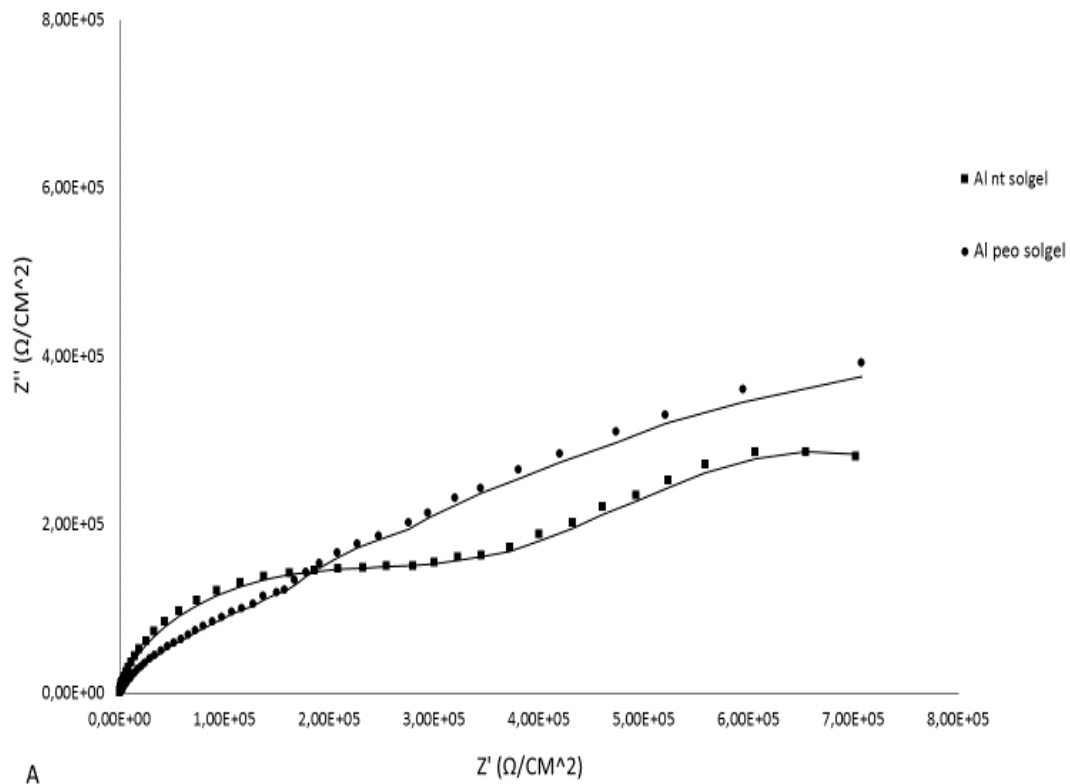
La tabella evidenzia come i provini trattati con PEO rispetto ai non trattati presentino una migliore resistenza a corrosione. I campioni Al con solgel risultano migliori rispetto a quelli con il solo PEO, infatti presentano un netto calo della corrente di corrosione ed un innalzamento del potenziale di inversione. Il campione PEO con solgel mette in risalto l'effetto sinergico dei due diversi coating, ottenendo correnti di corrosioni e potenziali migliori di tutti i casi precedenti. È stata utilizzata una variante solgel B con TEOS e MTES nello stesso rapporto molare ma i risultati sono risultati poco significativi.

### 3.1.3 Spettroscopia di impedenza

Per analizzare meglio le caratteristiche di corrosione dei diversi campioni si è fatto uso della spettroscopia di impedenza EIS che ci ha permesso di ricavare i diagrammi di Nyquist. I dati provenienti sono successivamente fittati via software Z view, attraverso la costruzione dei circuiti equivalenti.

I diagrammi di Nyquist danno indicazione sulla stabilità dei campioni in una determinata soluzione elettrolitica, infatti più la curva risulta ampia più stabile risulta il campione. Inoltre la presenza di diversi semicerchi o curve, è correlato con la morfologia della zona analizzata.





**Figura 3.9** diagramma di Nyquist campioni solgel

Il diagramma mette in risalto un comportamento paragonabile fra i due campioni solgel prima di venire immersi per diversi tempi. La curva Al PEO solgel presenta due distinti semicerchi, il primo imputabile al PEO, il successivo al solgel. Si intravede una parte di curva finale imputabile ad un elemento diffusivo. La curva Al Nt solgel presenta un ampio semicerchio corrispondente al solgel ed una parte corrispondente ad elementi diffusivi.

Dopo 24 ore si nota subito un notevole abbassamento della curva Al nt solgel di più di due ordini di grandezza mentre la curva Al peo solgel si abbassa in maniera meno brusca. L'abbassamento continua anche nelle successive 48 ore in maniera analoga al precedente finisce a 72 ore quando le curve sono analoghe a quelle dei materiali senza lo strato idrofobico, evidente segno che lo strato solgel è stato rimosso dal processo di corrosione.

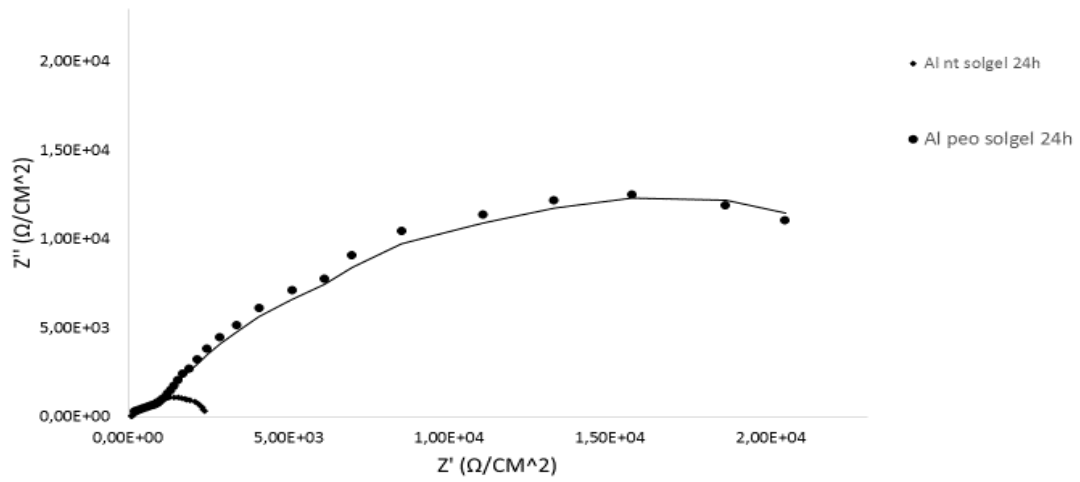


Figura 3.10 diagramma Nyquist provini dopo 24 ore

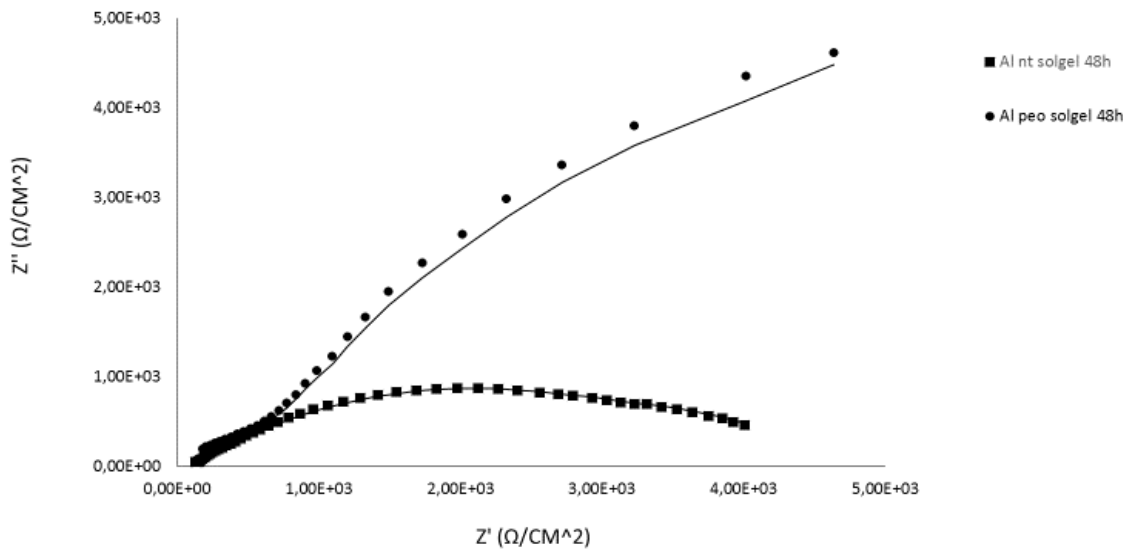
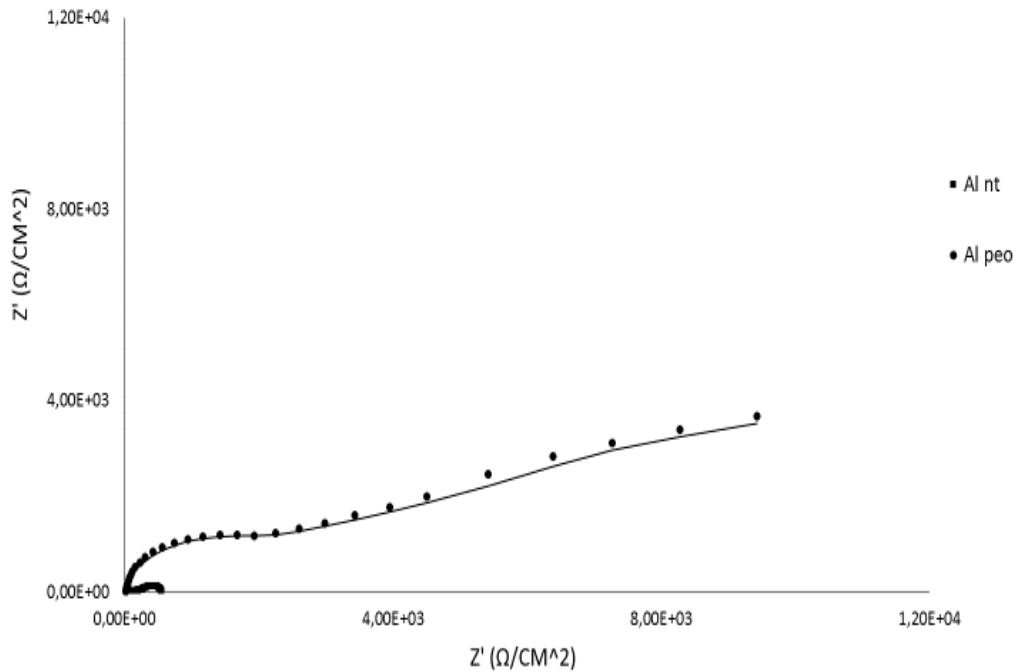


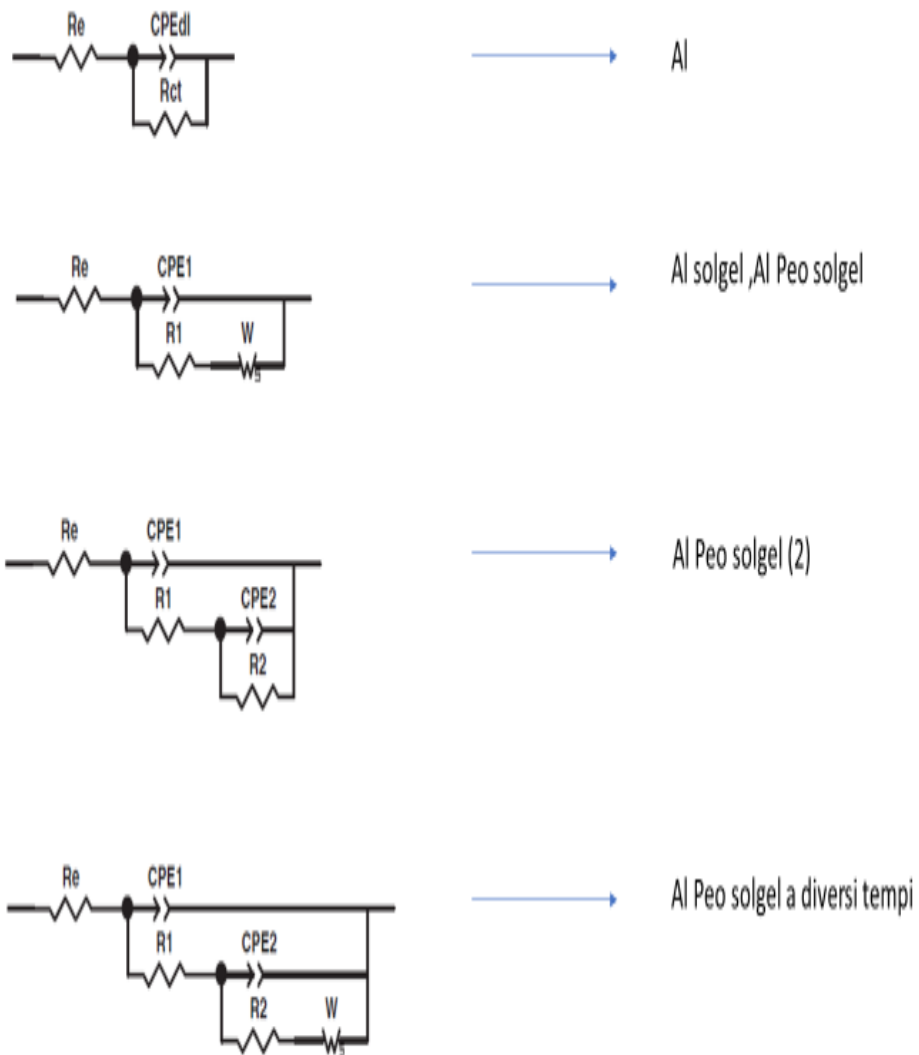
Figura 3.11 diagramma Nyquist dopo 48 ore



**Figura 3.12** diagramma Nyquist 72 ore

A questo punto si procede con la costruzione dei circuiti equivalenti alle celle elettrolitiche costruite per poi ricavare via software le diverse grandezze rappresentative.

