



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
"TOR VERGATA"**

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali

XX ciclo

Rivestimenti ceramici anticorrosivi

Marco Rapone

Docente Guida/Tutor: Prof. G. Gusmano

Coordinatore: Prof. G. Montesperelli

Abstract	4
1 Introduzione	5
2 Spettroscopia d'impedenza EIS e LEIS	10
2.1. <i>Generalità e principio di misura</i>	10
3 Rumore Elettrochimico ENA	17
3.1. <i>Generalità e principio di misura</i>	17
4 Sperimentazione	22
4.1. <i>Primer di zirconia</i>	22
4.1.1. Preparazione dei materiali	22
4.1.2. Analisi morfologica attraverso AFM	23
4.1.3. Analisi XPS	23
4.1.4. Analisi ENA	24
4.2. <i>Rivestimenti di Al₂O₃</i>	25
4.2.1. Materiale	25
4.2.2. Letto fluido	25
4.2.3. Procedura Sperimentale	26
4.2.4. Analisi morfologica	27
4.2.5. Analisi EIS/LEIS	28
4.2.6. Analisi ENA	29
4.2.7. Microdurezza	29
4.2.8. Scratch test	30
5 Risultati e discussione	31
5.1. <i>Primer di zirconia</i>	31
5.1.1. Analisi AFM	31
5.1.2. Analisi XPS	34
5.1.3. Analisi ENA	38

5.2.	<i>Rivestimenti Al₂O₃</i>	48
5.2.1.	Analisi morfologica	48
5.2.2.	Prove di corrosione	55
5.2.2.1.	Analisi del potenziale di libera corrosione	55
5.2.2.2.	Analisi degli spettri d'impedenza (3% NaCl)	58
5.2.2.3.	Analisi LEIS	76
5.2.2.4.	Analisi ENA	79
5.2.3.	Prove di durezza	86
5.2.4.	Scratch test	87
6	Conclusioni	89
	Riferimenti	91

Abstract

L'ingegneria delle superfici si prefigge lo scopo di modificare le caratteristiche superficiali di un materiale per migliorarne le proprietà tribologiche. I metodi impiegati per modificare le caratteristiche superficiali si basano in genere sulla deposizione, o la formazione, di un sottile strato metallico o di un composto organico o inorganico sulla superficie del materiale. La scelta del tipo di rivestimento dipende dall'ambiente in cui opererà, nonché dalle condizioni generali a cui è sottoposto il materiale, quali sollecitazioni meccaniche e termiche. L'impiego di rivestimenti ceramici è da anni una delle metodologie maggiormente utilizzate per migliorare le caratteristiche di resistenza alla corrosione ed all'usura dei materiali metallici. Le tecniche di deposizione più diffuse sono sicuramente: PVD, CVD, Sol-gel e Plasma spray.

Nel presente lavoro verranno riportati i risultati ottenuti da due ricerche distinte inerenti la caratterizzazione di rivestimenti ceramici depositati su leghe d'alluminio mediante due differenti tecnologie: primer di zirconia depositati attraverso tecnologia sol-gel e rivestimenti di allumina depositati attraverso letto fluido.

Negli ultimi anni, l'Unione Europea ha diramato alcune direttive che introducono delle restrizioni nell'uso del cromo nei veicoli e nelle apparecchiature elettroniche.

L'impossibilità di usare il cromo nei rivestimenti di protezione ha spinto i ricercatori a studiare nuovi trattamenti più rispettosi dell'ambiente. Una soluzione che sembra dare risultati interessanti è l'uso di sistemi costituiti da primer inorganici a base di silice, zirconia o titania, a loro volta rivestiti da un film polimerico di diverso tipo.

Verranno quindi presentati i risultati relativi alla caratterizzazione morfologica ed elettrochimica di primer di zirconia depositati su lamine di alluminio 1050 e 6060 mediante la tecnica del sol-gel partendo sia da precursori organici che inorganici, utilizzando differenti temperature di trattamento termico. Al fine di verificare l'effettiva validità di tali rivestimenti i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti su campioni di primer a base di cromati e fluotitanati preparati mediante processi industriali.

Tra i numerosi metodi per la deposizione di rivestimenti ceramici, la tecnica a letto fluido risulta del tutto inedita ed offre numerosi vantaggi come la possibilità di operare a freddo e di poter depositare virtualmente qualunque tipo di materiale purché disponibile in polvere su substrati anche a geometria complessa.

Verranno quindi presentati i risultati inerenti le caratterizzazioni morfologica, tribologica ed elettrochimica effettuate su lamierini di lega di alluminio 6082 T6 rivestiti con allumina, mediante deposizione in letto fluido. Allo scopo di comprendere l'influenza dei parametri di deposizione ed in particolare del tempo di deposizione sulle caratteristiche meccaniche ed elettrochimiche sono stati analizzati campioni caratterizzati da diversi tempi di trattamento in letto fluido.

Il potere protettivo di un rivestimento è strettamente correlato ai pretrattamenti superficiali effettuati sul substrato. Questi dovrebbero garantire sia una maggiore resistenza alla corrosione che una migliore adesione di un eventuale coating depositato successivamente. Il processo di cromatazione, a causa dei molteplici fattori di rischio ad esso associati, è stato recentemente limitato a livello comunitario attraverso l'emanazione di specifiche direttive [1, 2]. La cromatazione, infatti, a causa degli acclarati effetti tossici e cancerogeni del cromo esavalente sull'uomo, necessita di un accurato controllo dei parametri di processo, dell'ambiente di lavoro e degli scarti. Tutto questo ha spinto la ricerca verso la definizione di un processo di deposizione facilmente industrializzabile ed in grado di garantire: caratteristiche di resistenza alla corrosione confrontabili con quelle dei rivestimenti cromatati, buona adesione dei successivi coatings, bassa tossicità, impatto ambientale ridotto ed un costo accettabile. La tecnica di deposizione sol-gel in tal senso soddisfa molte di tali caratteristiche sebbene le maggiori limitazioni, ad oggi, riguardino gli spessori massimi ottenibili e le difficoltà riscontrate nelle deposizioni su elementi con geometrie complesse [9, 11]. Lavori compiuti in tale direzione, hanno infatti indicato che il pretrattamento di zirconatura ottenuto via sol-gel ha un buon potere anticorrosivo unito ad un basso impatto ambientale [3, 5, 7, 14]. Ancora critica risulta però la presenza di difetti nel rivestimento protettivo che, in considerazione anche del ridotto spessore, porta allo sviluppo di fenomeni corrosivi localizzati [3, 4, 6]. In particolar modo i trattamenti termici operati dopo il processo di deposizione, possono indurre fenomeni di cracking del rivestimento [8]. Tali trattamenti vengono eseguiti usualmente a 600 °C sebbene risultati incoraggianti in termini di resistenza alla corrosione sono stati ottenuti operando a temperature minori (400 °C) [12, 13]. In questo lavoro vengono presentati i risultati ottenuti attraverso prove di corrosione e analisi AFM ed XPS effettuate su

lamierini di lega d'alluminio 1050 e 6060 rivestiti con film di zirconia depositati via sol-gel e trattati termicamente a basse temperature.

Tra i rivestimenti ceramici anticorrosivi, oltre alla zirconia, la ricerca negli ultimi anni è stata fortemente indirizzata verso lo studio dei rivestimenti d'allumina. Tale rivestimento viene frequentemente utilizzato in ambito meccanico, microelettronico ed ottico per la sua inerzia chimica e per le sue ottime doti di stabilità termica, nonché ottime caratteristiche di resistenza alla corrosione ed all'usura [15]. Al momento sono molte le tecniche di deposizione utilizzate per ottenere rivestimenti d'allumina [16-19]. Molti sono gli studi inerenti i rivestimenti d'allumina ottenuti attraverso deposizione sol-gel [20-22]. Questa tecnica, infatti permette di operare a basse temperature, risulta economicamente sostenibile e semplice da mettere a punto. Le maggiori limitazioni, come accennato precedentemente per i rivestimenti di zirconia, risiedono nei ridotti spessori realizzabili e nei trattamenti termici post-deposizione. Diversi studi sono stati pubblicati durante gli ultimi anni riguardo i rivestimenti d'allumina ottenuti attraverso deposizioni CVD o PVD, sebbene siano note le limitazioni relative a queste tecnologie, innanzitutto economiche e secondariamente legate alle elevate temperature necessarie alle deposizioni (1000 °C) [23-27]. L'evoluzione dei processi CVD negli ultimi anni per la produzione di rivestimenti con caratteristiche superiori rispetto ai rivestimenti standard, ha riguardato sia modifiche importanti nelle tecnologie di processo (soprattutto per abbassare drasticamente le temperature di deposizione), sia la possibilità di depositare strati con caratteristiche fisiche e meccaniche sempre migliori.

Fra i processi CVD innovativi sviluppati negli ultimi anni, uno dei più importanti è sicuramente il processo "Plasma Assisted CVD" in cui, con l'utilizzo di un plasma (gas ionizzato), si riescono ad abbassare le temperature di deposizione dei nitruri, carburi e ossidi in un campo fra i 650 e i 800 °C [28].

Tra le tecniche di deposizione, ormai note ed anche industrialmente consolidate, quella che prevede l'utilizzo del letto fluido risulta sicuramente inedita. Sebbene i riferimenti in letteratura riguardo tale tecnologia siano scarsissimi, questa tecnologia sembrerebbe

garantire oltre ad un aumento delle caratteristiche tribologiche, un aumento della densità superficiale delle dislocazioni, nonché l'introduzione di uno stato tensionale residuo in grado di aumentare le caratteristiche di resistenza a fatica del materiale [29-31]. La resistenza alla corrosione di rivestimenti depositati tramite letto fluidizzato è del tutto assente dalla letteratura scientifica. La seconda parte di questo lavoro cerca quindi di colmare tale lacuna, presentando i risultati ottenuti da prove di corrosione eseguite su lamierini d'alluminio 6082 rivestiti con allumina mediante tecnologia a letto fluido.

Il processo di deposizione in letto fluido avviene a seguito degli impatti e delle successive frammentazioni delle particelle d'allumina sul substrato. La natura fragile delle particelle d'allumina e quella duttile del substrato di alluminio, favoriscono il l'adesione di corpuscoli e detriti di Al_2O_3 sulla superficie del target, con la conseguente crescita del film.

Il meccanismo di deposizione è ben riassunto in Figura 1 dove si evidenziano i due possibili tipi di impatto: per "sliding" caratteristico delle deposizioni che prevedono elevate velocità delle particelle e per "rolling" caratteristico delle deposizioni effettuate a basse velocità. Entrambi i meccanismi sono accreditati sia della crescita del film che del distacco delle particelle precedentemente conficcate.

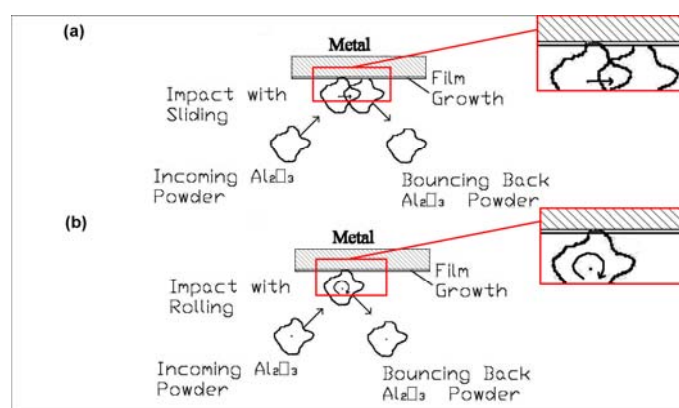


Figura 1. Meccanismi di deposizione: per sliding (a), per rolling (b).

Inizialmente il processo di deposizione è piuttosto veloce, come mostrato dal profilo di crescita in massa riportato in Figura 2 [31], ovvero i meccanismi di deposizione risultano preponderanti rispetto quelli di distacco. Dalle analisi EDS eseguite si nota comunque come già dopo 15 minuti di permanenza in letto fluido vi siano zone parzialmente rivestite (Figura 3) [31]. Si evince inoltre come dopo circa 120 minuti l'andamento del profilo di crescita diventi asintotico, segno che i contributi di cui sopra si equivalgono. Per tempi superiori ai 120 minuti le particelle d'allumina che impattano sulla superficie del campione non riescono ad ancorarsi efficacemente a causa della presenza del film che nei minuti precedenti si è andato formando.

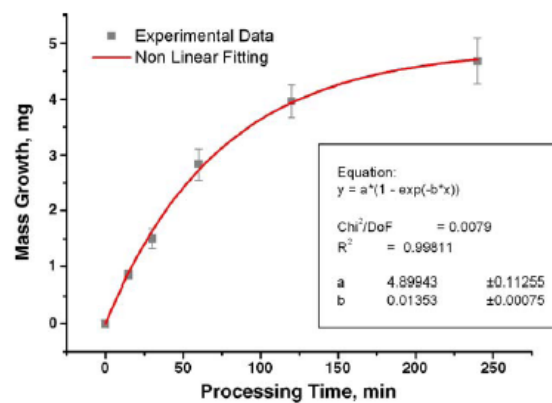


Figura 2. Profilo di crescita in massa dei campioni trattati in letto fluido al variare del periodo di deposizione.