I circuiti equivalenti utilizzati sono stati costruiti utilizzando  $R_e$  resistenza rappresentativa dell'elettrolita  $CPE1$  e  $R1$ , rispettivamente capacitore e resistenza rappresentative dello strato solgel,  $CPE2$  e  $R2$  grandezze indicative del PEO. A queste va aggiunto un elemento di warbull, indicato con  $W$ , associato allo scambio di cariche elettriche attraverso lo strato polimerico. [7,8,12,13,14]



**Figura 3.13** circuiti utilizzati per il fitting dei dati

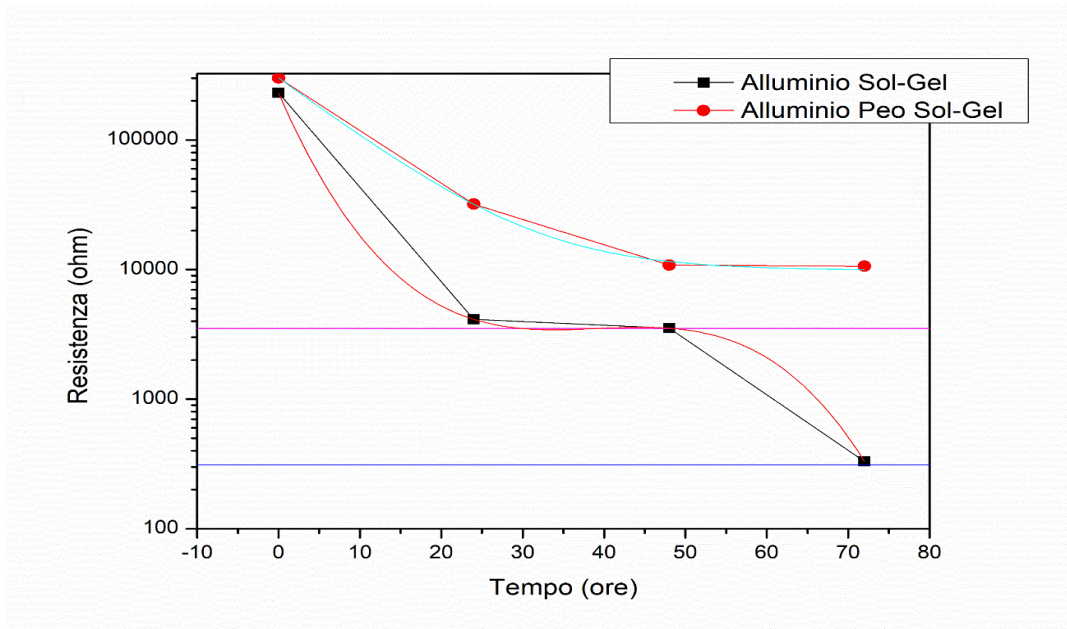
I dati ricavati sono stati tabellati come segue

	Al NT	Al peo	Al solgel	Al peo solgel	Al solgel 24h	Al solgel 48h	Al solgel 72h	Al peo solgel (2)	Al peo solgel 24h	Al peo solgel 48h	Al peo solgel 72h
Re( $\Omega/cm^2$ )	188	25.18	25	25	72.18	92.42	100	169.4	169.4	170	100
R1 ( $\Omega/cm^2$ )	310.5	3511	230450	283010	3536	4133	330.9	100810	933.7	542	298.9
R2 ( $\Omega/cm^2$ )		9077						200000	31068	10077	10529
Ws1R ( $\Omega/cm^2$ )			664730	$1,1 \cdot 10^7$	13483	6589	335.1	$1,08 \cdot 10^7$	78173	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$
Ws1T (s)			2.16	17.29	16.13	16.1	15.59	16.93	16.01	16.08	16.08
Ws1P			0.40094	0.98	0.999	1	0.998	0.989	0.999	0.99	1
Q1	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$3,410 \cdot 10^{-6}$	$7,019 \cdot 10^{-8}$	$7,266 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-5}$	$6,95 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,737 \cdot 10^{-7}$	$8,98 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$6,01 \cdot 10^{-4}$
n1	0.89	0.94	0.914	0.65	0.55	0.51	0.909	0.66	0.974	1.059	0.1866
Q2		$1,34 \cdot 10^{-5}$						$8,06 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,23 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$
n2		0.93						$2,94 \cdot 10^{-7}$	0.79	0.78	1.052

**Figura 3.14** tabella dati fitting

I campioni pretrattati PEO presentano valori di resistenza totale sempre superiori a quelli dei campioni Al solgel nei diversi tempi di analisi.

Analizzando la resistenza al variare del tempo si vede subito che la riduzione più marcata avviene dopo 24 ore in entrambi i campioni, tuttavia nel campione senza pretrattamento risulta molto più evidente. La riduzione continua nelle successive 48 ore fino a stabilizzarsi al valore senza rivestimento per Al solgel mentre il PEO solgel mantiene una resistenza leggermente superiore. Si suppone, viste le precedenti foto al SEM, che una parte del rivestimento solgel sia rimasto nei pori.

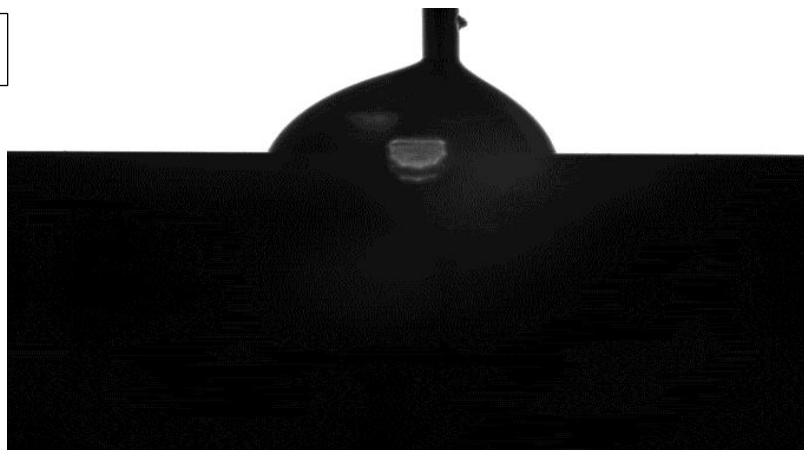


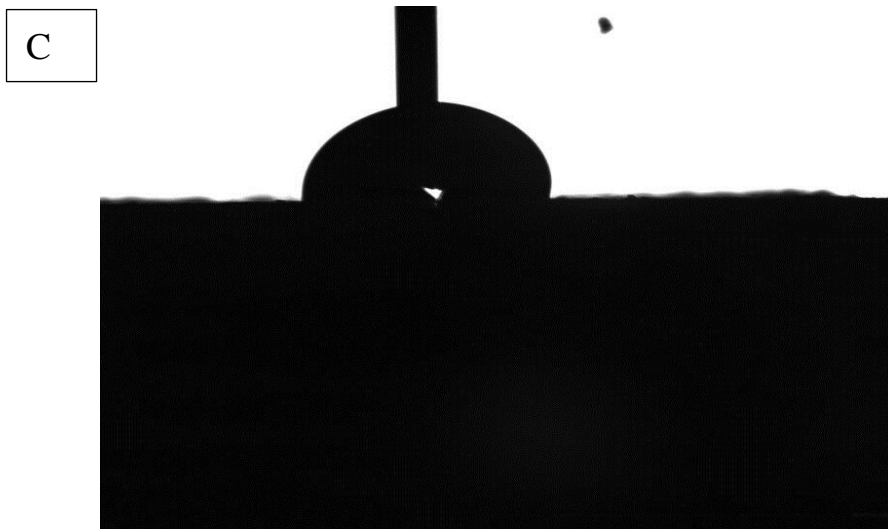
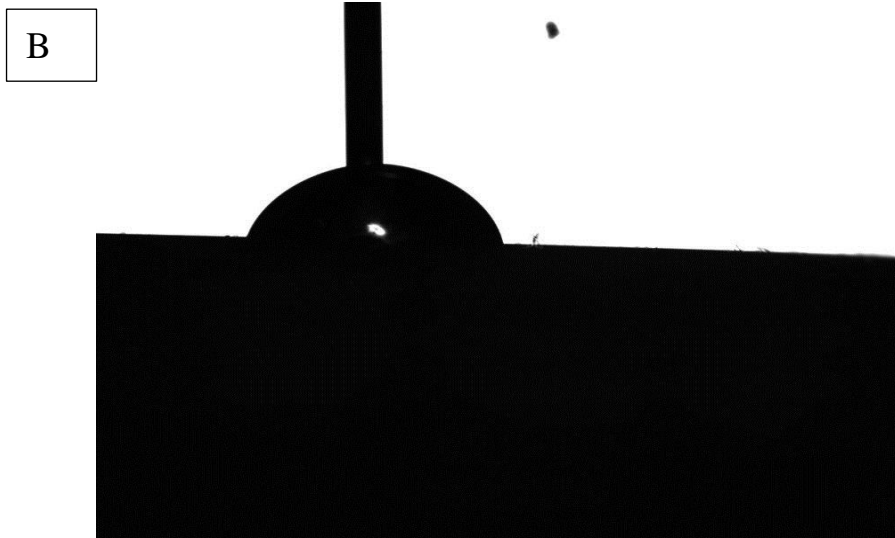
**Figura 3.15** grafico resistenza nel tempo per i diversi campioni

### 3.1.4 Bagnabilità

Nel seguente studio si vuole incrementare la resistenza a corrosione per questo si è depositato uno strato idrofobico come ulteriore ostacolo all'inizio della corrosione in ambiente umido. Sono stati svolti test di bagnabilità per verificare le proprietà del rivestimento. L'impianto consiste in un supporto dove viene posto il campione, frontale alla microcamera, e si inietta attraverso una siringa una goccia sopra al campione. Il tutto viene osservato via software. Le immagini ricavate sono riportate di seguito.

A





**Figura 3.16** immagini bagnabilità A) Al non trattato, B)Al solgel,C)Al PEO solgel

Di seguito si riportano i valori degli angoli di bagnabilità calcolati con software

Campione	$\theta$ destro	$\theta$ sinistro
Al Nt	53	56
Al solgel	75	73
Al PEO solgel	90	92

Il campione Al non trattato presenta una buona bagnabilità, mentre gli strati con il solgel hanno scarsa bagnabilità, tuttavia l'unico che presenta una vera e propria superficie idrofobica è il campione PEO solgel.

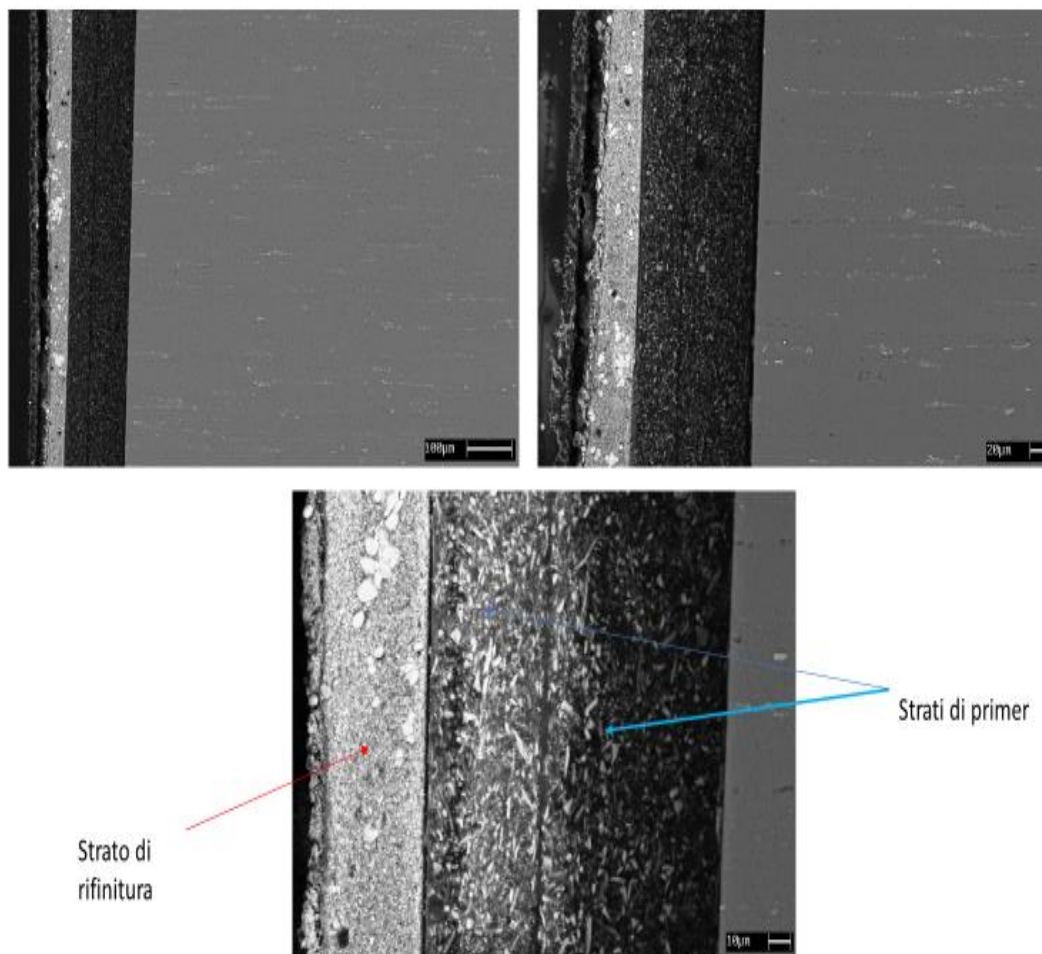
La rugosità del substrato influenza la bagnabilità della goccia [9,10,11] quindi la misura dell'angolo di bagnabilità statico è solo indicativa della presenza del coating gel come si nota dalla notevole differenza dei volari con e senza solgel. Tuttavia il pretrattamento PEO presenta una tale rugosità adatta al rivestimento solgel per portare caratteristiche di idrofobicità adatte a contrastare fenomeni corrosivi.



## 3.2 Alluminio verniciato

### 3.2.1 Analisi microscopica

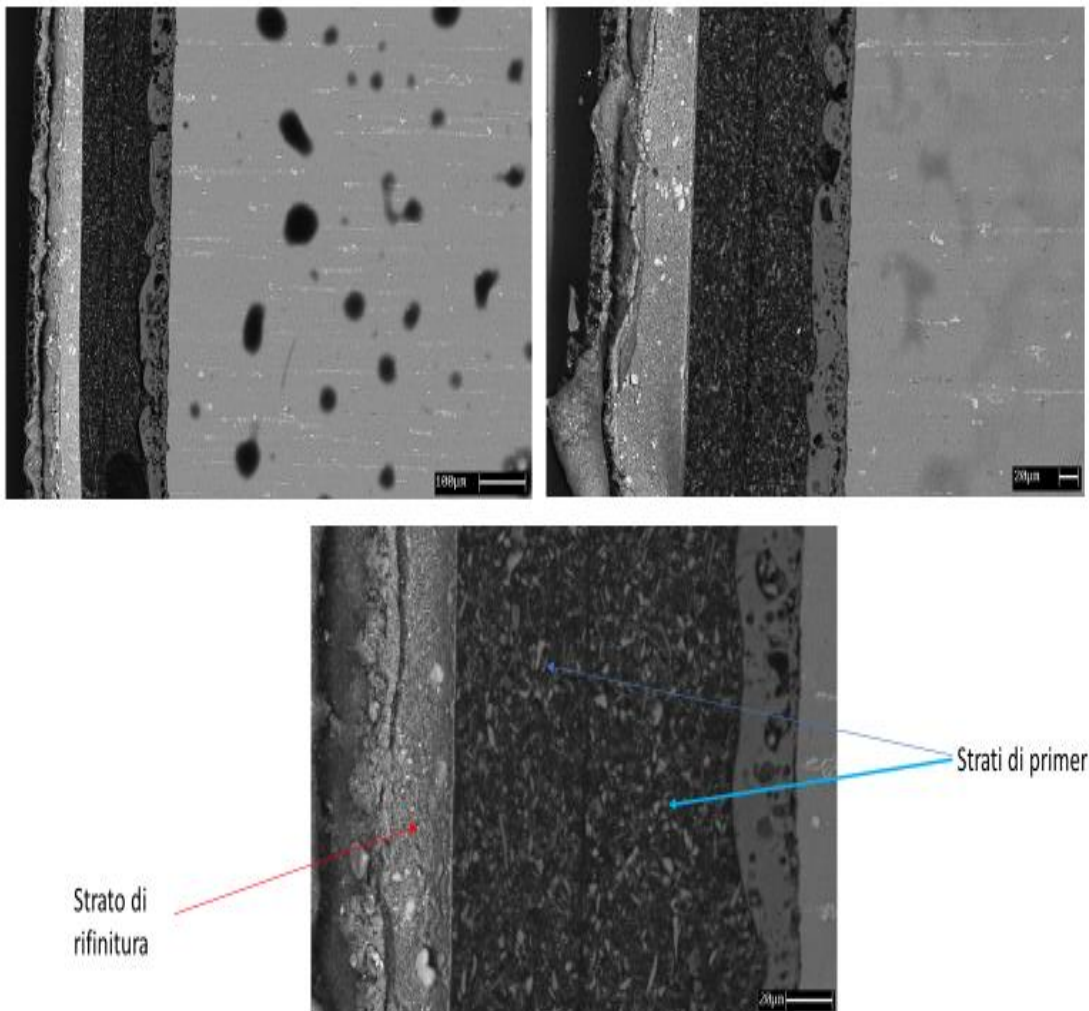
Le micrografie al SEM evidenziano la struttura ottenuta sull'alluminio. Si nota subito rispetto al solgel uno spessore di rivestimento più spesso, composto da due strati di primer ed uno di rifinitura. Gli strati appaiono regolari e ben aderenti.



**Figura 3.17** micrografie Al verniciato

Il rivestimento risulta spesso circa 100 micron equamente suddivisi fra le tre strati, sia nel campione non trattato sia in quello con PEO ma l'aderenza su quest'ultimo appare

migliore, a causa della rugosità superiore che permette un'interazione fisica ottimale con

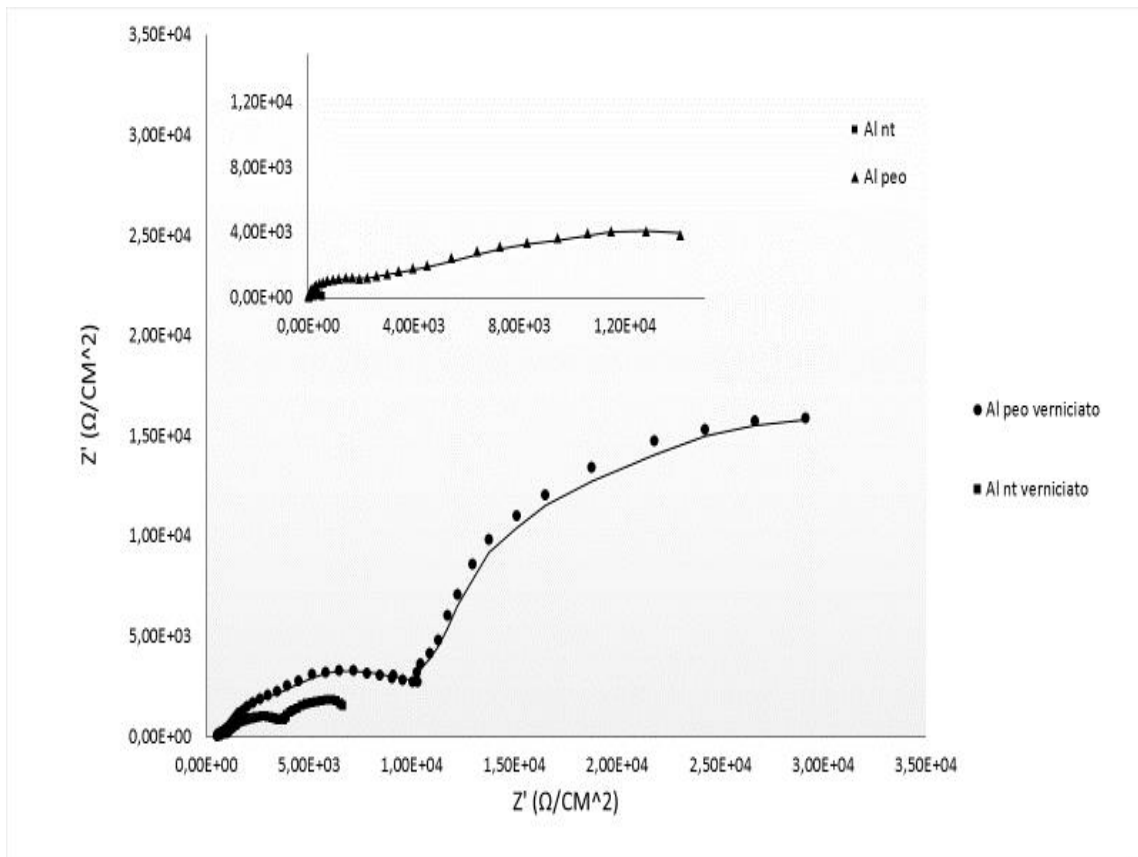


**Figura 3.18** micrografia PEO verniciato

### 3.2.2 Prove d'impedenza

Per valutare la resistenza a corrosione, come in precedenza, sono state eseguite prove di spettroscopia d'impedenza elettrochimica. La soluzione e le impostazioni sono le stesse utilizzate nelle prove con solgel.

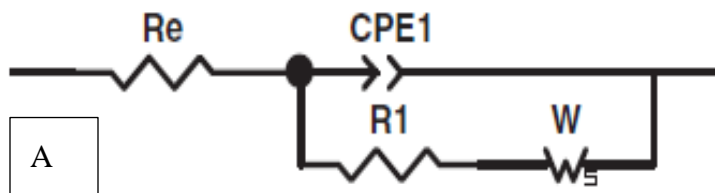
Il diagramma di Nyquist ricavato mette subito in evidenza una curva molto più elevata per il campione pretrattato che indica una migliore stabilità dello strato analizzato. Entrambi i campioni verniciati presentano curve di almeno un ordine di grandezza superiore rispetto alle omologhe dei campioni non verniciati.

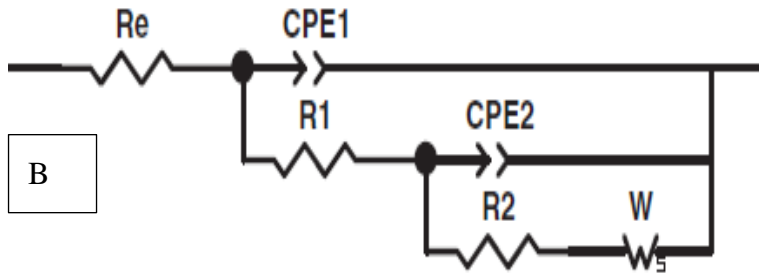


**Figura 3.19** diagramma Nyquist campioni verniciato

Si notano inoltre diversi semicerchi corrispondenti dei diversi componenti dei campioni. Il campione PEO presenta un primo semicerchio corrispondente al PEO, un secondo corrispondente allo strato di vernici ed un terzo che riguarda fenomeni diffusivi. Il campione senza PEO presenta invece solo due semicerchi non troppo netti, corrispondenti allo strato verniciato e a fenomeni diffusivi e trasporto di carica.

A questo punto si costruiscono i circuiti equivalenti come fatto in precedenza, utilizzando i medesimi criteri.





**Figura 3.20** A circuito utilizzato per Al vern, B circuito utilizzato per PEO verniciati

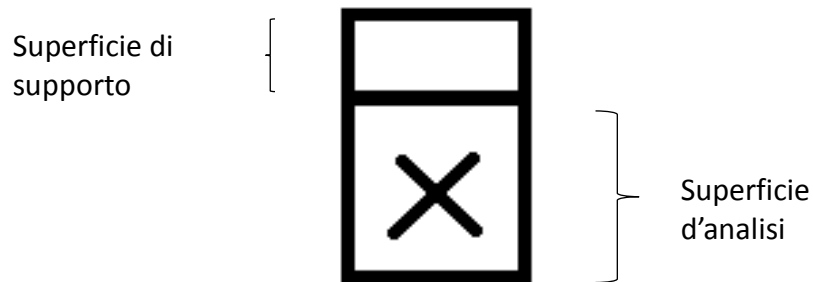
	Al verniciato	Al peo verniciato
RE ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	817.2	434.9
R1( $\Omega/\text{cm}^2$ )	3510	596.8
R2 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )		10053
W1-R ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	14005	0.00037
W1-T (s)	4.547	2.707
W1-p	0.935	0.469
Q1	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$
N1	0.59	0.51
Q2		$1,5 \cdot 10^{-6}$
N2		0.89

**Tabella 3.2** dati fitting provini verniciati

La resistenza del campione PEO verniciato è risultata nettamente superiore al provino non pretrattato, ulteriore conferma di una migliore resistenza a corrosione.

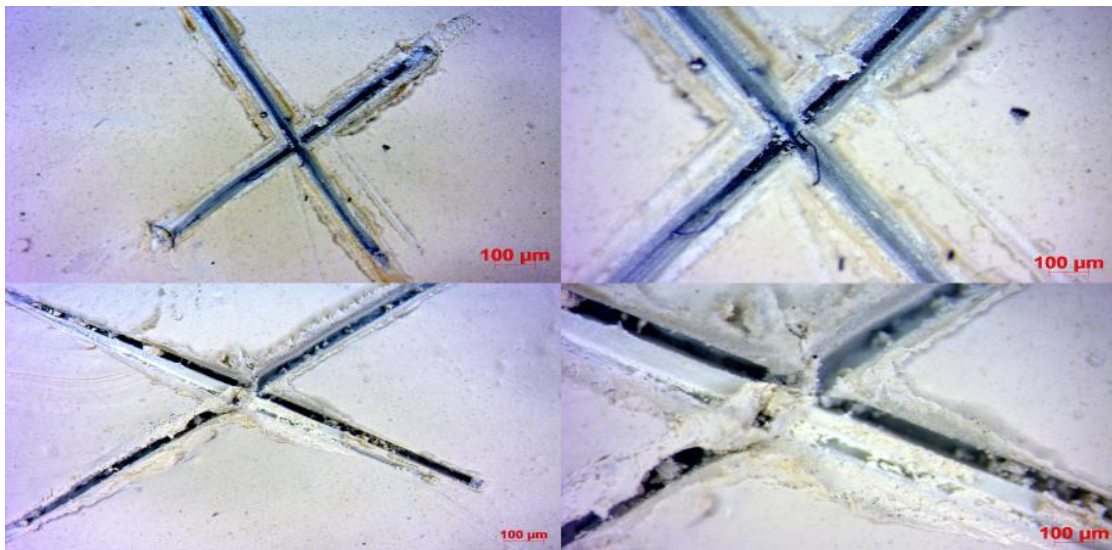
### 3.2.3 Prove di immersione

I provini verniciati vengono incisi con una X sulla faccia principale ed appesi ad un supporto. In seguito vengono immersi in un becher ed isolati dall'esterno attraverso parafilm.



**Figura 3.21** provino utilizzato nelle prove di immersione

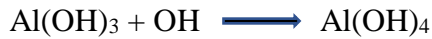
Per la prova sono state utilizzate due diverse soluzioni. Una prima soluzione acquosa 6 % w/w di NaCl ed una seconda soluzione con 6% w/w di FeCl<sub>3</sub> che accelerasse i tempi di prova. Ad intervalli di tempo regolari i campioni sono stati analizzati allo stereomicroscopio per valutare gli effetti della corrosione.



**Figura 3.22** provini prima della fase di immersione

### 3.2.3.1 Prove in soluzione NaCl

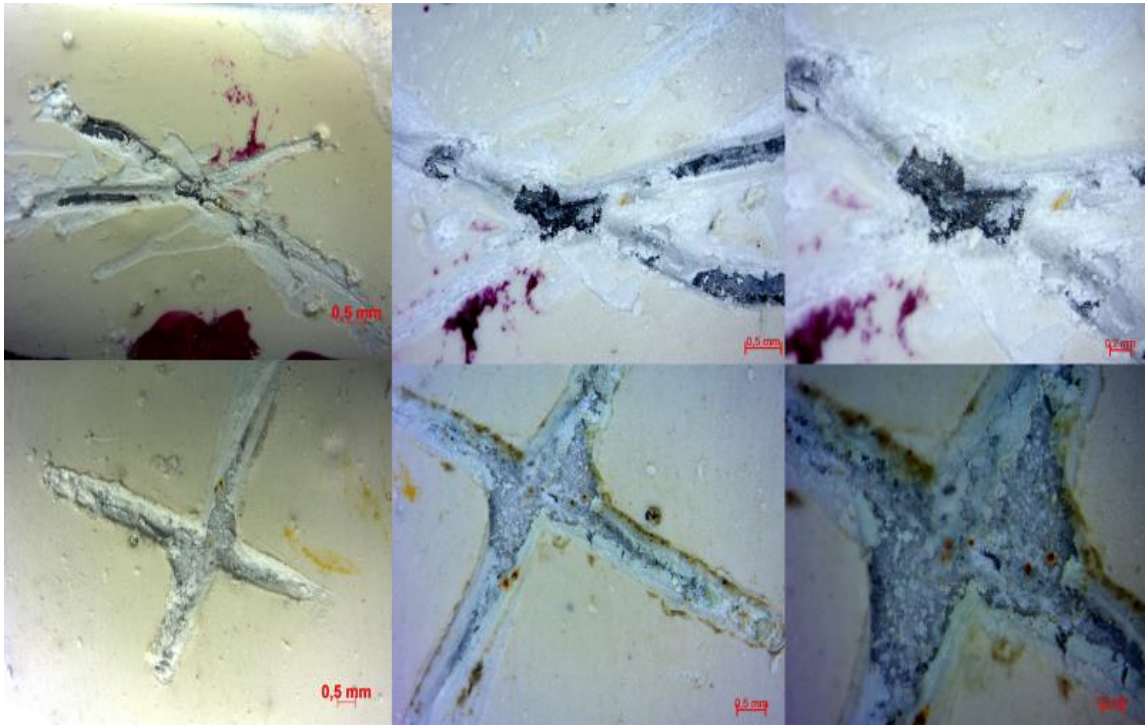
Il meccanismo generale di corrosione di Al in soluzione acquosa risulta la seguente [15]:



Nel caso in esame prevale la prima reazione non avviene per quanto riguarda il provino di Al perché l'incisione lascia scoperta direttamente la superficie.