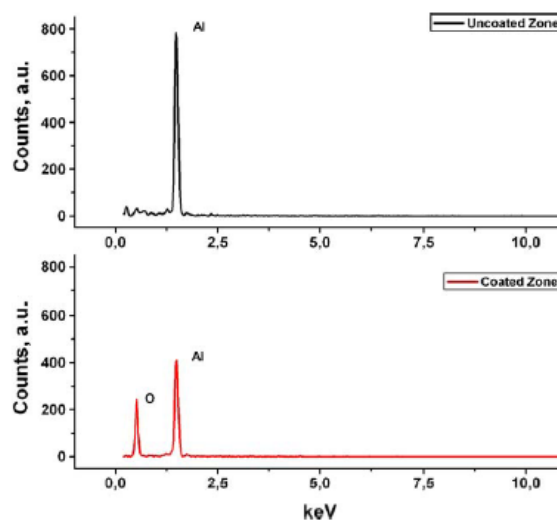


Figura 3. Analisi EDS relativa alla superficie di un campione trattato in letto fluido per 15 minuti

Sostanzialmente il film che si forma funge da barriera per le particelle che cercano di ancorarsi, essendo questo molto più duro del substrato.

Da un punto di vista corrosionistico, l'efficacia di un rivestimento nell'esplicare una corretta azione anticorrosiva dipende da più fattori, tra i principali sicuramente l'adesione del rivestimento al substrato, nonché l'uniformità e la compattezza del film depositato. Diversi studi riguardo la caratterizzazione elettrochimica dei rivestimenti d'allumina hanno evidenziato le notevoli qualità in termini di resistenza alla corrosione [32, 33], resistenza che ovviamente aumenta ulteriormente se vengono eseguiti trattamenti di sigillatura [34]. Scopo del presente lavoro è quindi quello di definire efficacemente le caratteristiche meccaniche e di resistenza alla corrosione di campioni di alluminio 6082 trattati per tempi diversi in letto fluido, ovvero capire quali siano le modificazioni superficiali dei campioni trattati e come queste influenzino la risposta del sistema ad un attacco corrosivo.

Spettroscopia d'impedenza EIS e LEIS

2.1. Generalità e principio di misura

La rapida ed accurata misura dei processi elettrochimici risulta di fondamentale importanza in diversi settori. Lo studio delle proprietà elettriche dei sistemi elettrochimici mediante misure in corrente continua non è sempre soddisfacente a causa degli effetti di polarizzazione che si instaurano all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Per minimizzare questi effetti sono state sviluppate le tecniche d'analisi in corrente alternata tra le quali la Spettroscopia d'Impedenza.

Questa tecnica fu applicata la prima volta da Bauerle nel 1969 per la determinazione della conducibilità elettrica di un solido ionico (Zirconia stabilizzata).

Il principio della misura consiste nell'inviare al campione, posto tra due elettrodi, un segnale sinusoidale d'ampiezza costante e frequenza variabile e nell'analizzare la risposta del sistema.

Ad un'eccitazione in tensione del tipo $V = V_0 \sin(\omega t)$, corrisponde una risposta in corrente nella forma $I = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$, in cui ω rappresenta la frequenza angolare e φ l'angolo di fase. L'impedenza della cella (metallo, campione ed elettrolita) è così rappresentata dal rapporto delle due grandezze $Z = V/I$ e la risposta del sistema, al variare della frequenza applicata, è descritta dal movimento del vettore \vec{Z} , nel piano complesso, di modulo $Z_0 = V_0/I_0$ e fase φ . Nel caso di celle schematizzabili solo tramite elementi resistivi e capacitivi, la posizione di \vec{Z} nel IV quadrante è trasferita nel primo per convenzione, associando i valori di $-\text{Im}Z$ alla direzione positiva dell'asse Y.

Da un punto di vista elettrico, quando una tensione sinusoidale è applicata ad un elemento puramente resistivo, l'impedenza misurata coinciderà con il valore di resistenza, essendo la parte immaginaria nulla. Nel piano complesso, quindi, il vettore \vec{Z} avrà modulo pari al valore della resistenza e fase $\varphi = 0$.

Nel caso in cui il segnale sinusoidale venga applicato ad un elemento puramente capacitivo, l'impedenza misurata dipende dalla frequenza del segnale mentre la fase è pari a 90° . In particolare all'aumentare della frequenza diminuisce il valore d'impedenza, come mostrato in Figura 4.

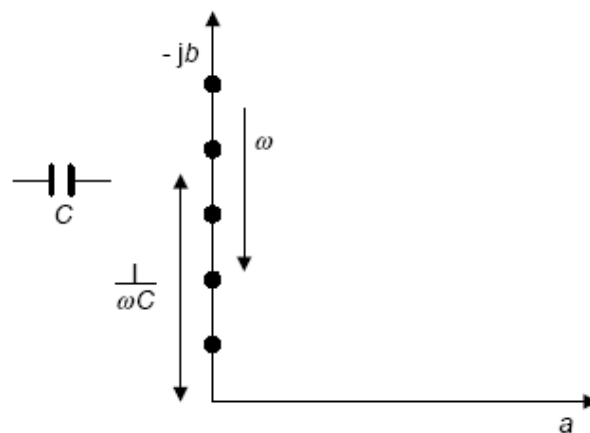


Figura 4. Risposta in frequenza di un elemento capacitivo.

Combinando in serie o in parallelo i due elementi, la risposta al variare della frequenza dei due circuiti cambia totalmente, come mostrato in Figura 5.

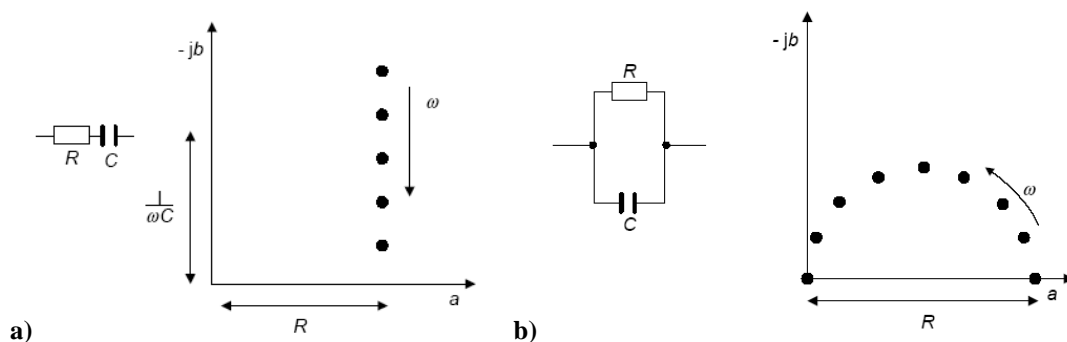


Figura 5. Risposta in frequenza di un circuito RC serie (a) ed RC parallelo (b)

Questo tipo d'approccio ha offerto la possibilità di schematizzare i sistemi elettrochimici come circuiti elettrici costituiti da resistenze, condensatori ed induttanze [35, 36]. Un modello equivalente rappresenta un circuito elettrico costituito da condensatori e resistenze in serie ed in parallelo la cui risposta ad uno stimolo di tensione del tipo $V = V_m e^{j\omega t}$ è equivalente a quella di un determinato sistema elettrochimico [37].

Nelle ipotesi di assenza di gradienti di concentrazione in soluzione e di campo elettrico uniforme ed ortogonale all'interfaccia metallo-elettrolita, i parametri circuitali possono essere considerati a costanti concentrate. Il primo e più conosciuto esempio di circuito equivalente fu proposto da Randles ed è frequentemente impiegato in studi di corrosione quando il sistema è particolarmente semplice [38]. Il circuito e la relativa risposta in frequenza vengono riportati in Figura 6.

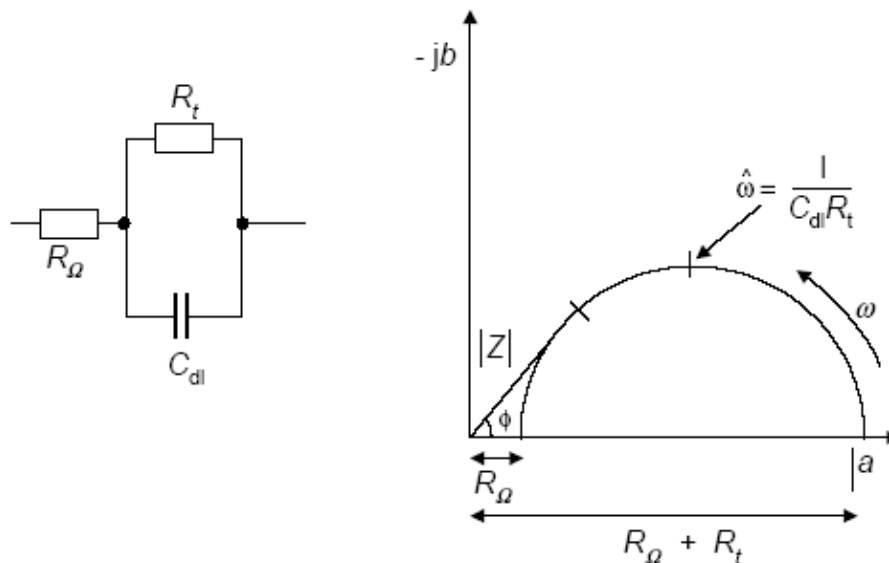


Figura 6. Circuito di Randles

Dove R_t rappresenta la resistenza al trasferimento di carica, questa resistenza indica la difficoltà con cui la carica attraversa l'interfaccia metallo-elettrolita.

$$R_t = \frac{RT}{nF I_0}$$

Con I_0 pari alla corrente di scambio [37]. In prima approssimazione è possibile assimilare la resistenza al trasferimento di carica alla resistenza di polarizzazione deducibile per mezzo della relazione di Stern e Geary. C_{dl} simula la capacità di doppio strato, generato dalla diversa natura della carica elettrica all'interfaccia metallo-elettrolita: elettroni all'interno del metallo, ioni all'interno dell'elettrolita. La capacità C_{dl} dipende dalla costante dielettrica ϵ' dell'elettrolita, dalla superficie dell'elettrodo A e dallo spessore del doppio strato r .

$$C_{dl} = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{r}$$

L'elemento R_Ω rappresenta infine la resistenza che esercita l'elettrolita nei confronti dello spostamento degli ioni trasportatori di carica ed è pari a:

$$R_\Omega = \frac{1}{A\rho}$$

Dove ρ è la conduttività dell'elettrolita. Ogni fenomeno ha rilevanza in uno specifico range di frequenze. In particolare per $\omega \rightarrow \infty$ contribuisce in prevalenza la resistenza dell'elettrolita. Per $\omega \rightarrow 0$ i contributi più evidenti sono dati da C_{dl} e R_t , ossia i parametri relativi al trasferimento di carica. Da un'attenta analisi dello spettro d'impedenza è possibile calcolare tutte le costanti nel sistema attraverso procedimenti d'interpolazione della curva. Si ottiene R_Ω , infatti, dalla distanza dell'origine alla prima intercetta della circonferenza sull'asse delle ascisse ed R_t dalla differenza tra la prima e la seconda intercetta della circonferenza. C_{dl} si ricava dalla frequenza per cui il semicerchio raggiunge il massimo, applicando la relazione:

$$C_{dl} = \frac{1}{\hat{\omega} R_t}$$

La tipica configurazione di cella per le misure d'impedenza EIS, prevede l'utilizzo di tre elettrodi, come mostrato dalla Figura 7.

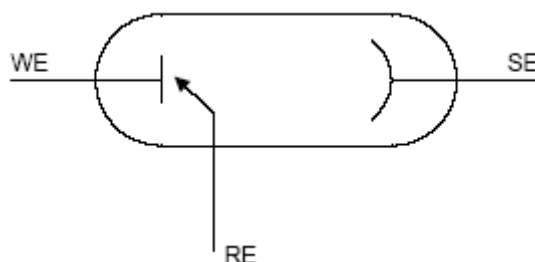


Figura 7. Configurazione tipica di cella per misure d'impedenza EIS

L'elettrodo di lavoro (WE) rappresenta l'elemento che si ha intenzione di caratterizzare elettrochimicamente, il controlettrodo (SE) necessario al passaggio di corrente, viene generalmente realizzato in platino ed infine l'elettrodo di riferimento, indispensabile per determinare il potenziale a circuito aperto (O.C.P.) assunto dall'elettrodo di lavoro. Sebbene l'impedenza elettrochimica sia una tecnica estremamente valida, questa fornisce risultati che sono rappresentativi dell'intera superficie dell'elettrodo. Per avere informazioni di tipo locale, infatti, si ricorre a misure d'impedenza localizzata (LEIS). Questa tecnica si avvale fondamentalmente dei concetti base dell'impedenza, sebbene utilizzi una configurazione a cinque elettrodi [39-42].



Figura 8. Sonda per misure d'impedenza localizzata.