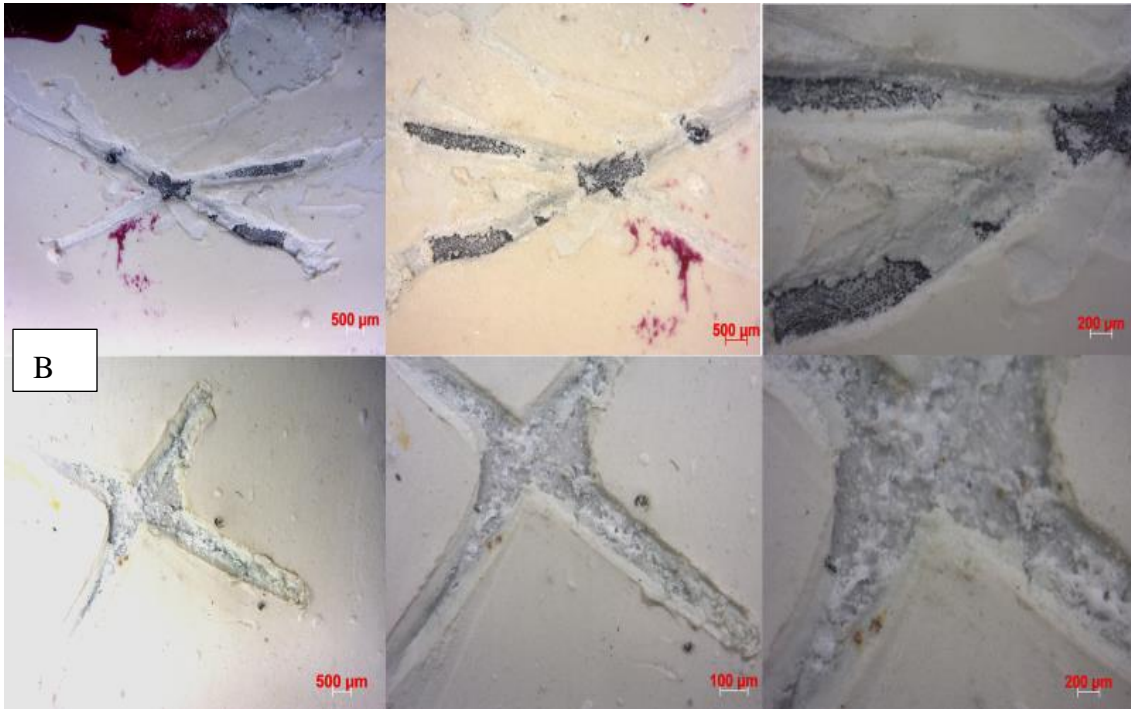
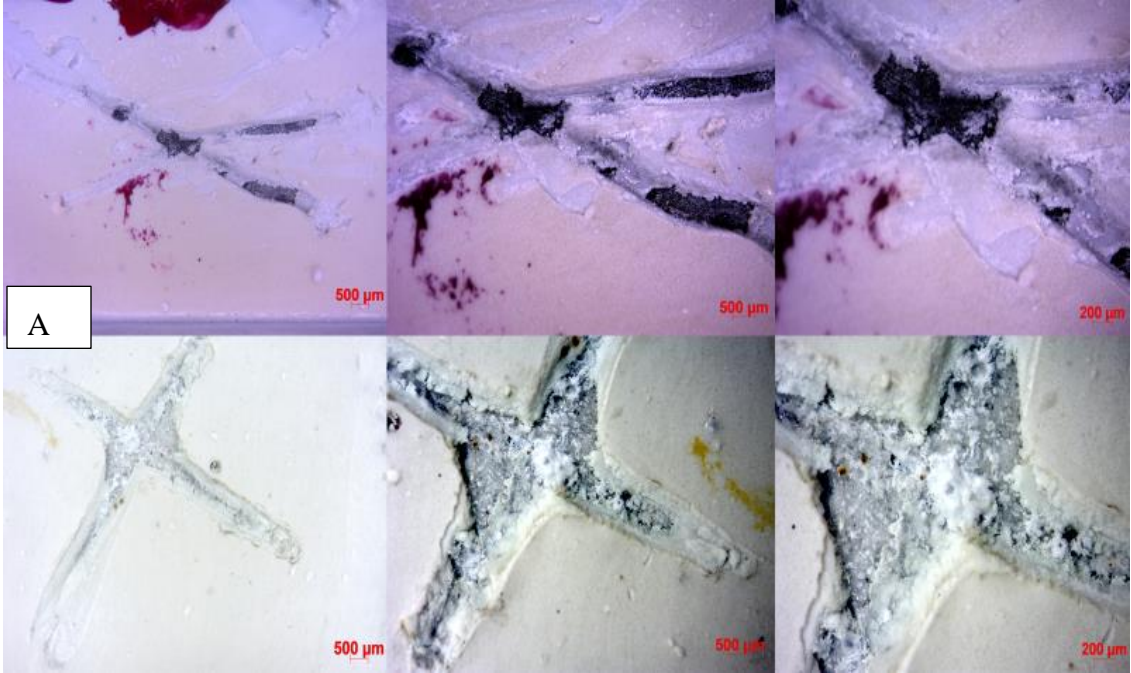
Il fenomeno corrosivo si sviluppa con la reazione di ossidazione dell'alluminio sull'incisione e riduzione dell'idrogeno nel resto della superficie protetta.

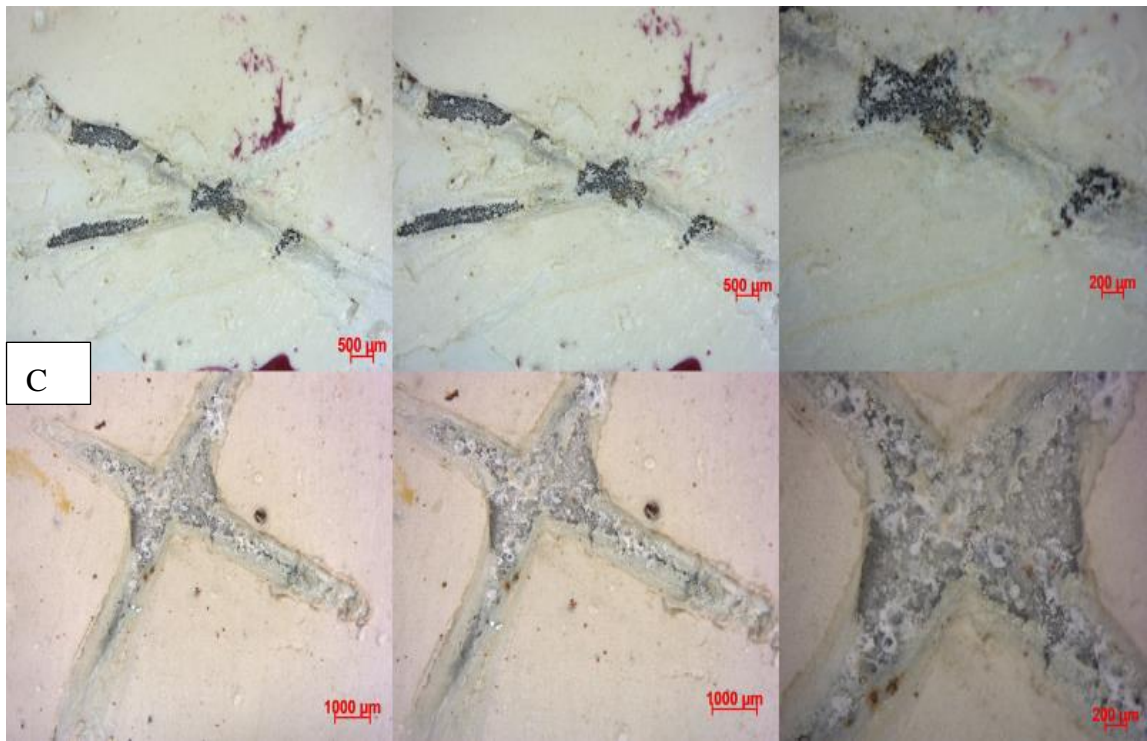
L'effetto della corrosione localizzata comincia a vedersi dal dodicesimo giorno con la presenza di pits. Lo ione cloro fa da catalizzatore alla reazione di corrosione. Nel provino pretrattato PEO non si osserva corrosione in questa fase



**Figura 3.23** campioni dopo 12 giorni di immersione, non trattati (sopra), trattati PEO (sotto)

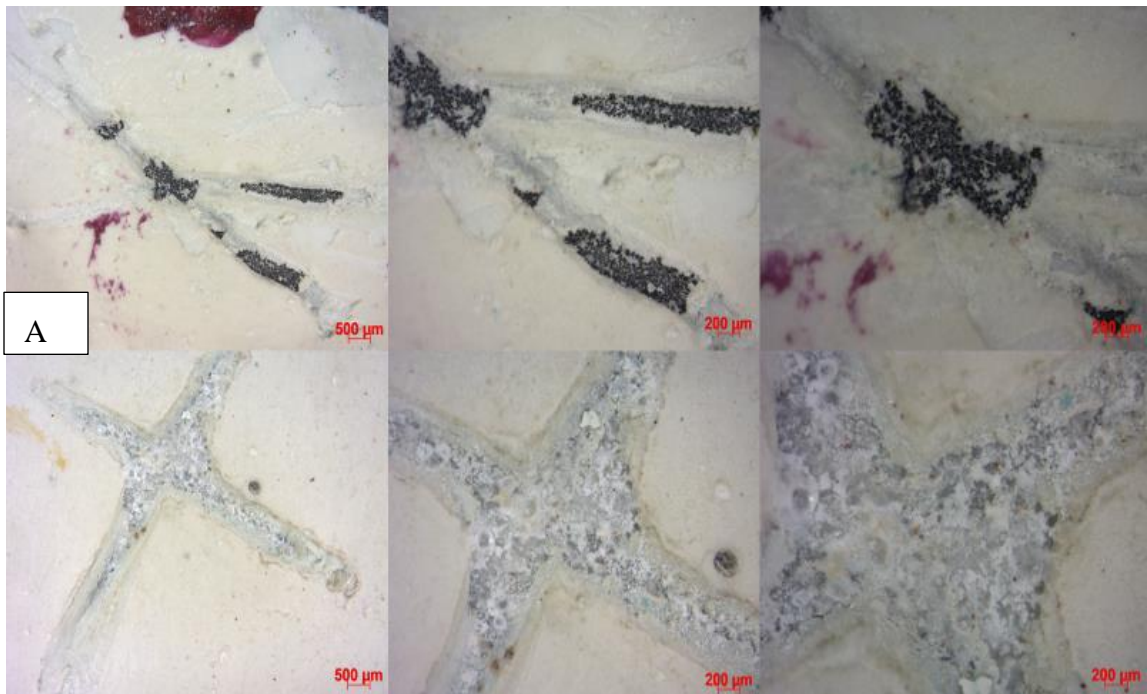
La corrosione procede in maniera costante con la formazione di cavità e con la perdita di vernice nei pressi dell'incisione nel provino non pretrattato. Nel campione PEO si nota solo la perdita di vernice alla base dell'incisione.



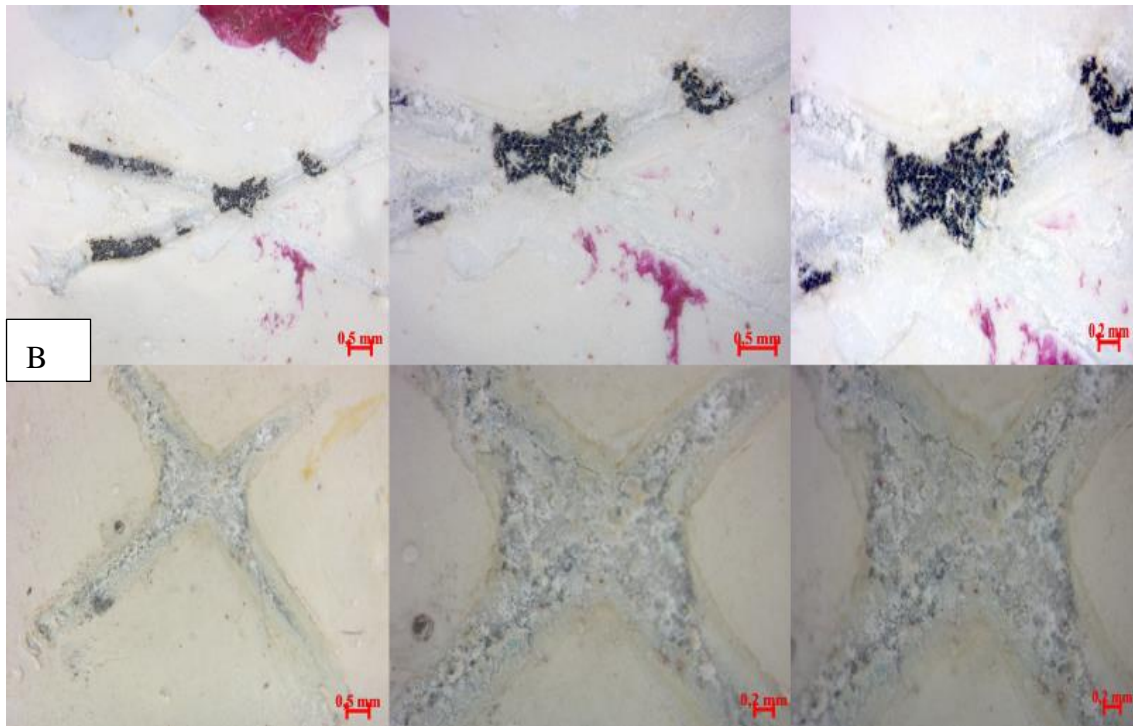


**Figura 3.24** campioni dopo A 30 giorni B 40 giorni C 50 giorni

Dopo 50 giorni la corrosione del provino non pretrattato continua ad aumentare e comincia a venir meno sempre più l'aggancio meccanico per la vernice.