Oltre all'elettrodo di lavoro, al controelettrodo ed all'elettrodo di riferimento, viene utilizzata una sonda costituita da altri due elettrodi in platino (Figura 8). La sonda ha, infatti, il compito di misurare il valore della differenza di potenziale misurata tra i due elettrodi di platino e di risalire al valore della densità di corrente "locale" definita come:

$$i_{\text{local}} = k \frac{\Delta\phi}{d}$$

Dove k rappresenta la conducibilità della soluzione, $\Delta\phi$ la differenza di potenziale misurata tra i due elettrodi mentre d non è altro che la distanza tra i due elettrodi. L'impedenza locale viene quindi determinata dal rapporto tra la tensione alternata applicata all'elettrodo di lavoro e la corrente locale misurata dalla sonda:

$$Z_{\text{local}} = \frac{V_{\text{applied}}}{i_{\text{local}}}$$

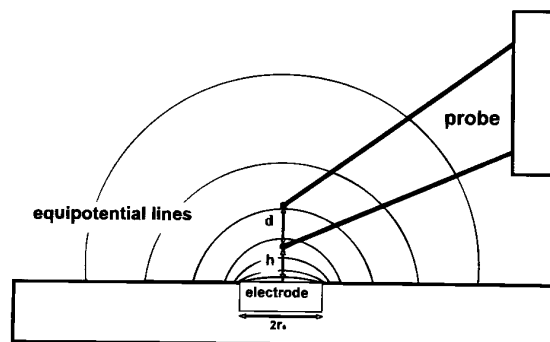


Figura 9. Linee equipotenziali su un elettrodo di lavoro circolare

Nel caso di un elettrodo di lavoro circolare come quello mostrato in Figura 9 la densità di corrente locale misurata al centro della circonferenza assume il valore:

$$i_{\text{local}} = \frac{k\Delta\phi}{r_0 \left(\sqrt{1 + \left(\frac{h}{r_0}\right)^2} + \frac{d}{r_0} - \sqrt{1 + \left(\frac{h+d}{r_0}\right)^2} \right)}$$

Si nota come la corrente locale sia influenzata, oltre che dai parametri geometrici dell'elettrodo di lavoro, anche dall'altezza della sonda rispetto quest'ultimo, nonché dalla distanza tra i due elettrodi di platino [43]. Le misure d'impedenza localizzata possono quindi essere eseguite effettuando una scansione in frequenza su un singolo punto, in maniera del tutto analoga alle misure d'impedenza generalizzata (EIS) fornendo però degli spettri che hanno evidentemente un significato locale, oppure può esser eseguita una mappa d'impedenza dell'intero elettrodo di lavoro ad una specifica frequenza del segnale sinusoidale applicato (LEIM).

Rumore elettrochimico ENA

3.1. Generalità e principio di misura

Con il generico termine di rumore si indicano le fluttuazioni nel tempo di una qualsiasi variabile fisica. Nei sistemi di libera corrosione le grandezze fisiche che di solito vengono analizzate sono la corrente e la tensione. I primi studi inerenti il rumore elettrochimico e la natura dei fenomeni corrosivi ad esso associato, risalgono al 1968 e sono da attribuire a Warren P. Iverson [44]. L'analisi dei processi corrosivi mediante rumore elettrochimico si è rivelata da subito interessante per la possibilità che fornisce questa tecnica nell'esser impiegata in realtà industriali, potendo fornire misure, praticamente in tempo reale. La configurazione di cella tipica per le misure di rumore elettrochimico, prevede l'utilizzo di tre elettrodi nominalmente identici, una coppia che fornisce la misura di potenziale ed una quella di corrente, mentre un elettrodo risulta in comune [45-46]. Sebbene gli elettrodi siano nominalmente identici, i movimenti delle cariche elettriche che avvengono sulle superfici ne differenziano di fatto il comportamento. Una seconda configurazione accettata per misure di laboratorio è quella che prevede l'utilizzo di un elettrodo di riferimento, nell'ipotesi che tale elettrodo non sia fonte di rumore. Una prima valutazione dei dati di rumore può essere effettuata analizzando gli andamenti dei segnali di corrente e di potenziale di noise. Nel caso di fenomeni corrosivi localizzati si osserva il più delle volte dei picchi di tensione e corrente avente segni opposti [47]. A questa prima valutazione qualitativa il segnale viene normalmente analizzato per mezzo di variabili statistiche. Il parametro sicuramente più importante risulta essere, infatti, la deviazione standard della corrente di noise, questa di fatto si rivela indispensabile per la determinazione della fase d'innescio e successiva propagazione dei fenomeni corrosivi [48]. Il parametro che

fornisce però un riferimento quantitativo è sicuramente la resistenza di noise R_n , definita come il rapporto tra la deviazione standard del rumore di potenziale e quello di corrente. Si è dimostrato, infatti, attraverso una modellazione matematica l'equivalenza tra la resistenza di noise e la resistenza di polarizzazione [49].

I dati acquisiti nel dominio del tempo possono esser convertiti nel dominio delle frequenze attraverso l'uso di opportuni algoritmi quali il Fast Fourier Transform (FFT) oppure il Maximum Entropy Method (MEM) i quali forniscono le densità di potenza spettrale (PSD) di corrente e di potenziale, ovvero le distribuzioni dell'energia emessa nell'unità di tempo dai segnali elementari a diverse frequenze, segnali che nel loro complesso compongono il segnale in esame. La densità spettrale del potenziale viene quindi definita come:

$$S_v(f) = \sqrt{\frac{V_n^2}{\Delta f}}$$

Dove V_n rappresenta la tensione efficace di rumore e Δf la banda passante della misura. Definizione analoga è quella della densità spettrale della corrente. Gli spettri PSD che si ottengono utilizzando gli algoritmi FFT e MEM sono equivalenti, sebbene quest'ultimo fornisca degli andamenti più regolari e più agevolmente interpretabili in termini di pendenze e plateau alle alte e basse frequenze. Tali parametri, infatti risultano legati sia alla tipologia che all'intensità degli attacchi corrosivi [50, 51]. La conversione di un segnale continuo di corrente e di potenziale in uno discreto derivante dal campionamento effettuato attraverso gli strumenti di misura pone però alcuni problemi di quantizzazione ed aliasing [52]. L'analisi computerizzata di un segnale analogico (cioè caratterizzato da infiniti valori che variano con continuità secondo una funzione del tempo) richiede la conversione del segnale in digitale in modo così da consentirne l'elaborazione tramite una CPU.

Il campionamento consente di ottenere un segnale a tempo discreto, cioè una successione o sequenza $x[n]$ di numeri rappresentabile con una funzione di variabile intera relativa avente valori reali o complessi, partendo dal segnale analogico.

Campionare un generico segnale $x(t)$ significa "estrarre" dal segnale stesso i valori che esso assume a istanti temporali equispaziati, cioè multipli di un intervallo ΔT detto periodo di campionamento. Con questa operazione viene a crearsi una sequenza il cui valore n -esimo $x[n]$ è il valore assunto dal segnale a tempo continuo all'istante $n\Delta T$: $x[n]=x(nT)$.

Il piccolo errore insito nella rappresentazione del numero reale su un numero finito di cifre rappresenta la quantizzazione. Di fatto quindi si effettua una doppia operazione di "discretizzazione": la prima sull'asse dei tempi, dove si determinano gli istanti in cui si deve "prelevare" il segnale; la seconda sull'asse delle ampiezze dove il segnale viene approssimato al "quanto" più vicino in base alla risoluzione dello strumento di misura.

Il teorema di Shannon (o di Nyquist) fornisce la condizione necessaria affinché un segnale dopo il campionamento possa nuovamente essere ritrasformato in analogico, riottenendo il segnale di partenza. Secondo tale teorema la frequenza di campionamento di un segnale deve essere:

$$f_c \geq 2f_{\max}$$

dove f_{\max} rappresenta la frequenza massima contenuta nel segnale, ed è anche conosciuta come frequenza di Nyquist, mentre f_c è la frequenza di campionamento. Se nel campionare non si rispetta questa condizione, le componenti a frequenza maggiore vengono sottocampionate e quindi ricompaiono nel segnale campionato come elementi a componenti frequenziali più basse. Il fenomeno appena descritto è noto col nome di aliasing. In riferimento alla Figura 10 le sinusoidi a 0.5 kHz (nera) ed a 3.5 kHz (blu) hanno la stessa ampiezza se campionate ogni 0.25 ms (4 Hz). Campionando invece ogni 0.125 ms (8Hz) si ottengono valori diversi per le ampiezze dei due segnali.

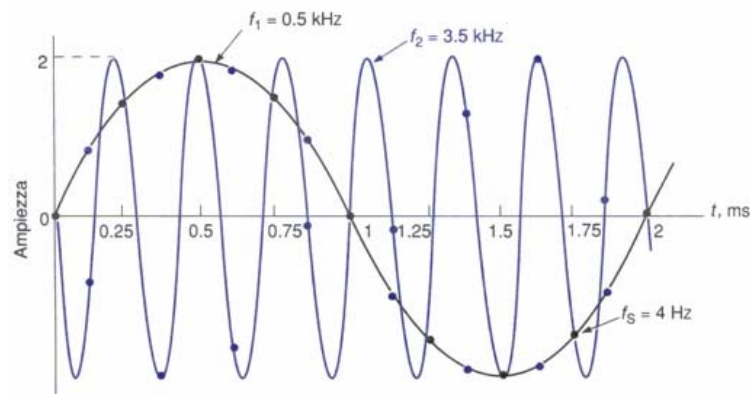


Figura 10. Esempio di aliasing

In generale lo spettro di una sequenza ottenuta per campionamento si ricava come periodicizzazione dello spettro del segnale analogico di partenza, con un periodo di ripetizione in frequenza pari alla frequenza di campionamento. Se però la frequenza di campionamento è tale che le varie repliche dello spettro centrate sui suoi multipli vengono a sovrapporsi, allora, interferiscono tra di loro sommandosi e generando l'errore di aliasing, e quindi la distorsione del segnale campionato. Se invece viene rispettata la condizione di Nyquist le diverse repliche dello spettro non si sovrappongono, consentendo di riprodurre il segnale senza distorsioni. La frequenza limite utilizzabile per evitare aliasing è quella di Nyquist:

$$f_N = \frac{f_c}{2}$$

Un'altra possibilità per evitare aliasing si presenta quando abbiamo a che fare con segnali a banda B limitata: in questo caso la condizione da rispettare è la seguente:

$$f_c \geq 2B$$

Questa condizione suggerisce una tecnica per evitare problemi di aliasing derivante dall'utilizzo di un filtro anti-aliasing che limiti la banda del segnale analogico ad un valore B' in modo da evitare l'aliasing per la frequenza di campionamento fissata. Di fatto il filtro anti-aliasing si realizza tramite un filtro passa-basso in modo da eliminare dal segnale le frequenze più alte, cioè quelle superiori alla frequenza di Nyquist, che

provocano aliasing. Chiaramente il taglio effettuato dal filtro deve essere tale da non ridurre eccessivamente la qualità del segnale stesso.

Da quanto detto, lo studio dei fenomeni corrosivi attraverso l'analisi del rumore elettrochimico ha quindi come maggiori svantaggi proprio quelli legati al trattamento dei dati ed all'interpretazione di questi, quasi mai immediata. Tra i vantaggi della tecnica vi è però la possibilità di: poter monitorare il sistema in tempo reale, essere applicabile ad ambienti a bassa conducibilità e non essere una tecnica perturbativa [53].

4.1. Primer di zirconia

4.1.1. Preparazione dei materiali

La sperimentazione è stata condotta su lamierini piani di alluminio 1050 e 6060 della misura di 7.5×10 cm rivestiti con primer di zirconia depositati mediante tecnologia Sol-Gel. Preliminarmente tutti i substrati sono stati sgrassati con acetone. La preparazione del Sol è stata ottenuta partendo da due diverse tipologie di precursori, una soluzione 0.1 M di $Zr(OBu_n)_4$ ed acido acetico come agente complessante per le tipologie **M** ed una soluzione 0.4 M di $ZrO(NO_3)$ per le tipologie **S**. Tutti i primer sono stati ottenuti per dipping con una velocità di immersione di 1 mm/s.

<i>Substrato</i>	<i>Serie</i>	<i>Primer</i>	<i>Trattamento termico (Temperatura/Tempo)</i>
1050	C	Cromatazione	-
	F	Fluotitanazione	-
	M1	Zirconatura con precursori metallorganici	Tre deposizioni ottenute per dipping intervallate ciascuna da un trattamento termico a 250 °C per 4 minuti
	M2	Zirconatura con precursori metallorganici	Tre deposizioni ottenute per dipping intervallate ciascuna da un trattamento termico a 150 °C per 1 ora
	M3	Zirconatura con precursori metallorganici	Due deposizioni ottenute per dipping intervallate ciascuna da un trattamento termico a 250 °C per 4 minuti
	S	Zirconatura con precursori inorganici	Due deposizioni ottenute per dipping intervallate ciascuna da un trattamento termico a 250 °C per 4 minuti
6060	C	Cromatazione	-
	M3	Zirconatura con precursori metallorganici	Due deposizioni ottenute per dipping intervallate ciascuna da un trattamento termico a 250 °C per 4 minuti
	S	Zirconatura con precursori inorganici	Due deposizioni ottenute per dipping intervallate ciascuna da un trattamento termico a 250 °C per 4 minuti

Tabella 1. Denominazione dei lamierini di alluminio 1050 e 6060 in funzione della tipologia di trattamento.

A seguito di ogni deposizione i campioni sono stati trattati termicamente come riassunto in Tabella 1. Preliminarmente sono stati studiati i primer non ottimizzati ottenuti con precursori metallorganici del tipo M1 ed M2. Successivamente, a seguito dei primi risultati, sono stati studiati i primer ottimizzati, ottenuti attraverso l'utilizzo di precursori metallorganici e inorganici, del tipo M3 ed S. I trattamenti di cromatazione e fluotitanazione sono stati ottenuti industrialmente dalla Chemetal S.p.A. Per quanto concerne la cromatazione è stato utilizzato il prodotto commerciale Gardobond C714, mentre per quanto riguarda la fluotitanazione, il trattamento prevedeva preliminarmente l'utilizzo di Gardobond X4705 ed in seguito la passivazione attraverso Gardolene D6800/CC.

4.1.2. Analisi morfologica attraverso AFM

Le misure di microscopia a forza atomica sono state condotte in aria con un microscopio Digital Instruments Dimension D3100, lavorando in tapping mode, ovvero facendo oscillare il cantilever, sul quale è montata la punta AFM, alla sua frequenza di risonanza senza che intervenga alcun contatto fisico con la superficie da analizzare. Dall'intensità delle deflessioni dell'ampiezza della oscillazione si risale alla morfologia superficiale. Per ciascun campione sono state effettuate scansioni su aree che vanno da $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ a $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. I campioni sono stati caratterizzati in termini di morfologia, dimensioni dei grani e rugosità.

4.1.3. Analisi XPS

Le analisi XPS sono state eseguite mediante uno spettrometro ESCALAB Mk II (VG Scientific Ltd, U.K.), equipaggiato con una sorgente raggi-X a doppio anodo Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) e Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) ed un sistema di raccolta degli elettroni costituito da 5 channeltron. La scala dell'energia di legame (Binding Energy, BE) è stata calibrata posizionando il picco del carbonio C1s alla BE = 285.0 eV. Le misure

sono state condotte montando i campioni sotto una maschera di rame con al centro una finestra quadrata di $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$.

4.1.4. Analisi ENA

Sono state eseguite misure di rumore elettrochimico (ENA) registrando le fluttuazioni spontanee di corrente e di potenziale tra due lamierini, nominalmente uguali, applicati, mediante silicone, alle due estremità di un tubo di vetro, riempito con la soluzione di prova. Le prove sono state effettuate in una soluzione di Harrison ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3.5 g/l ed NaCl 0.5 g/l) a temperatura ambiente, in assenza di agitazione ed in ambiente aerato. Nella cella di misura è stato quindi inserito un elettrodo di riferimento Ag/AgCl. I segnali di tensione e corrente sono stati rilevati simultaneamente mediante un potenziostato Solartron 1285 controllato da un bus IEEE 488 (scheda GPIB-IEEE 488 National Instruments) con un computer.

I dati di rumore elettrochimico sono stati acquisiti mediante il software commerciale CorrWare 2.6 (Scribner Associated). Ogni acquisizione di noise comprendeva 1024 letture di corrente e di potenziale con un intervallo di campionamento tra una acquisizione e l'altra di 0.25 secondi.

I dati sperimentali sono stati elaborati per calcolare le deviazioni standard dei segnali di corrente e tensione nonché la resistenza di noise R_n .

Attraverso l'implementazione di opportuni codici di calcolo, è stato possibile, inoltre, eseguire l'analisi dei dati nel dominio delle frequenze degli spettri di potenza (PSD) di corrente e potenziale.

4.2. Rivestimenti di Al₂O₃

4.2.1. Materiale

I substrati da trattare in letto fluido sono stati realizzati in lega di alluminio tipo AA 6082 T6. Tale lega è stata scelta in virtù del suo largo impiego commerciale e delle elevate caratteristiche meccaniche. Da lamiere sottili spesse 1 mm, sono stati ricavati per tranciatura i substrati di dimensioni 120 x 100 mm. Massima accuratezza è stata impiegata durante la preparazione dei provini onde evitarne il danneggiamento superficiale o eventuali distorsioni. Come polvere di partenza per il rivestimento è stata scelta l'allumina 'rosso-bruna' (fornita dalla Smyris Abrasivi Srl) con dimensioni granulometriche medie di circa 1.2 µm e fattore di forma pari a circa 0.67. Prima di essere impiegate all'interno del letto fluido, le polveri sono state preventivamente setacciate con un setaccio standard del tipo 120 'mesh size' al fine di rimuovere tutti i fini.

4.2.2. Letto fluido

L'apparato sperimentale a letto fluido è schematizzato in Figura 11. Il letto fluido è costituito da una colonna verticale alta 1600 mm a base quadrata di lato 200 mm.

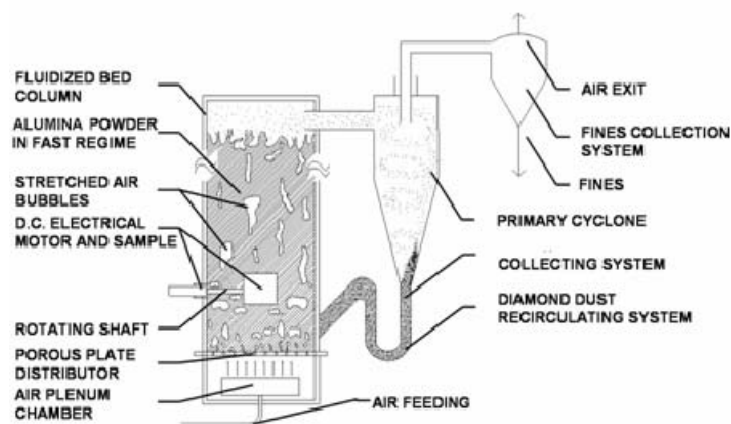


Figura 11. Schematizzazione del letto fluido

La colonna è stata realizzata in acciaio inossidabile con uno spessore di 4 mm al fine di garantire adeguata rigidità all'intera struttura ed è stata inoltre provvista di uno spioncino in vetro al fine di assicurare la visibilità delle condizioni di fluidizzazione durante l'esecuzione del trattamento. Alla base della colonna è stato posto un distributore di flusso in bronzo sinterizzato con spessore di 8 mm per permettere il passaggio dell'aria di fluidizzazione quando il sistema è attivo ed il sostentamento degli abrasivi quando il sistema è inattivo. Una soffiante Mapro modello TurboTron con una potenza massima di 37 kW è stata impiegata per alimentare l'aria di fluidizzazione necessaria per l'esecuzione del trattamento a letto fluido. Un controllo rigoroso sulle condizioni di funzionamento idrodinamico del letto è garantito dall'installazione di un flussimetro standard per la misura della portata d'aria e di un inverter Mitsubishi modello FR-A-540-30k per la regolazione della stessa mediante controllo di tipo feedback.

Misuratori di pressione, temperatura e umidità completano il set up sperimentale e garantiscono l'esecuzione di test in condizioni ambientali standard riproducibili (20°C e 40% di umidità).

4.2.3. Procedura Sperimentale

Per gli scopi della lavorazione oggetto del presente studio, è stato impiegato un letto fisso di polveri di allumina di 200 mm. La fluidizzazione delle polveri di allumina si realizza quando il letto fisso entra in contatto con un flusso d'aria verticale in un intervallo intermedio di valori di portata (200-700 Nm³/h). Il flusso d'aria sospende le polveri, conferendogli un comportamento cosiddetto 'liquid like'. Ciascuna particella in colonna viene individualmente sospesa, mentre, nel complesso, il letto rimane fermo rispetto alle pareti della colonna. Una minima velocità di fluidizzazione di 0.25 m/s è stata desunta sperimentalmente per le polveri di allumina impiegate. Una condizione di lavoro con portata di circa 650 m³/h è stata scelta per attivare il regime di fluidizzazione

ritenuto più opportuno per eseguire il trattamento superficiale dei campioni. Sono stati studiati quindi diverse tipologie di rivestimenti ottenuti attraverso diversi tempi di permanenza nel letto fluido, come riassunto in Tabella 2. Durante il trattamento in letto fluido, i campioni sono stati collegati all'albero di un motorino elettrico e ruotati lentamente (1 Hz) all'interno della colonna di fluidizzazione al fine di garantire l'uniformità del trattamento su tutta la superficie esposta.

<i>Substrato</i>	<i>Serie</i>	<i>Tempo di resilienza nel letto fluido (minuti)</i>
6082 T6	CAMPIONE 1	30
	CAMPIONE 2	60
	CAMPIONE 3	120
	CAMPIONE 4	240

Tabella 2. Denominazione dei lamierini di alluminio 6082 in funzione del tempo di trattamento

Un sistema costituito da un inverter, un contatore di giri ed un controllo 'feedback' è stato impiegato per assicurare la costanza della velocità di rotazione e la riproducibilità delle condizioni di movimentazione dei substrati in colonna.

4.2.4. Analisi morfologica

L'analisi morfologica dei film, sia delle superfici che delle sezioni trasversali, è stata realizzata attraverso l'utilizzo del microscopio elettronico FEG-SEM Leo Supra 35, nonché attraverso spettroscopia EDS (Oxford Instruments Ltd., Inca 300). Inoltre, mediante l'utilizzo del microscopio confocale TalySurf CLI 2000, è stato possibile eseguire le mappature 3D dei rivestimenti operando con pattern di 4000 punti distanziati uno dall'altro di 4 mm (risoluzione laterale di 1 μm). Le diverse mappe, relative ai campioni trattati per tempi diversi nel letto fluido, sono state analizzate mediante il software TalyMap 3.1 per la definizione dei parametri di rugosità.

4.2.5. Analisi EIS/LEIS

Le prove di corrosione attraverso spettroscopia d'impedenza EIS e LEIS sono state condotte utilizzando i campioni rivestiti come elettrodi di lavoro (Working). Le prove sono state effettuate in una soluzione acquosa al 3% di NaCl a temperatura ambiente, areata e non agitata.

Per quanto riguarda le prove d'impedenza EIS, le celle elettrolitiche sono state realizzate utilizzando il provino stesso come supporto al quale è stato incollato un tubo di vetro mediante del silicone, così da poter scorgere, durante la sperimentazione, la comparsa di eventuali prodotti di corrosione. L'area esposta all'elettrolita era circa 9 cm². Il controelettrodo è stato realizzato mediante una lamina di platino saldata ad un filo di rame. Quest'ultimo è stato successivamente inserito in una struttura tubolare in vetro disegnata in modo da contenere al suo interno la saldatura. La lamina di platino è stata successivamente piegata parallelamente alla superficie del metallo per rispettare l'ipotesi di campo elettrico uniforme ed ortogonale all'interfaccia metallo-elettrolita.

Il potenziale a circuito aperto (OCP) è stato misurato utilizzando un elettrodo di riferimento del tipo Ag/AgCl. Il sistema elettrochimico così realizzato, ha consentito di mantenere la stessa disposizione geometrica dei singoli elementi per tutte le prove, assicurando, nei limiti operativi, un buon grado di riproducibilità. Al termine del periodo di analisi (trenta giorni), i provini sono stati lavati con acqua distillata e lasciati asciugare in aria. Le misure d'impedenza sono state condotte tramite un potenziostato Solartron 1287 ed un analizzatore di risposta di frequenza Solartron 1260, imponendo un segnale sinusoidale di ampiezza 10 mV rispetto il potenziale di libera corrosione (OCP) ed effettuando uno sweep di frequenza tra 0.1 e 10000 Hz. I dati sono stati acquisiti mediante il software Zplot Version 2.6 (Scribner Associated Inc.) mentre per l'elaborazione degli spettri e lo sviluppo dei circuiti equivalenti è stato utilizzato il software Zview Version 2.6 implementato con il metodo dei minimi quadrati non lineare (NLLS).

Per quanto concerne le prove d'impedenza localizzata (LEIS), i campioni sono stati tagliati in lastre quadrate di lato 3 cm in modo da ottenere un'area esposta all'elettrolita uguale a quella relativa alle prove d'impedenza (EIS). Le misure sono state condotte tramite un potenziostato Solartron 1287, un analizzatore di risposta di frequenza Solartron 1260 ed un'unità di controllo LEIS Solartron 1275, imponendo un segnale sinusoidale di ampiezza 20 mV rispetto il potenziale di libera corrosione (OCP) ed una frequenza di 10 Hz. I dati sono stati acquisiti mediante il software LEIS Experiment Version 1.25 ed analizzati mediante il software IsoPlot.

4.2.6. Analisi ENA

Sono state eseguite misure di rumore elettrochimico utilizzando la stessa configurazione di cella descritta nel paragrafo 4.1.4. Del tutto analoga è stata anche la strumentazione utilizzata, infatti i segnali di tensione e corrente sono stati rilevati simultaneamente mediante un potenziostato Solartron 1287 controllato da un bus IEEE 488 (scheda GPIB-IEEE 488 National Instruments) con un computer.

L'analisi dei dati di noise è stata eseguita attraverso l'utilizzo del software commerciale CorrWare 2.6 (Scribner Associated). Ogni acquisizione di noise comprendeva 1024 letture di corrente e di potenziale con un intervallo di campionamento tra una acquisizione e l'altra di 0.25 secondi. Rispetto le prove di impedenza si è scelto però di effettuare la sperimentazione in una soluzione meno aggressiva (0.5% NaCl) a temperatura ambiente, areata e non agitata.