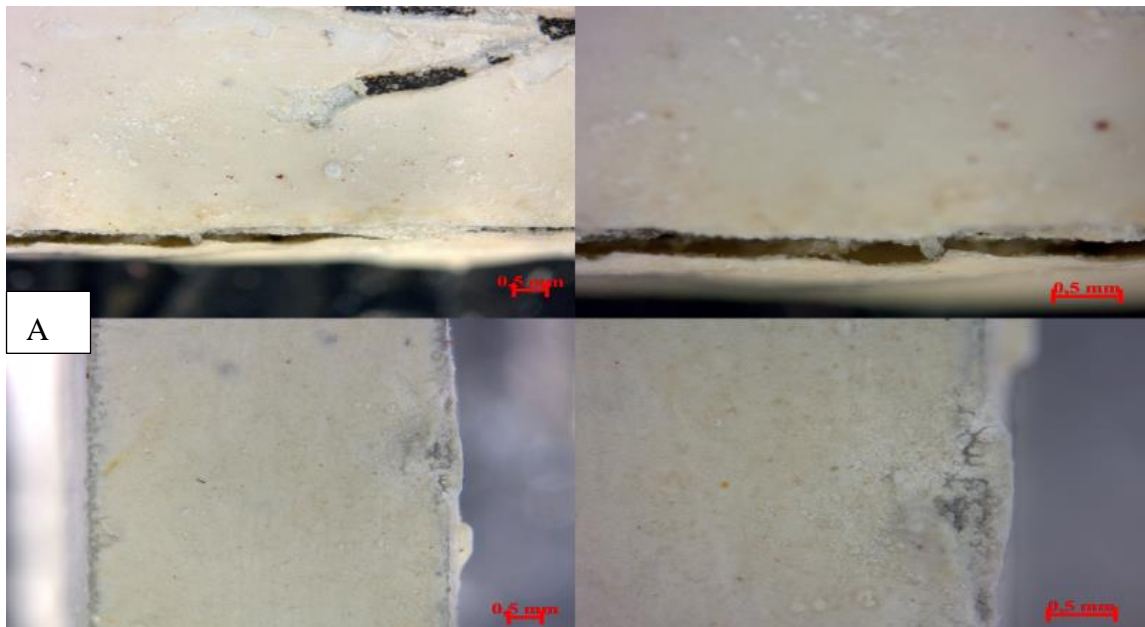


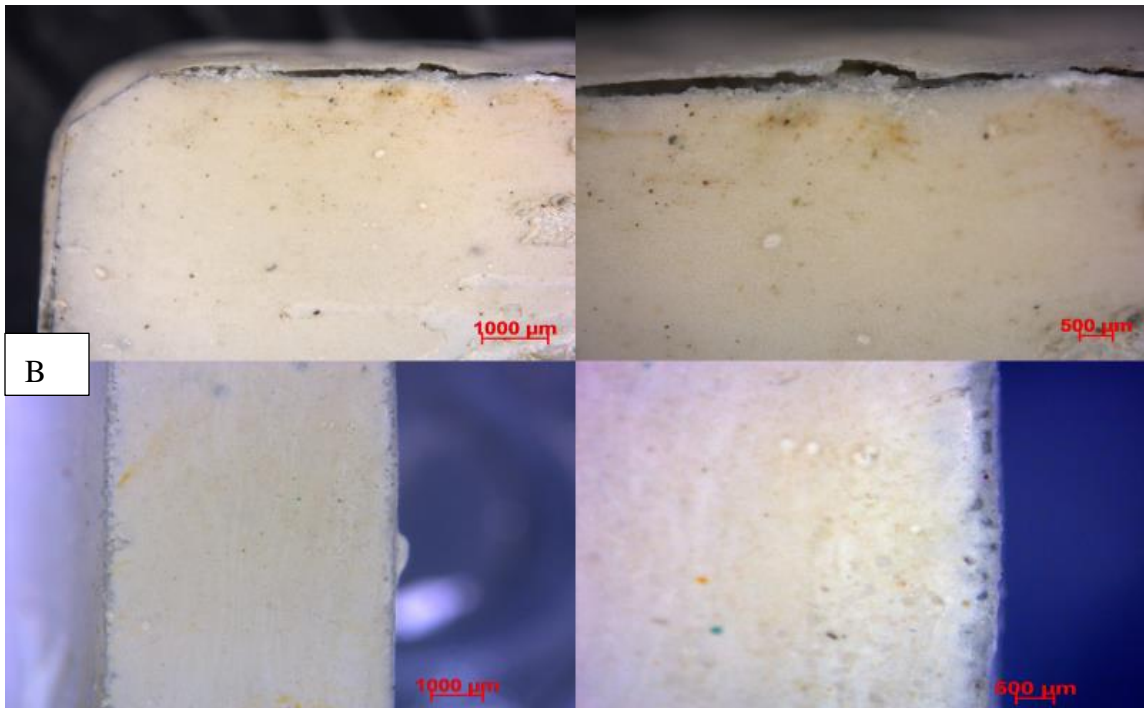




**Figura 3.25** corrosione dopo A 70 B 80 giorni

Successivamente ai 60 giorni comincia la vera e propria fase di delaminazione della vernice nel provino non trattato mentre nel provino con PEO l'adesione della vernice risulta buona, come si nota nelle seguenti figure.





**Figura 3.26** A prima fase delamizione a 60 giorni B delaminazione diffusa dopo 80 giorni

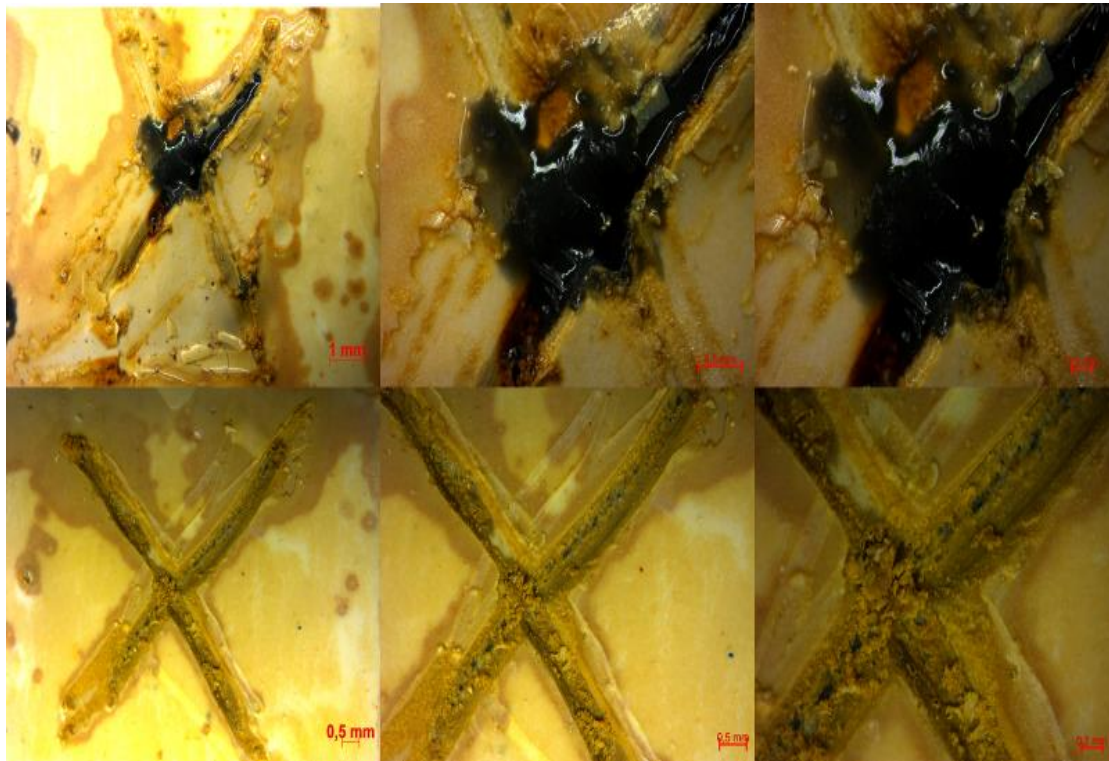
A fine trattamento la vernice non ha più adesione alla base nel provino non trattato ed aumenta l'area di corrosione. Il provino PEO non presenta delaminazione, si evidenziano solo zone vicino gli spigoli dove lo strato verniciato è stato danneggiato dalla soluzione, tuttavia l'aderenza rimane buona.

In definitiva in questa soluzione il provino PEO ha avuto una notevole resistenza rispetto al provino non trattato.

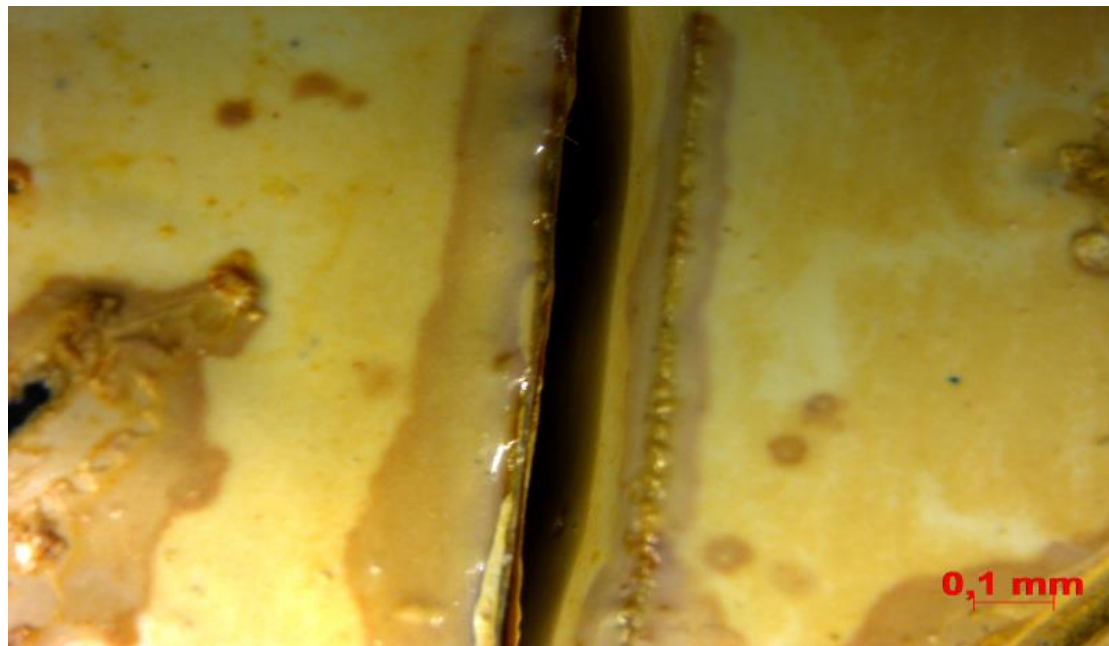
### 3.2.3.2 Prove in soluzione $\text{FeCl}_3$

In questa soluzione il  $\text{Fe}^{3+}$  tende ad idrolizzarsi per formare  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , quindi la soluzione raggiunge livelli di acidità per cui lo strato di ossido non risulta più protettivo. Anche in questo caso la corrosione risulta localizzata alle zone esposte. [16]

A 4 giorni si nota nel campione non trattato che una soluzione nera formata da prodotti di corrosione resta in prossimità dell'intaglio, la vernice comincia a non avere più adesione negli spigoli e comincia la fase di delaminazione. Nel provino PEO si nota solo una piccola perdita di vernice nei pressi dell'intaglio.

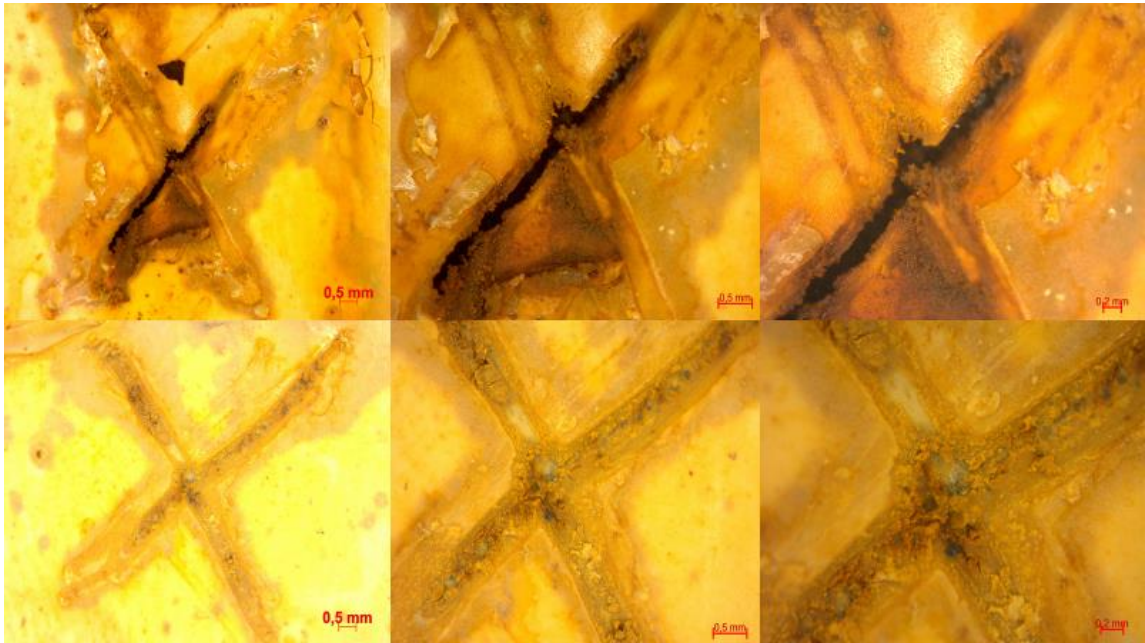


**Figura 3.27** corrosione dopo 4 giorni nei provini non trattati(sopra) e trattati PEO (sotto)

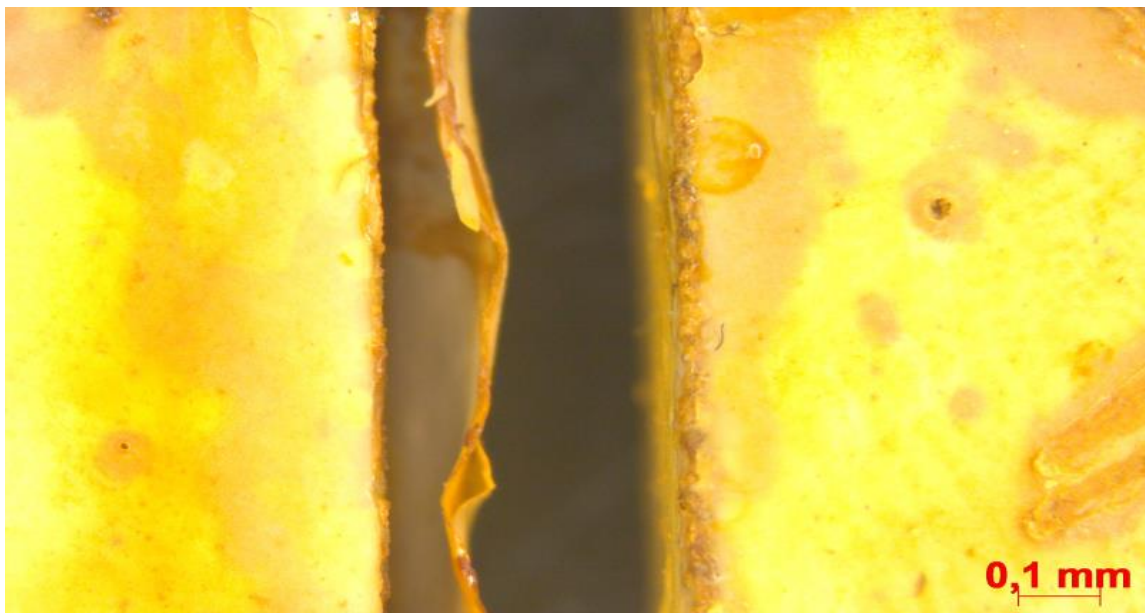


**Figura 3.28** spigoli dopo 4 giorni, a sinistra non trattato a destra PEO

La situazione peggiora notevolmente dopo 8 giorni nel provino non trattato dove l'intaglio è stato corrosivo in profondità, mentre nel provino trattato PEO la corrosione risulta molto più lenta e coinvolge solo lo strato di ossido più superficiale. La vernice nel campione non trattato non presenta più aderenza nella superficie laterale.