4.2.7. Microdurezza

Le caratteristiche meccaniche dei diversi rivestimenti sono state valutate attraverso microindentazione, utilizzando un microindentatore Vickers (C.S.M. Instruments). E' stato possibile quindi definire il modulo elastico a partire dai valori di microdurezza

Vickers attraverso la procedura di Oliver-Pharr [54, 55] imponendo le velocità di carico e scarico pari a 0.1 N/mm ed assumendo il coefficiente di Poisson pari a 0.3.

4.2.8. Scratch test

Tutti i campioni rivestiti sono stati sottoposti a test tribologici in grado di definire l'effettiva adesione dei rivestimenti al substrato. Sono stati eseguiti quindi scratch test utilizzando una punta conica Rockwell avente un raggio di 200 μm (Micro-scratch tester, C.S.M. Instruments). Le prove sono state eseguite in "progressive mode", ovvero incrementando linearmente il carico da un minimo di 0.1 N ad un massimo di 10 N con una velocità di 5 N/min per una lunghezza di 2 mm.

5.1. Primer di zirconia

5.1.1. Analisi AFM

Attraverso l'analisi al microscopio AFM è stato possibile caratterizzare la morfologia superficiale dei campioni rivestiti. Per quanto concerne le tipologie di rivestimento della serie M, ovvero quelle ottenute a partire da precursori metallorganici, dalle analisi eseguite sui campioni della serie M1 è emerso come questi presentino una doppia struttura granulare, costituita da un letto di grani tondeggianti più piccoli ($40 \div 60$ nm di diametro) sul quale sono cresciuti altri grani più grandi ($60 \div 100$ nm). La struttura è ben visibile in Figura 12 nella quale viene mostrata la scansione $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, si evince inoltre come i grani superficiali tendono ad allinearsi lungo delle direzioni preferenziali. L'analisi AFM ha inoltre permesso di stimare la rugosità dei campioni espressa come rugosità media Ra. I campioni M1 hanno mostrato una rugosità molto bassa $Ra = 16.25$.

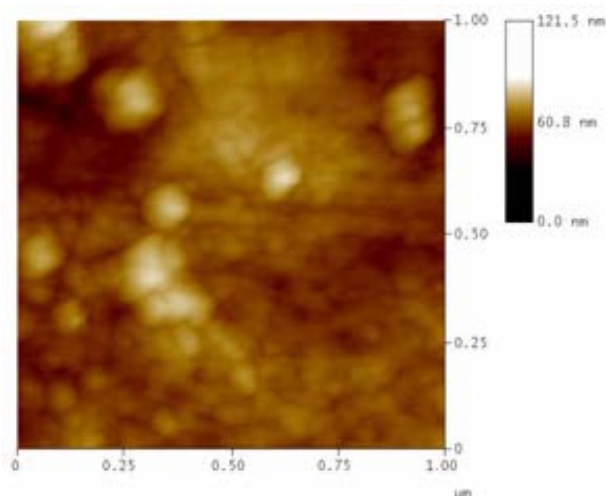


Figura 12. Immagine AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ del campione serie M1 con substrato 1050.

I campioni della serie M2 ed M3 presentano una morfologia molto simile a quella della serie M1: le principali differenze consistono nelle dimensioni dei grani leggermente maggiori (diametri compresi fra 60 e 120 nm) ed in un leggero aumento dei parametri di rugosità (Figura 13).

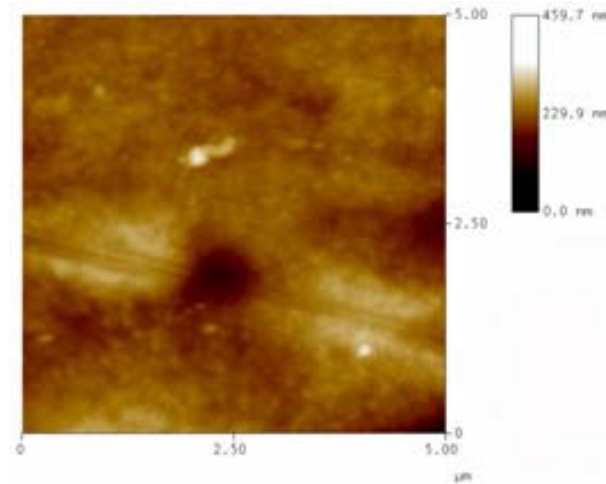


Figura 13. Immagine AFM $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ del campione serie M3 con substrato 1050.

Per quanto concerne i primer zirconati ottenuti a partire da precursori inorganici (serie S), depositati sempre sul substrato 1050, la presenza di una notevole quantità di graffi ha reso le misure difficoltose.

Per tali campioni si è registrato comunque un aumento delle dimensioni dei grani, ed una rugosità in linea con quella dei campioni della serie M.

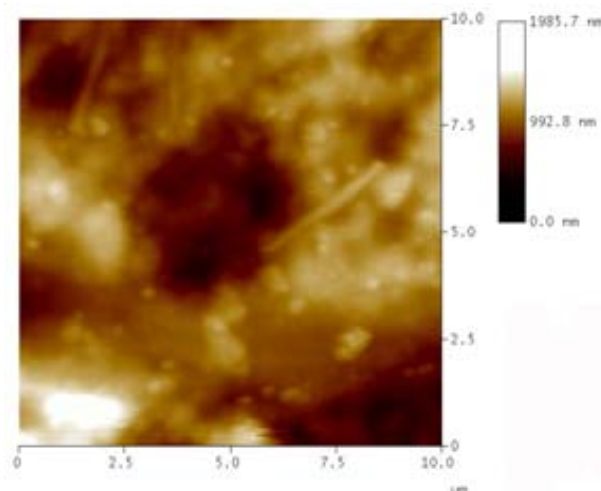


Figura 14. Immagine AFM $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ del campione serie M3 con substrato 6060.

Come riportato nel capitolo inerente alla preparazione dei materiali, a seguito di un'ottimizzazione del processo di deposizione sol-gel sono stati depositati rivestimenti di zirconia ottimizzati, ottenuti sia da precursori metallorganici (M3) che inorganici (S), su lamierini d'alluminio 6060. I campioni della serie M3 hanno mostrato una struttura caratterizzata da grani ancora tondeggianti di dimensioni molto maggiori a quelle riscontrate per la stessa tipologia con substrato 1050 e comprese tra i 130 e 380 nm (Figura 14). Nel caso dei campioni della serie S, invece le dimensioni dei grani risultano essere in linea con quelle registrate per la stessa tipologia sul diverso substrato, tra i 100 e 250 nm sebbene si sia riscontrato un netto aumento dei parametri di rugosità.

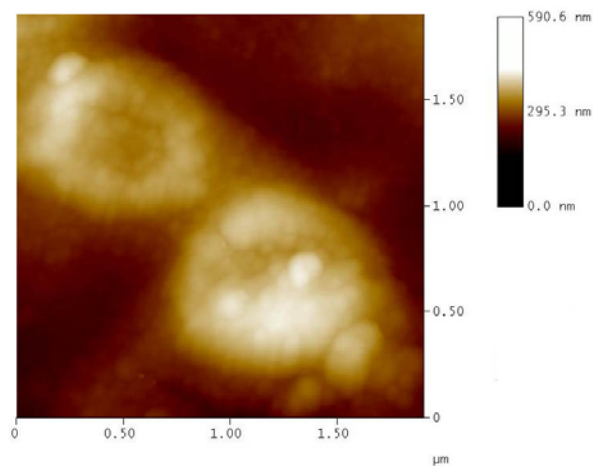


Figura 15. Immagine AFM $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ del campione serie C con substrato 1050.

I campioni sottoposti a trattamento di cromatazione hanno mostrato una microstruttura formata da grani tondeggianti le cui dimensioni variano fra 50 e 100 nm di diametro, anche in questo caso sembra presente una doppia struttura granulare, specialmente per il rivestimento depositato sul substrato 1050. I grani dello strato superiore si dispongono in strutture anulari, ben evidenti nell'immagine di Figura 15. La struttura dei campioni fluotitanati è ancora granulare con i grani che tendono a disporsi in strutture anulari aventi dimensioni dell'ordine di $40 \div 120$ nm di diametro. In Tabella 3 sono riassunti i valori di rugosità e le dimensioni medie dei grani per le diverse tipologie di rivestimento analizzate. Risulta evidente come i campioni ottimizzati della serie M3 ed S risultino

avere una rugosità superiore a quella dei campioni non ottimizzati, presumibilmente a seguito dei diversi trattamenti termici post-deposizione. L'aumento dei parametri di rugosità dei campioni aventi substrato 6060 sarebbe invece da imputare in misura maggiore proprio alla natura di quest'ultimo.

<i>Substrato</i>	<i>Serie</i>	<i>Diametro dei grani (nm)</i>	<i>Ra (nm)</i>
1050	C	50 ÷ 100	60.2
	F	40 ÷ 120	90.52
	M1	40 ÷ 100	16.25
	M2	60 ÷ 120	23.37
	M3	60 ÷ 100	36.09
	S	120 ÷ 250	26.45
6060	C	60 ÷ 100	42.72
	M3	130 ÷ 380	162.53
	S	150 ÷ 250	90.94

Tabella 3. Parametri di rugosità e dimensioni dei grani per i campioni non verniciati.

5.1.2. Analisi XPS

Se attraverso l'indagine AFM è stato possibile definire importanti parametri inerenti la morfologia superficiale dei campioni, attraverso l'analisi XPS si è cercato di definire lo stato chimico nel bulk. Considerando, inoltre che il processo di ion sputtering rimuove approssimativamente 0.1 nm al minuto, è stato possibile determinare i profili di concentrazione degli elementi presenti nei film in funzione della profondità dalla superficie del film. In alcuni casi è stato anche possibile stimare lo spessore dei diversi primer.

Le analisi XPS condotte sui campioni di tipologia M1 depositati sul substrato 1050, hanno permesso di accertare, che il trattamento termico effettuato non ha modificato lo stato chimico del rivestimento nell'intervallo di profondità investigato. L'andamento dei profili di concentrazione non ha permesso di definire lo spessore del rivestimento (Figura 16). Per i campioni della serie M2 ed M3 si evince come il segnale

dell'alluminio e dello zirconio si intersechino rispettivamente dopo 220 e 320 minuti. Questo dato ha permesso di stimare uno spessore del rivestimento rispettivamente di circa 22 nm e 32 nm (Figura 17 e Figura 18)

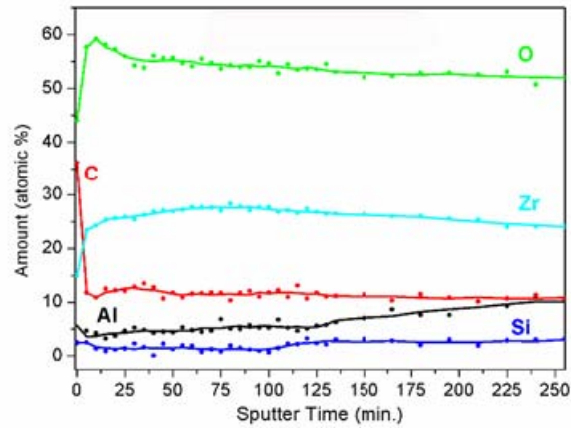


Figura 16. Profilo XPS del campione M1 con substrato 1050

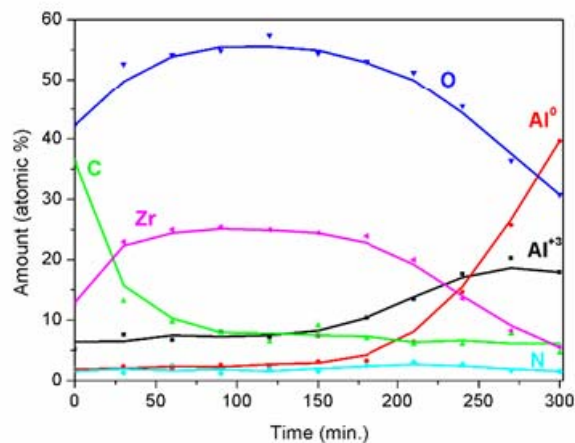


Figura 17. Profilo XPS del campione M2 con substrato 1050.

Per quanto concerne i primer ottenuti attraverso precursori inorganici, indipendentemente dal substrato su cui sono stati depositati, sono stati registrati spessori piuttosto ridotti, compresi tra i 12 e 18 nm (Figura 19 e Figura 20).

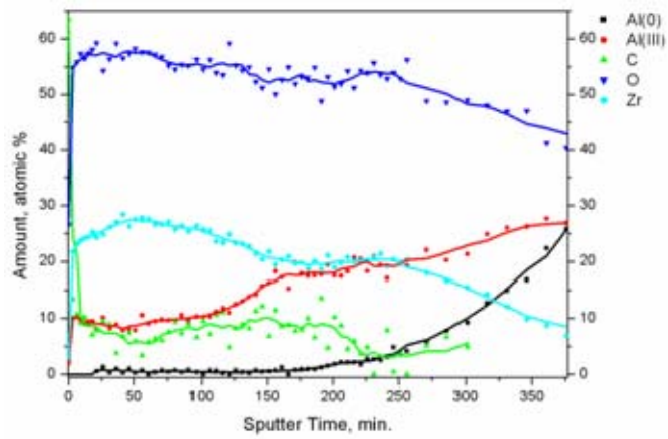


Figura 18. Profilo XPS del campione M3 con substrato 1050.