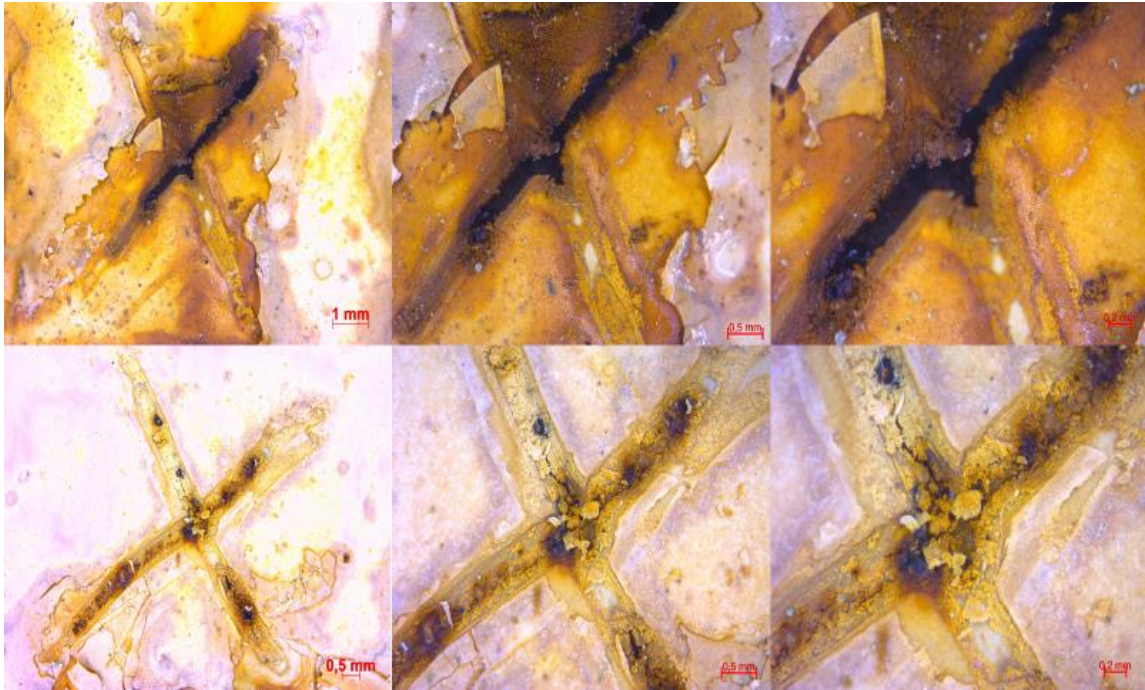


**Figura 3.29** situazione negli intagli dei campioni dopo 8 giorni



**Figura 3.30** confronto superfici laterali dei campioni, a sinistra non trattato a destra PEO

La situazione degenera definitivamente con la totale delaminazione della vernice nel provino di Al, mentre nel provino PEO ha inizio la fase di delaminazione. La corrosione partita dall'intaglio ha coinvolto quasi tutta la superficie dell'alluminio mentre nel campione PEO si notano zone scure dove lo strato di ossido è stato rimosso e lo strato metallico ha cominciato a corrodersi.

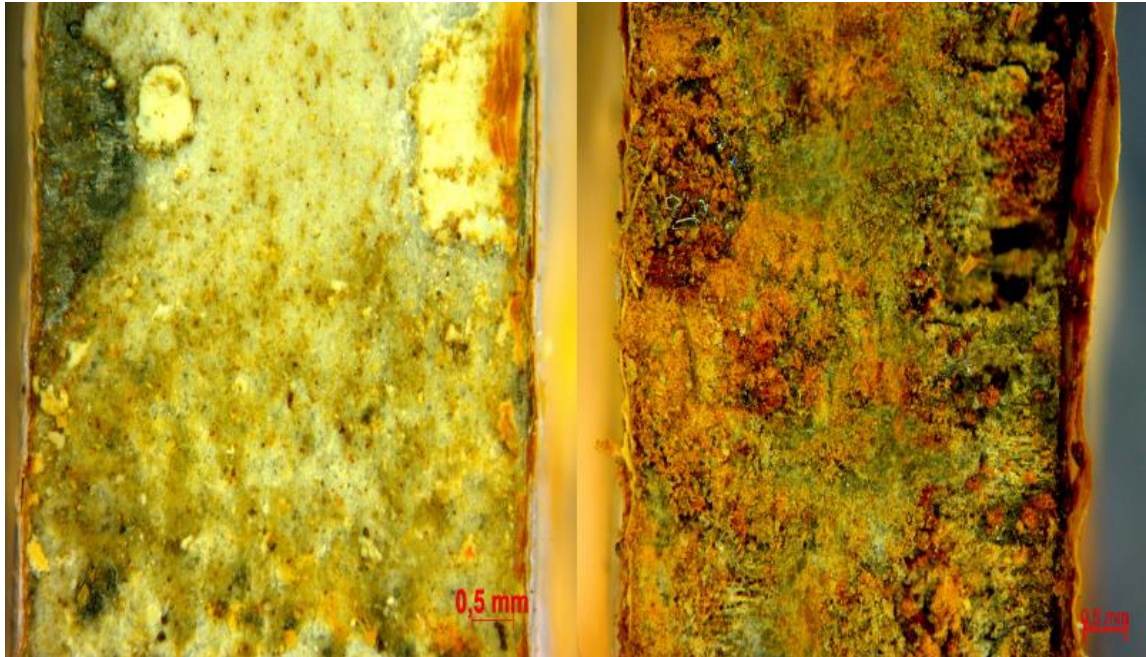


**Figura 3.31** situazione negli intagli dei campioni dopo 12 giorni



**Figura 3.32** confronto superfici laterali dei campioni, a sinistra PEO a destra non trattato

A questo punto si rimuove accuratamente la vernice rimasta nelle superfici laterali per analizzare effettivamente il grado di corrosione verificatosi. Si ottengono le immagini in figura 3.28



**Figura 3.33** confronto superfici laterali post immersione, sopra provino non trattato, sotto PEO

Si osserva subito che il provino di Al ha subito un'elevata corrosione su tutta l'area, soprattutto vicino gli spigoli dove i pits sono molto profondi. Il campione PEO presenta un bulk con la presenza dell'ossido protettivo, solo una piccola parte dell'area vicino gli spigoli è stata corrosa.

Si conclude che il PEO in questa soluzione molto aggressiva garantisce un ancoraggio alla vernice molto superiore e una resistenza globale tre volte superiore.

## 3.3 Magnesio solgel

### 3.3.1 Analisi microscopica

La superficie del PEO in figura risulta molto più porosa della precedente superficie studiata. La forma e la dimensione dei pori è molto variabile ma con dimensione in generale minore rispetto a quello dell'alluminio.

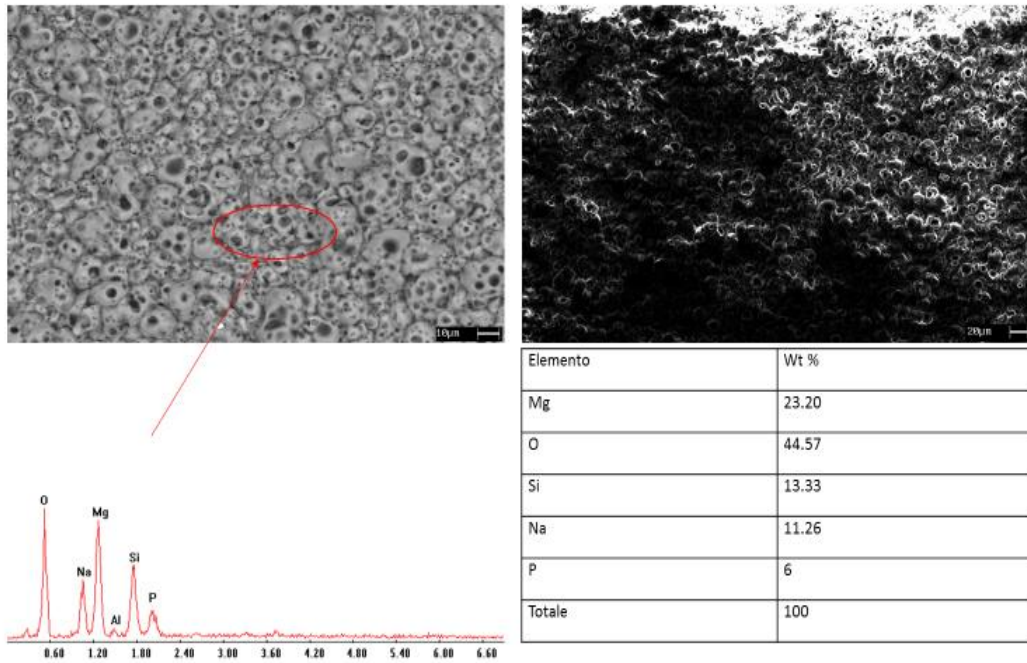


Figura 3.34 superficie PEO Mg

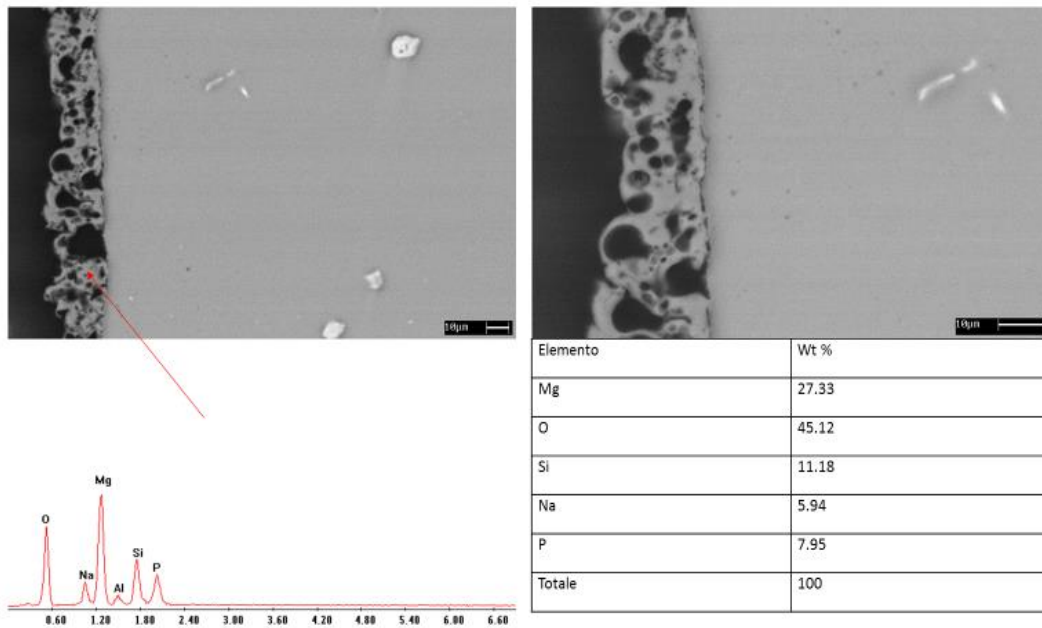
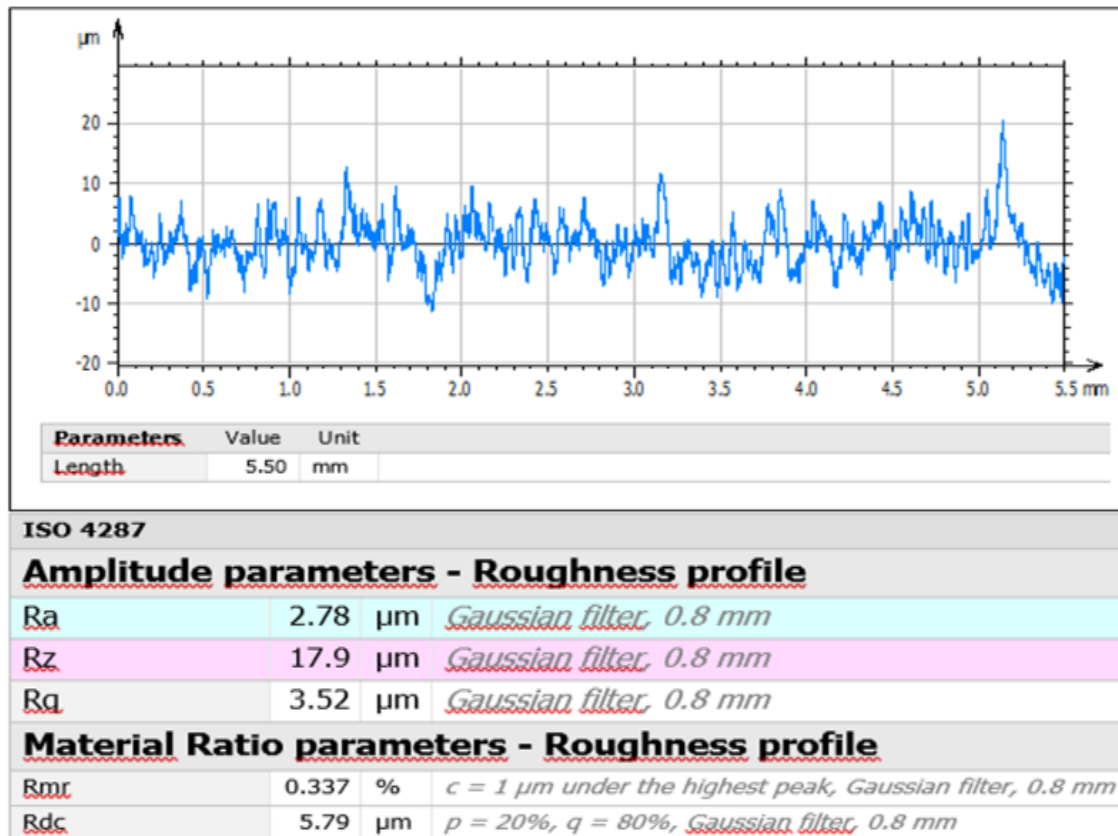