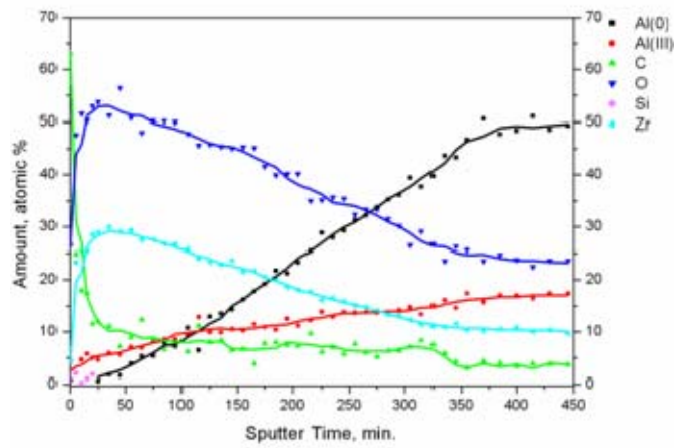


Figura 19. Profilo XPS del campione S con substrato 1050.

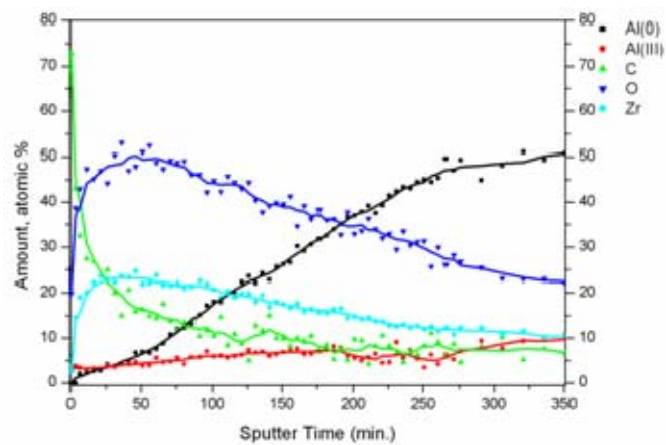


Figura 20. Profilo XPS del campione S con substrato 6060.

Per quanto concerne, invece, i campioni zirconati ottimizzati della serie M3 depositati sul substrato 6060, analogamente a quanto visto per i campioni della serie M1, non è stato possibile definire esattamente lo spessore, comunque piuttosto elevato e superiore ai 60 nm (Figura 21) come evidenziato dal segnale dello Zr che dopo 600 minuti si mantiene ancora costante.

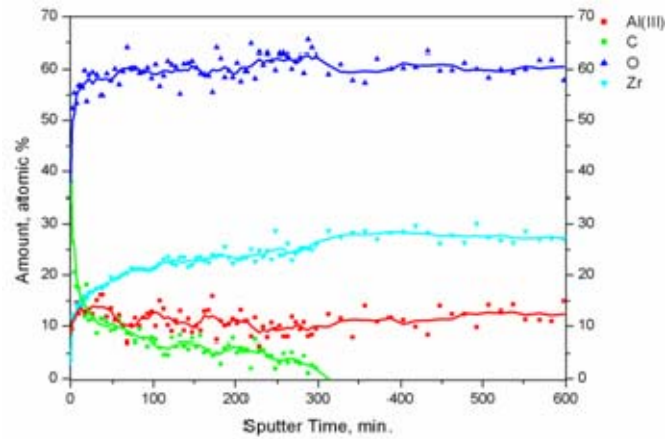


Figura 21. Profilo XPS del campione M3 con substrato 6060.

Dalle analisi XPS è stato quindi possibile verificare come i processi ottimizzati di deposizione ottenuti attraverso l'utilizzo di precursori metallorganici (serie M3) abbiano portato ad un effettivo incremento degli spessori dei rivestimenti, indipendentemente dal substrato utilizzato. Un peggioramento, sempre in termini di spessori dei rivestimenti, è stato, invece, registrato per i processi di deposizione ottenuti attraverso l'utilizzo di precursori inorganici (serie S)

5.1.3. Analisi ENA

- Analisi nel dominio del tempo dei campioni con substrato 1050

Attraverso l'analisi degli andamenti del rumore di potenziale e di corrente delle diverse tipologie di primer è stato possibile definire i periodi d'innescio e propagazione dei fenomeni corrosivi, nonché i valori di resistenza di noise. Si riportano di seguito gli andamenti del rumore di potenziale (Figura 22a) e di corrente (Figura 22b), relativi al primer non ottimizzato della serie M1, registrati in concomitanza dell'innescio dei primi fenomeni corrosivi.

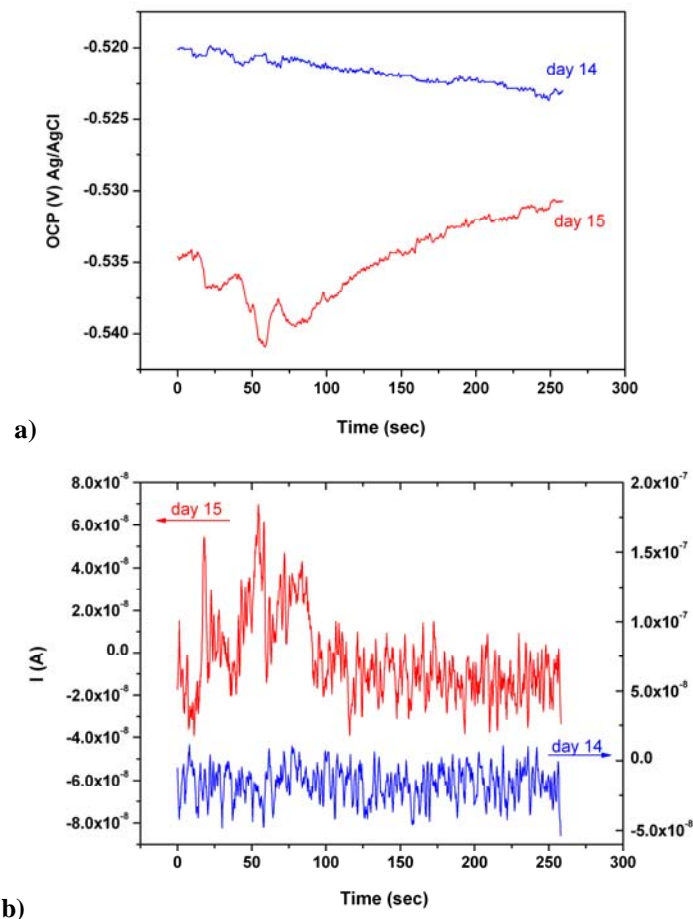


Figura 22. Campione M1 depositato sul substrato 1050: a) fluttuazioni del potenziale di libera corrosione, b) fluttuazioni della corrente di noise nel corso di un'acquisizione.

Si evince, infatti, come il segnale di noise di potenziale decresca notevolmente, abbassandosi di circa 10 mV rispetto al valor medio registrato il giorno precedente (-0.523 V Ag/AgCl), mostrando inoltre un andamento irregolare.

Analizzando inoltre l'andamento della corrente di noise nello stesso periodo di tempo, si osserva un netto aumento di tale parametro. Trend del tutto simili sono stati registrati per la tipologia di rivestimento non ottimizzato della serie M2, sebbene con tempi d'inesco superiori e pari a circa 44 giorni.

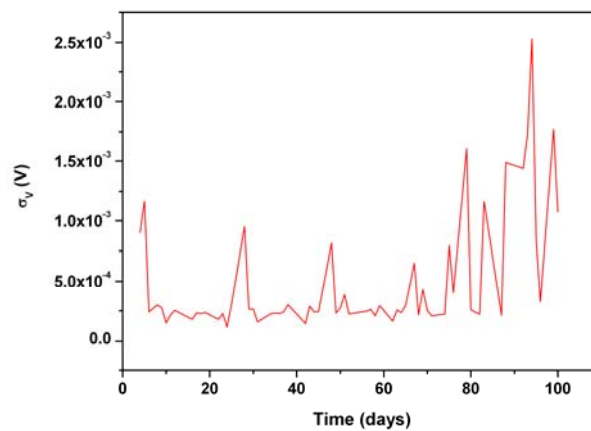


Figura 23. Andamento della deviazione standard del potenziale in funzione del tempo di immersione di un campione della serie M3 depositato sul substrato 1050.

Per quanto concerne i primer ottimizzati, analizzando la deviazione standard del potenziale dei campioni di tipologia M3 (Figura 23) e la deviazione standard della corrente dei campioni di tipologia S (Figura 24) è possibile verificare l'insorgere dei primi fenomeni corrosivi rispettivamente dopo circa 76 e 63 giorni. In particolar modo l'andamento della deviazione standard della corrente di noise dei campioni ottenuti a partire da precursori inorganici potrebbe esser legato ad una prima fase, tra il sessantatreesimo ed il sessantasettesimo giorno d'immersione, caratterizzata dalla comparsa di fenomeni corrosivi metastabili e da una seconda fase, dopo l'ottantesimo giorno, caratterizzata da una fase d'inesco e propagazione vera e propria.

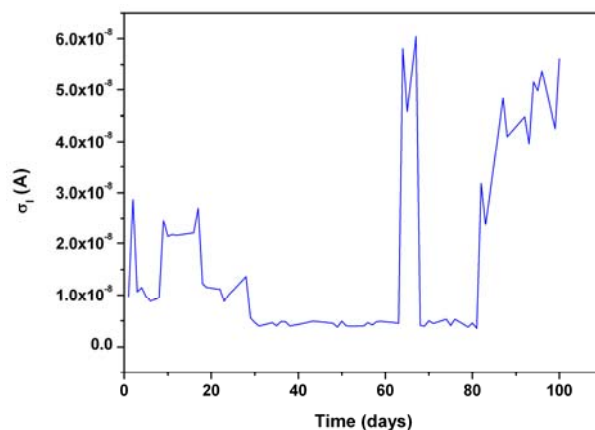


Figura 24. Andamento della deviazione standard del potenziale in funzione del tempo di immersione di un campione della serie S depositato sul substrato 1050.

Tempi d'innesco confrontabili sono stati registrati per i campioni di riferimento cromatati. Dall'andamento della deviazione standard della corrente di Figura 25 si rilevano infatti forti variazioni nel periodo di tempo che va dal sessantesimo al settantesimo giorno di immersione, mentre successivamente il parametro tende a rimanere praticamente costante nell'intorno di $1.25 \cdot 10^{-5}$ mA a seguito di una stabilizzazione dell'intero sistema.

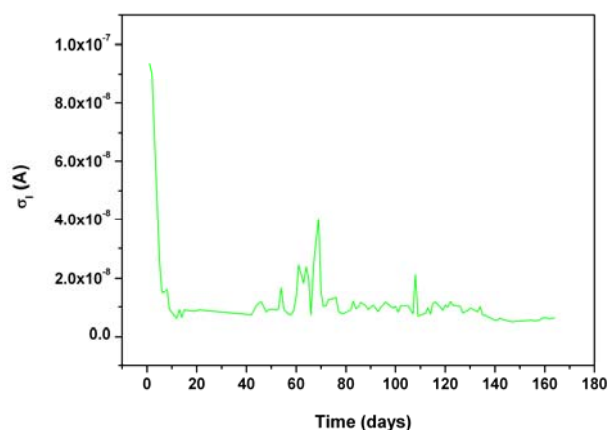


Figura 25. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione di un campione della serie C con substrato 1050.

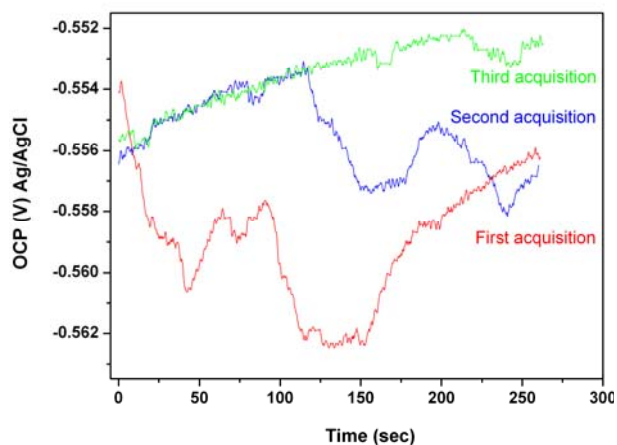


Figura 26. Fluttuazione del potenziale di libera corrosione del campione F nel corso di acquisizioni successive durante il giorno 116.

E' interessante osservare, invece, per i campioni fluotitanati come questi abbiano manifestato andamenti irregolari del potenziale di libera corrosione se pur limitati a periodi molto brevi. In Figura 26 è riportata l'evoluzione del potenziale di libera corrosione nel corso di acquisizioni successive durante il giorno 116. Si evince come questo subisca un aumento del valor medio passando da -0.562 V registrato durante la prima acquisizione, a -0.556 V e -0.553 V, misurati durante la seconda e terza acquisizione ed una diminuzione dell'intensità delle oscillazioni.