Figura 3.35 sezione PEO Mg

Le analisi EDX rivelano nel PEO la presenza non solo di Mg e O, costituenti dell'ossido di magnesio ma anche di P Na e Si che derivano dalla soluzione elettrolitica utilizzata. Da studi effettuati il PEO risulta formato principalmente da MgO, Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> e Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

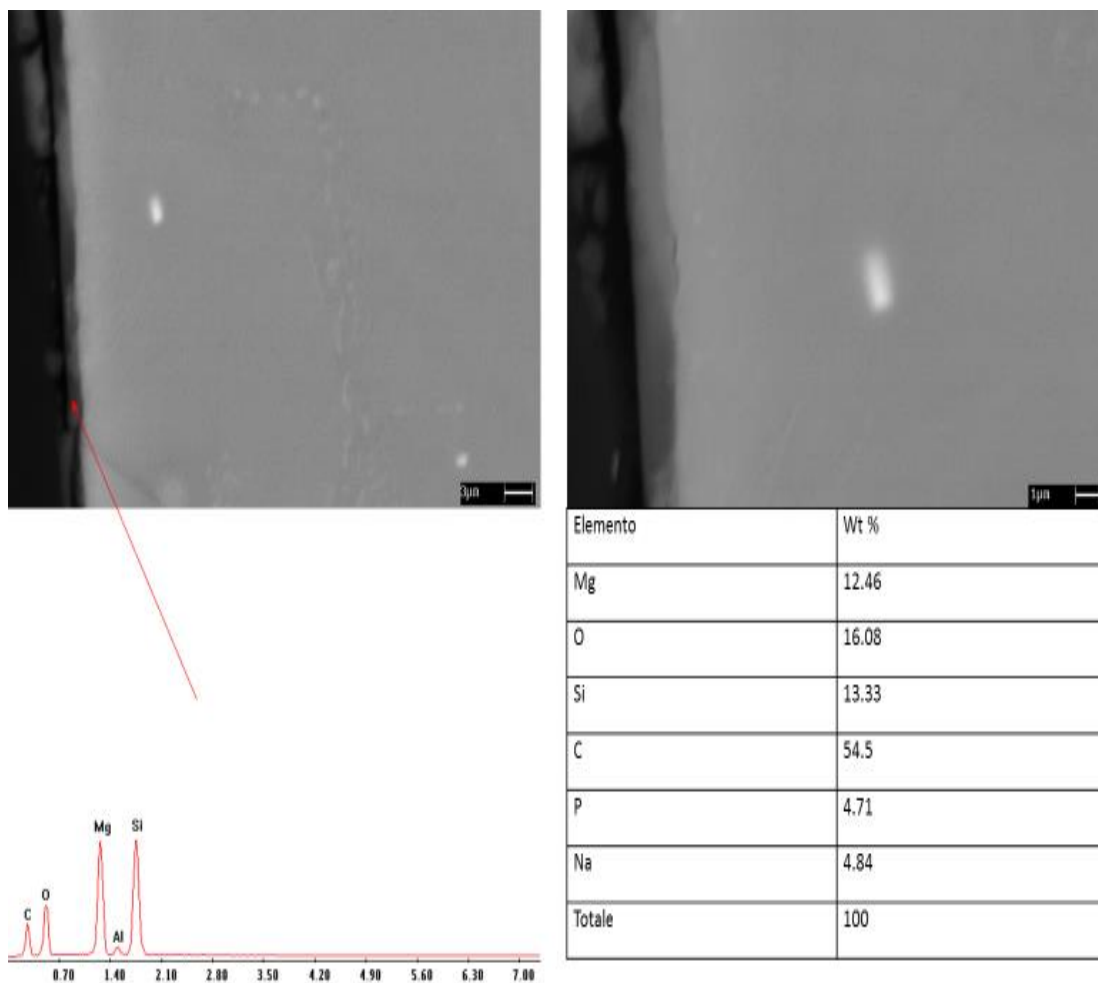
Per quanto riguarda la rugosità superficiale si ha modo di notare una rugosità superficiale in generale minore rispetto al PEO Al.



**Figura 3.36** profilo di rugosità PEO Mg

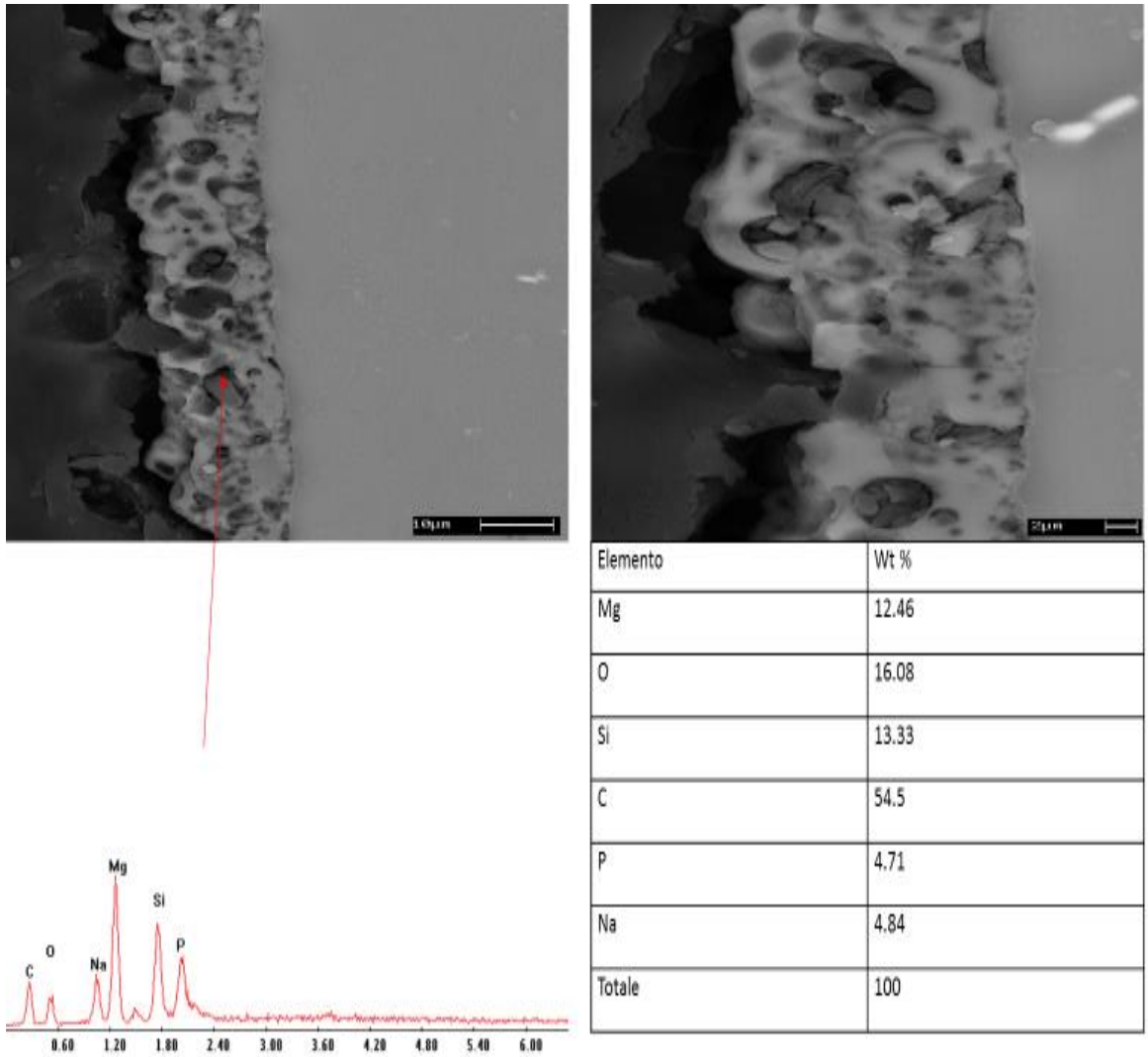
Nei campioni Mg solgel si evidenzia il rivestimento idrofobico regolare spesso pochi micron. L'analisi EDX mette in evidenza la composizione Si, O, C carbonio derivati dai precursori. Gli altri elementi sono contaminanti presenti nella soluzione





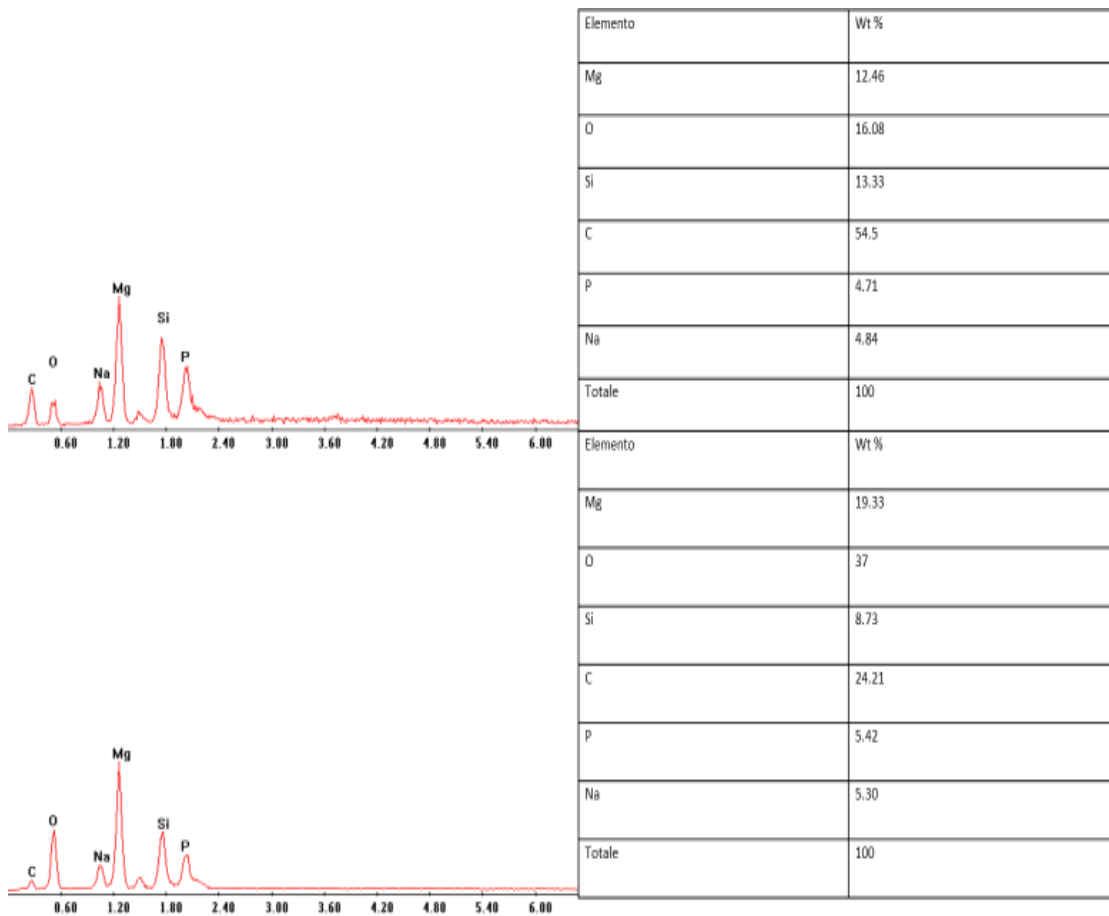
**Figura 3.37** sezione mg solgel

Nei campioni trattati PEO, il rivestimento solgel risulta molto sottile, tuttavia si evidenziano i pori pieni. Tutto ciò testimonia una buona aderenza al substrato come si vede nella seguente figura.



**Figura 3.38** sezione Mg PEO

Tuttavia il trattamento PEO è stato eseguito utilizzando una soluzione a base di silicati e fosfati. Il silicio in esame potrebbe essere quello proveniente dalla soluzione. Per questo è stata eseguita un'analisi EDX dentro e fuori del poro. L'analisi rivela una quantità di silicio e di carbonio maggiore dentro al poro, evidente segno della presenza del solgel.

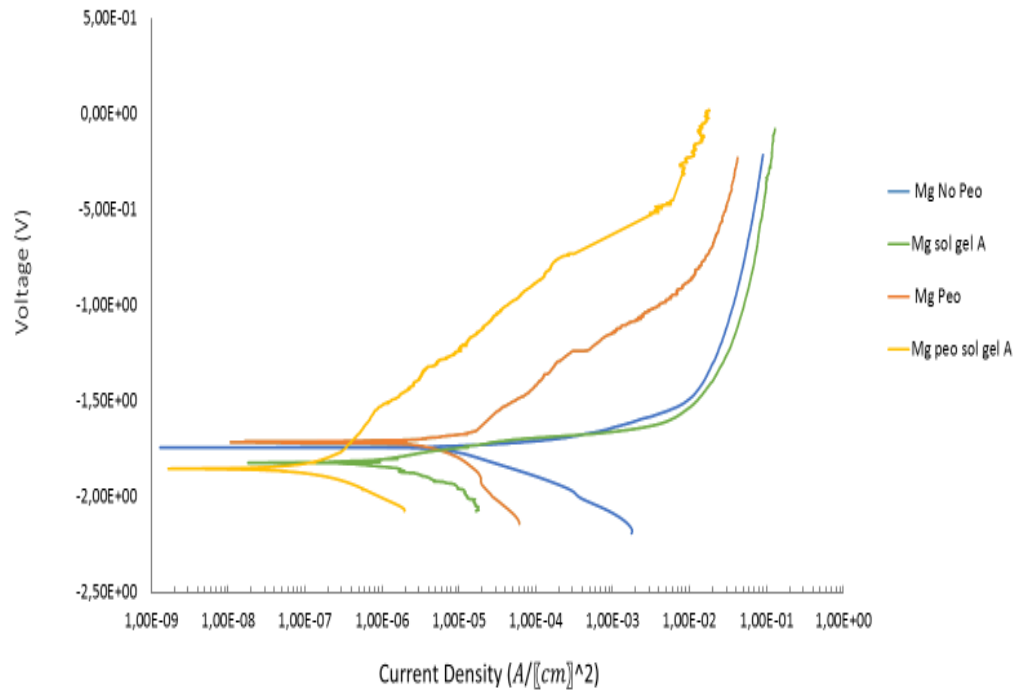


**Figura 3.39** confronto composizione dentro al poro (sopra), fuori del poro (sotto)

Si è osservato che mentre nel campione Al PEO solgel si è riusciti a sintetizzare un coating idrofobico di qualche micron, nel caso del magnesio il coating sul PEO è risultato molto sottile.

### 3.3.2 Curva di polarizzazione

Anche sui campioni di magnesio sono stati effettuati test di polarizzazione anodica per analizzare il comportamento a corrosione.



**Figura 3.40** curva polarizzazione anodica campioni Mg

Come si può vedere i potenziali di inversione delle diverse curve non presentano una variazione così netta, tuttavia le correnti di corrosione variano di diversi ordini di grandezza.

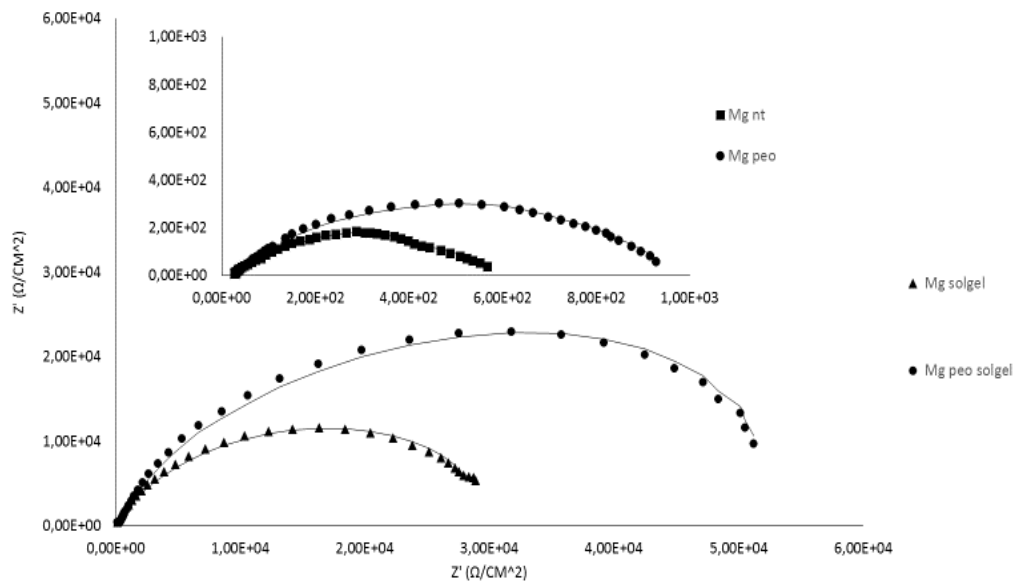
	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/ [cm] ^2)
Mg Nt	-1.74	4 10 <sup>-5</sup>
Mg Peo	-1.72	8 10 <sup>-5</sup>
Mg solgel A	-1.84	4 10 <sup>-6</sup>
Mg peo solgel A	-1.85	2 10 <sup>-7</sup>

Tabella 3.x valori di potenziale di inversione E<sub>corr</sub> e di corrente di corrosione I<sub>corr</sub>

Il campione pretrattato PEO con solgel risulta nettamente il migliore poiché ha una corrente di corrosione di un ordine di grandezza inferiore al campione Mg solgel. Tuttavia Mg solgel risulta migliore del campione con solo PEO, segno evidente che il solgel incide di più del PEO nella resistenza a corrosione in soluzione acquosa.

### 3.3.3 Spettroscopia d'impedenza

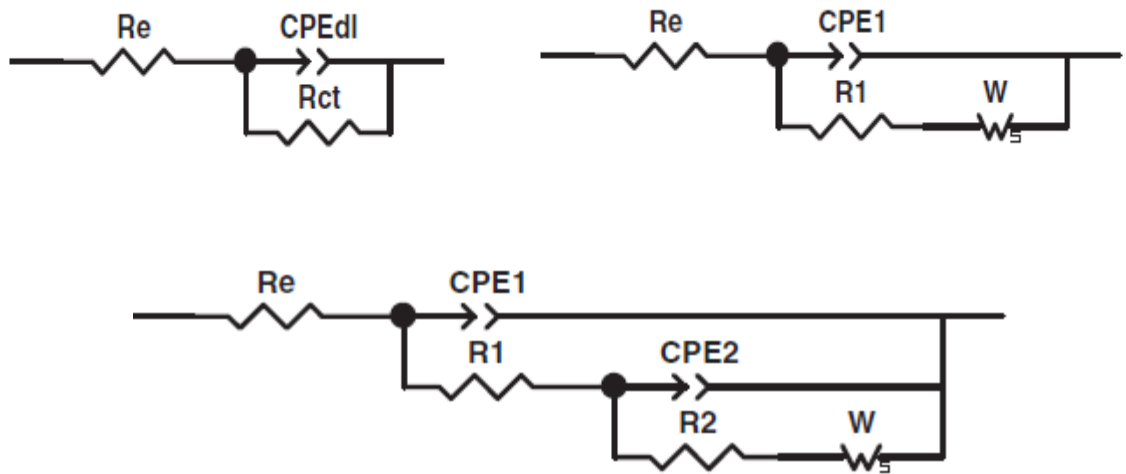
Analogamente al caso dell'alluminio vengono effettuate prove di impedenza elettrochimici per confrontare i diversi campioni



**Figura 3.41** diagramma Nyquist campioni Mg

La curva con solgel risultano due ordini di grandezza superiori alle relative senza solgel. Il campione migliore risulta Mg PEO solgel, il quale presenta la curva più elevata. L'impatto del solgel appare molto importante e la superficie trattata con PEO risulta essere adatta per una buona adesione e stabilità

Per l'interpolazione dei dati sono stati utilizzati i circuiti analoghi a quelli per alluminio



**Figura 3.42** circuiti utilizzati nella trattazione a sinistra per Mg, a destra per Mg solgel, in basso per Mg Peo solgel

	Mg Nt	Mg PEO	Mg solgel	Mg solgel PEO
Re ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	20.57	20	20	131
R1 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	533	200	30000	23844
R2 ( $\Omega/\text{cm}^2$ )		650.2		67000
W1-R ( $\Omega/\text{cm}^2$ )			2000	158290
W1-T (s)			20	17.63
W1-p			0.9	0.99
Q1	$7.89 \cdot 10^{-5}$	$9.95 \cdot 10^{-7}$	$9.95 \cdot 10^{-7}$	$8.27 \cdot 10^{-7}$
N1	0.66	0.85	0.85	0.768
Q2		$1.37 \cdot 10^{-6}$		$4.9 \cdot 10^{-5}$
N2		0.9		0.5

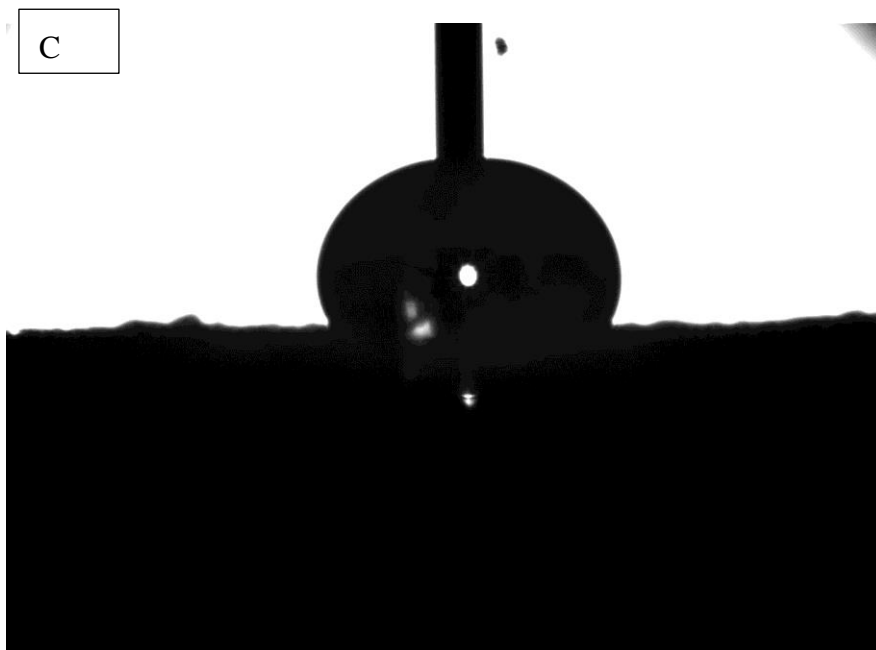
**Tabella 3.3** dati fitting Mg

I dati di fitting mettono in evidenza i valori di resistenza globale dei circuiti equiparabili alle celle elettrolitiche costruite. Il campione PEO solgel presenta la resistenza globale più elevata quindi le migliori caratteristiche a corrosione.[17]

### 3.3.4 Bagnabilità

La misura dell'angolo di bagnabilità viene eseguita per verificare la proprietà di idrofobicità del rivestimento sintetizzato.





**Figura 3.43** angolo di bagnabilità A)Mg,B)Mg solgel,C)Mg PEO solgel

Campione	$\theta$ destro	$\theta$ sinistro
Mg Nt	46	45
Mg solgel	90	82
Mg PEO solgel	103	99

Il campione Mg presenta una buona bagnabilità mentre gli altri due campioni presentano caratteristiche di idrofobicità. La differenza fra i campioni trattati è da ricondursi alla diversa rugosità superficiale. La rugosità superficiale del PEO porta ad avere uno strato solgel più aderente. I campioni PEO con solgel risultano più adatti per l'obiettivo della nostra trattazione, analogamente a quanto visto con l'alluminio.



---

## *4 CONCLUSIONI*

---

La seguente tesi ha dimostrato le migliori prestazioni del PEO nei confronti del materiale base non trattato.

Nei provini trattati con solgel, il pretrattamento PEO ha portato ad avere un coating finale più regolare ed aderente alla superficie. Le prove di corrosione hanno evidenziato correnti di corrosione di uno o più ordini di grandezza minori rispetto agli altri campioni, mentre i diagrammi di Nyquist hanno confermato una migliore stabilità dei provini con solgel depositato sul PEO. Inoltre la presenza del PEO ha portato a migliorare anche le caratteristiche di idrofobicità del coating. Ulteriori accorgimenti sulla sinergia PEO solgel possono portare a risultati sempre più interessanti ed applicabili industrialmente.

Nella trattazione con vernici il PEO ha evidenziato una elevata resistenza a corrosione sia in soluzioni poco aggressive sia in soluzioni molto aggressive, inoltre la porosità ha permette un'ottima aderenza delle vernici.

I campioni di Mg trattati hanno evidenziato un rivestimento più sottile rispetto a quelli di Al, tuttavia il miglioramento delle proprietà è risultato notevole.

La versatilità dimostrata mette in risalto le potenzialità del PEO come substrato per ulteriori categorie di rivestimenti, perché le sue caratteristiche permettono di innalzare non solo le caratteristiche meccaniche ma anche quelle tribologiche e resistenza a corrosione.

# BIBLIOGRAFIA

## Articoli e libri

[1] Effect of process parameters of plasma electrolytic oxidation on microstructure and corrosion properties of magnesium alloys, 2014. L.Pezzato, K.Brunelli, S.Gross, M.Magrini, M. Dabalà,

[2] Plasma electrolysis for surface engineering, 1999. A.L Yerokhin, X.Nie, A. Leyland, A.Matthews, S.J.Dowey,

[3] Hanshan Dong, Surface engineering of light alloys, aluminium, magnesium, and titanium alloys, chapter 1,2,4,6, 2010.

[4] Jensen, K. F., W. Kern (1991) in *Thin Film Processes II*. Eds. J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York (U.S.A.).

[5] Brinker, C. J., G.W. Sherrer (1990) in *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego (CA).

[6] Assessment of duplex coating combining plasma electrolytic oxidation and polymerlayer on AZ31 magnesium alloy R. Arrabal , J.M. Mota , A. Criado , A. Pardo , M. Mohedano , E. Matykina 2012

[7] Plasma anodized ZE41 magnesium alloy sealed with hybrid epoxy-silane coating D.K. Ivanou a, M. Sarykevich , A.D. Lisenkov , M.L. Zheludkevich , H.B. Xue , S.V. Lamaka , M.G.S. Ferreira 2013

[8] Composite coatings on a Mg–Li alloy prepared by combined plasma electrolytic oxidation and sol–gel techniques Zhijun Li, Xiaoyan Jing, Yi Yuan , Milin Zhang 2012

[9] Biocompatibility of titanium implants modified by microarc oxidation and hydroxyapatite coating Long-Hao Li, Hae-Won Kim, Su-Hee Lee, Young-Min Kong, Hyoun-Ee Kim 2004 School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[10] Fabrication and characterization of bioactive composite coatings on Mg–Zn–Ca alloy by MAO/sol–gel J. H. Gao • X. Y. Shi • B. Yang • S. S. Hou • E. C. Meng • F. X. Guan • S. K. Guan 2011

[11] Contact angle measurement on dental Implant biomaterials Trakol Mekayarajjananonth , Sheldon, 1999

[12] Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys E. Matykina , R. Arrabal , M. Mohemedano , B. Mingo , J. Gonzales , A. Pardo , M. C. Merino Spain germany 2016

[13] Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys S.V.Gnedenkov a , S.L.Sinebryukhov a,V.S.,Ergokin a , A.M. Emelyanenko b , L.B. Boinovich 2014

[14] Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.S. Egorkin □, I.E. Vyaliy 2016

[15] Hydrogen generation by aluminum corrosion in seawater promoted by suspensions of aluminum hydroxide Lluís Soler, Ange´lica Mari´a Candela, Jorge Macana´s, Maria Mun˜oz\*, Juan Casado Spagna 2009

[16] Corrosion behavior of pure aluminum in FeCl<sub>3</sub> solution QU Jun-e, GUO Xing-peng, WANG Hai-ren, HUANG Jin-yi China 2006

[17] Multifunctional polymer-containing coatings on magnesium alloys Dmitry V. Mashlyar ,Kostantine V.Nadaria , and Sergey V Gnedenkov 2017

### **Link siti web consultati**

[18] Trattamenti di conversioni PEO Martini

<http://www.chim.unipr.it/lab-vetro/solgel/2%20-%20Sol-gel.pdf>

[http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/08Cap\\_libro.pdf](http://www.polismanettoni.altervista.org/alterpages/files/08Cap_libro.pdf)

<http://www.chimica.unipd.it/armando.gennaro/privata/documentazione/insegnamenti/Elettrochimica%20dei%20materiali/capitolo%205>.

<http://www.buildup.it/Portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnici&section=Corrosione&objCode=25265&template=>

[http://didattica.uniroma2.it/assets/uploads/corsi/141820/lezione\\_13.pdf](http://didattica.uniroma2.it/assets/uploads/corsi/141820/lezione_13.pdf)

## **RINGRAZIAMENTI**

Si ringrazia prima di tutto il Prof Manuele Dabalà per la sua disponibilità e la sua esperienza in materia ed il correlatore del progetto Ing. Luca Pezzato che con grande competenza mi ha assistito e dispensato consigli durante questi mesi.

Si ringraziano l'Ing. Lago Mattia per la sua maestria nell'insegnare ad utilizzare le apparecchiature presenti nei laboratori e l'Ing. Alessio Settimi per il prezioso aiuto informatico. Inoltre ringrazio gli ingegneri Pietro Cerchier e Claudio Gennari per l'aiuto generale.

L'ambiente di lavoro creato da queste persone ha contribuito sicuramente a rendere questa esperienza molto piacevole ed istruttiva.

Si ringraziano infine tutti i tesisti con cui ho passato piacevolmente questo periodo.