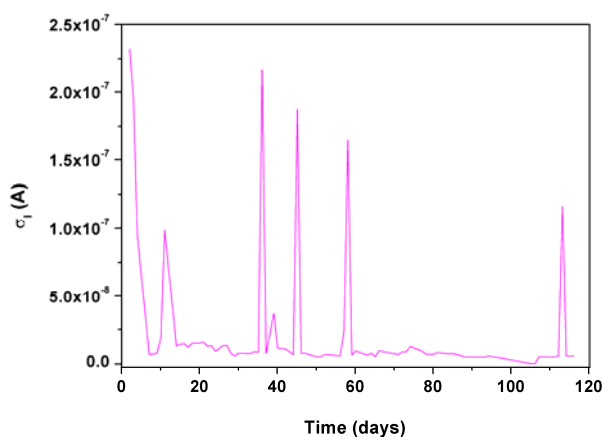


Figura 27. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione di un campione della serie F con substrato 1050.

Un simile comportamento potrebbe essere attribuito, in analogia a quanto discusso per i campioni della serie S, alla nucleazione di fenomeni corrosivi metastabili. A differenza dei campioni zirconati però, i campioni fluotitanati non sono stati soggetti né a fasi d'innescò né di propagazione vere e proprie. Dall'andamento della deviazione standard della corrente di noise dei campioni fluotitanati (Figura 27) è possibile distinguere chiaramente i giorni in cui si sono presumibilmente attivati tali fenomeni corrosivi metastabili.

- Analisi nel dominio del tempo dei campioni con substrato 6060

La sperimentazione condotta sui campioni con substrato 6060 ha riguardato solamente i rivestimenti zirconati ottimizzati della serie M3 ed S. I risultati ottenuti sono stati globalmente soddisfacenti. Dall'andamento della deviazione standard del potenziale di Figura 28 si evince come il tempo d'innescò dei fenomeni corrosivi per i campioni della serie M3 sia stato di circa 65 giorni. Questo periodo risulta minore rispetto agli stessi campioni depositati sul substrato 1050, probabilmente a causa anche della maggior rugosità del substrato 6060.

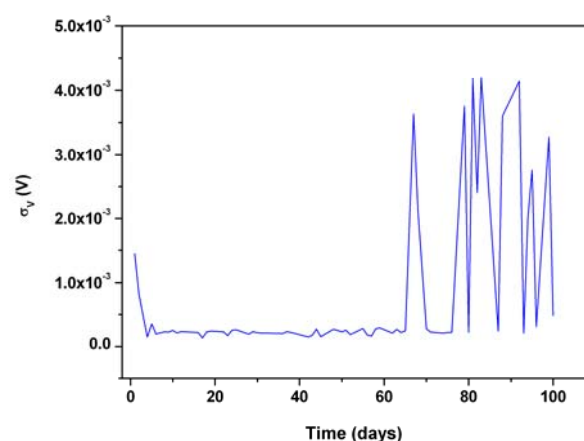


Figura 28. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione di un campione della serie M3 con substrato 6060.

Per quanto riguarda i campioni cromatati, invece, questi hanno fatto registrare tempi d'innesco di circa 80 giorni (Figura 29), mentre i campioni della serie S, analogamente a quanto già descritto precedentemente per i campioni depositati sul substrato 1050, sono stati caratterizzati da due fasi ben distinte, la prima in cui probabilmente vi è stato l'innesco di fenomeni metastabili (sessantaquattresimo giorno) ed una seconda fase con innesco e propagazione stabile dei fenomeni corrosivi (Figura 30).

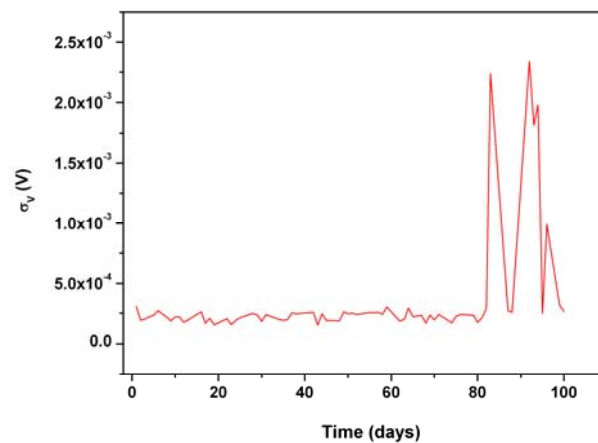


Figura 29. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione di un campione della serie C su substrato 6060.

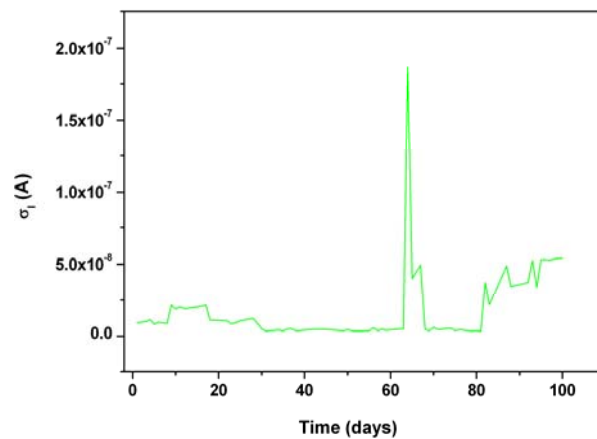


Figura 30. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione di un campione della serie S con substrato 6060.

- Analisi nel dominio delle frequenze

L'analisi dei diagrammi di densità di potenza spettrale (PSD) della tensione e della corrente ottenuti mediante l'algoritmo della massima entropia (MEM) ha confermato quanto già rilevato nell'analisi nel dominio del tempo.

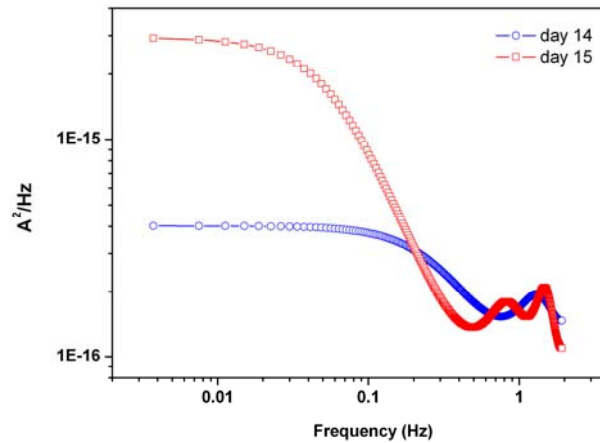


Figura 31. Andamento dei PSD della corrente ottenuti mediante metodo MEM in corrispondenza del periodo d'innescio dei fenomeni corrosivi sul campione della serie M1 con substrato 1050.

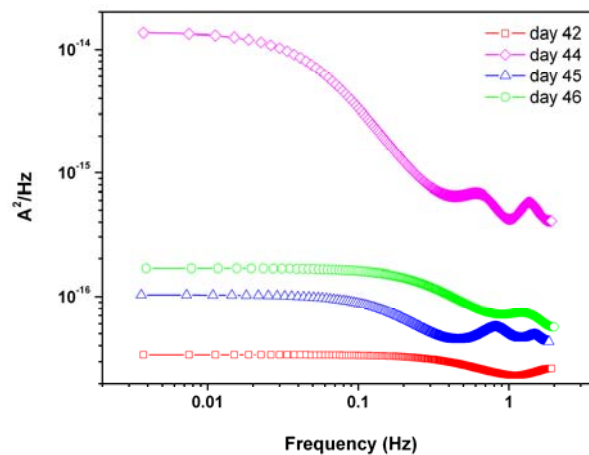


Figura 32. Andamento dei PSD della corrente ottenuti mediante metodo MEM in corrispondenza del periodo d'innescio dei fenomeni corrosivi sul campione della serie M2 con substrato 1050

Osservando gli spettri PSD della corrente caratteristici dei campioni costituiti dal substrato 1050 e rivestiti con primer zirconati ottenuti a partire da precursori metallorganici (Figura 31-32-33), si nota in corrispondenza dell'innescio dei fenomeni

corrosivi localizzati un innalzamento dei plateau alle basse frequenze (Pbf) ed aumento della pendenza degli spettri PSD.

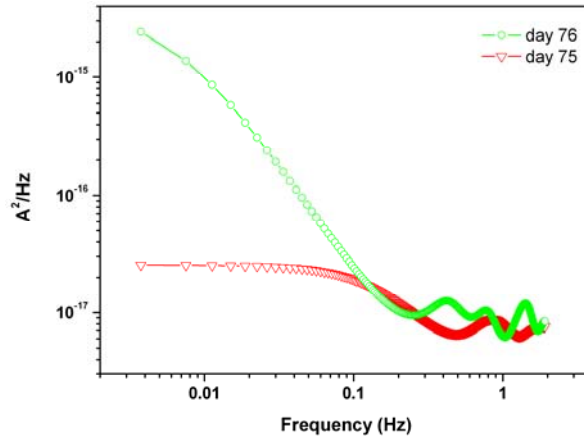


Figura 33. Andamento dei PSD della corrente ottenuti mediante metodo MEM in corrispondenza del periodo d'innescio dei fenomeni corrosivi sul campione della serie M3 con substrato 1050.

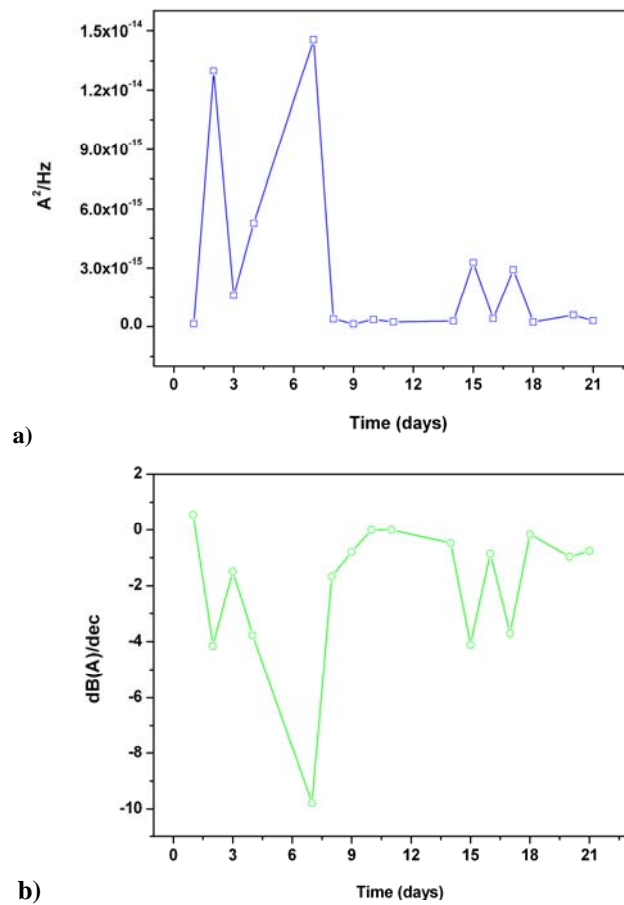


Figura 34. a) Andamento dei Pbf, b) pendenze degli spettri PSD del campione della serie M1 con substrato 1050

E' infatti noto in letteratura come gli aumenti della densità di potenza spettrale siano legati ad aumenti della cinetica dei fenomeni corrosione così come variazioni della pendenza risultino essere altrettanto significative nell'identificazione delle diverse tipologie di attacco corrosivo [50-52]. In particolare, analizzando l'andamento dei Pbf della corrente del campione M1, si osserva durante il quindicesimo giorno: un aumento del segnale che passa da un valore di $3 \cdot 10^{-16} \text{ A}^2/\text{Hz}$ ad un valore di $2 \cdot 10^{-15} \text{ A}^2/\text{Hz}$ (Figura 34a), con un aumento della pendenza di oltre 2 dB/dec (Figura 34b).

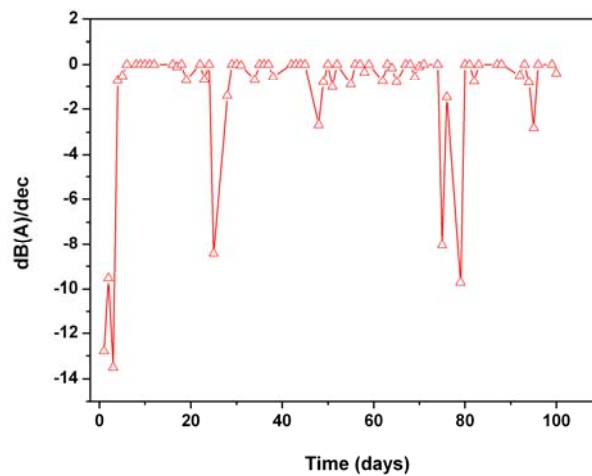


Figura 35. Andamento delle pendenze degli spettri PSD del campione della serie M3 con substrato 1050.

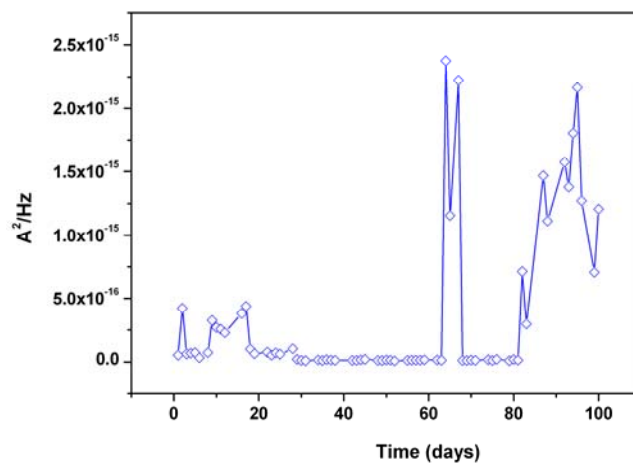


Figura 36. Andamento dei Pbf degli spettri PSD relativi al campione della serie S con substrato 1050.

Discorso analogo può esser fatto per i campioni della serie M3, per i quali si è registrato durante il settantaseiesimo giorno un aumento della pendenza di circa 8 dB/dec (Figura 35). Per quanto concerne i rivestimenti di zirconia ottenuti mediante l'utilizzo di precursori inorganici sul substrato 1050, l'analisi dell'andamento dei Pbf conferma la determinazione di un periodo d'incubazione di 63 giorni ottenuta tramite l'analisi nel dominio del tempo. Si nota, infatti, come dopo 63 giorni vi sia un notevole aumento della densità di potenza spettrale della durata di circa una settimana (Figura 36).

In Tabella 4 sono riassunti i risultati in termini di resistenza di noise (R_n) e periodi d'innescò. Dall'analisi dei dati si deduce come i primer di zirconia, ottenuti mediante l'utilizzo di precursori metallorganici, indipendentemente dal substrato, abbiano fatto registrare resistenze di noise maggiori rispetto quelli ottenuti con l'utilizzo di precursori inorganici.

<i>Substrato</i>	<i>Trattamenti</i>	<i>R_n (KOhm)</i>	<i>Tempo d'innescò (giorni)</i>
1050	C	38,9	60
	F*	80,6	120
	M1	47,5	15
	M2	58,3	44
	M3	56,5	76
	S	33,5	63
6060	C	35,6	80
	M3	51,4	65
	S	36,7	64

Tabella 4. Valori delle resistenze di noise, (*) campioni che non hanno subito attacco corrosivo.

Per quanto riguarda i tempi d'innescò, quelli registrati per i campioni zirconati ottimizzati, sono tali da poter essere considerati competitivi con quelli dei campioni cromatati. In particolare i campioni delle serie M3 depositati sul substrato 1050 hanno garantito ottimi valori di resistenza di noise ed un periodo d'innescò superiore ai campioni cromatati di riferimento.

5.2. Rivestimenti Al₂O₃

5.2.1. Analisi morfologica

In Figura 37 sono riportate le immagini SEM relative al campione trattato in letto fluido per 240 min (campione 4). Ad una prima analisi, a bassi ingrandimenti, il film d'allumina risulta piuttosto compatto e privo di difetti (Figura 37a).

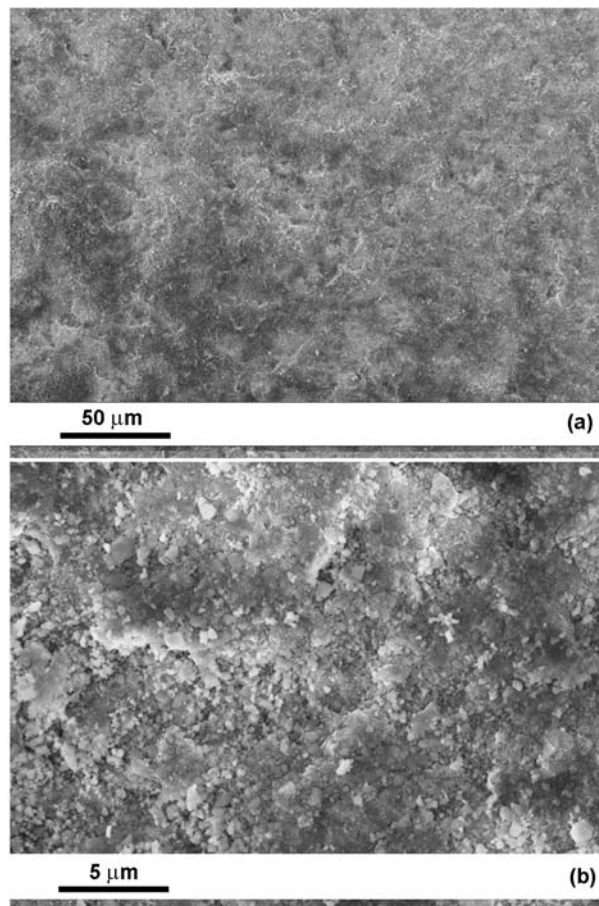


Figura 37. Immagini SEM relative alla superficie del campione 4.

Ad ingrandimenti maggiori (Figura 37b) si nota invece come piccole particelle di allumina non riescano ad aderire perfettamente. Questo aspetto è comune a tutte le tipologie di campioni, infatti, come accennato nella parte introduttiva, mentre le prime particelle di allumina che impattano sul substrato duttile, riescono ad ancorarsi al

substrato deformandolo plasticamente, con l'aumentare del tempo di permanenza nel letto fluido, le condizioni di deposizione peggiorano. In una prima fase l'allumina aderisce direttamente sulla superficie del metallo. Successivamente alla formazione di un primo strato di rivestimento, l'ulteriore permanenza all'interno del letto fluido produce l'adesione di ulteriore allumina negli spazi tra le particelle depositate in precedenza.

I film depositati attraverso letto fluido non sono esenti da difetti. In Figura 38a, infatti, si nota la presenza di una discontinuità nel film del campione di tipologia 4 (240 minuti di trattamento) dalla quale affiora il substrato, mentre in Figura 38b si mette in rilievo ancora una volta la presenza di polveri fini e particelle poco adese al substrato.

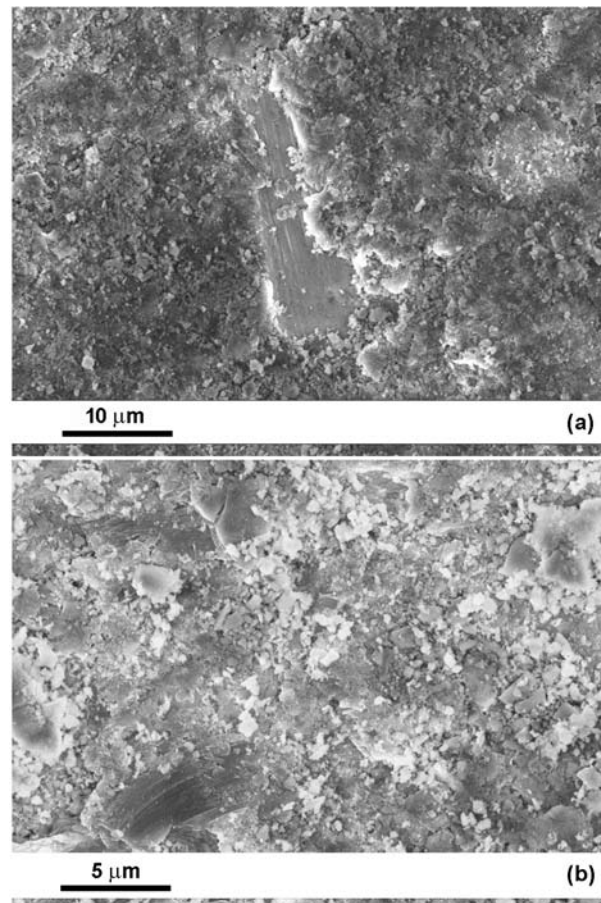


Figura 38. Superficie del campione 4: Discontinuità del film (a), polveri fini (b).

In Figura 39 vengono riportati i difetti superficiali più frequentemente accertati. Come evidenziato precedentemente, sono state riscontrate oltre a delle zone non

completamente rivestite, anche la presenza di piccole cricche superficiali, derivanti sia dalla natura fragile del rivestimento che dagli impatti delle particelle d'allumina sul film già depositato.

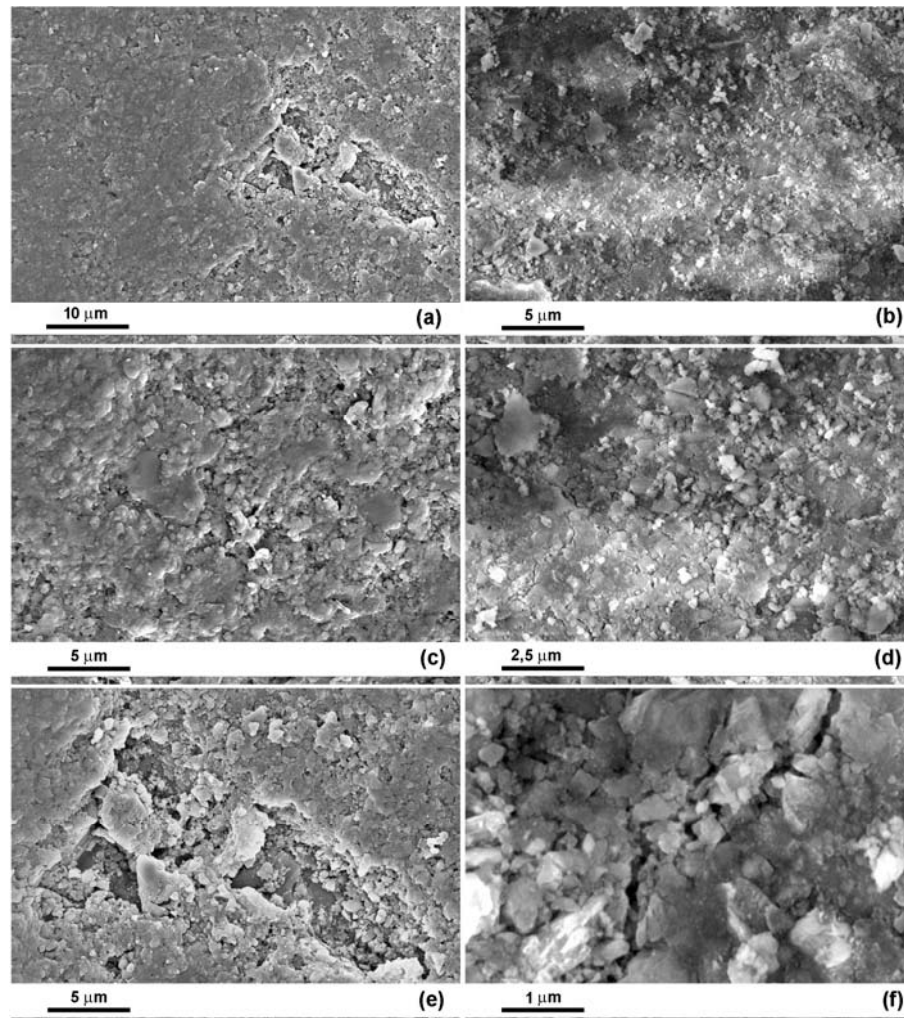


Figura 39. Morfologia superficiale del campione 2: porosità (a, c, e), polveri fini (b, d), piccole cricche (f).

Per verificare le differenze in termini di spessore al variare del tempo di permanenza nel letto fluido, si è inizialmente proceduto alla realizzazione di sezioni metallografiche come quelle riportate in Figura 40. Da queste però non è stato possibile stabilire in maniera univoca gli spessori ed ancor meno un trend di crescita all'aumentare del tempo di deposizione. Dalle analisi delle sezioni trasversali ottenute attraverso rotture fragili in azoto liquido si è potuto appurare in realtà che non vi è un vero e proprio aumento dello

spessore dei film, che per tempi di deposizione superiori ai 30 minuti risultano mediamente dell'ordine dei 10 μm (Figura 41).

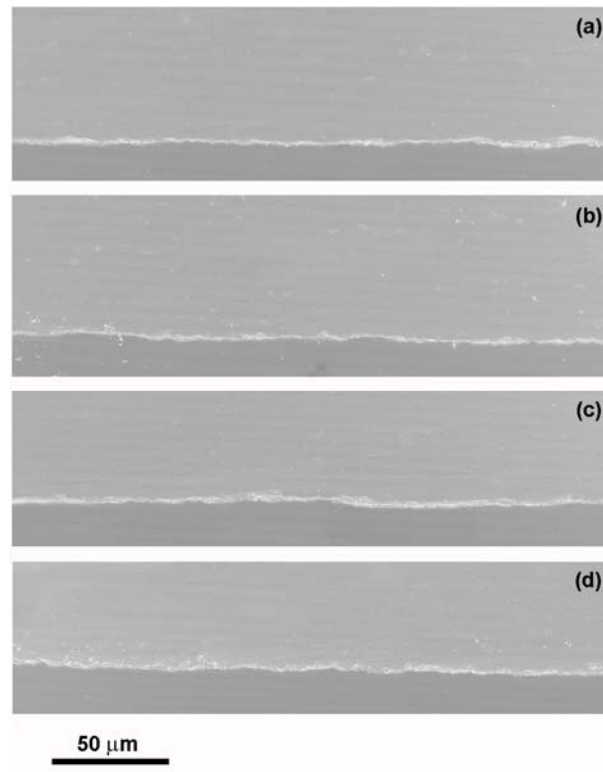


Figura 40. Sezioni trasversali dei campioni trattati in letto fluido per: 30 min (a); 60 min (b); 120 min (c); 240 min (d).

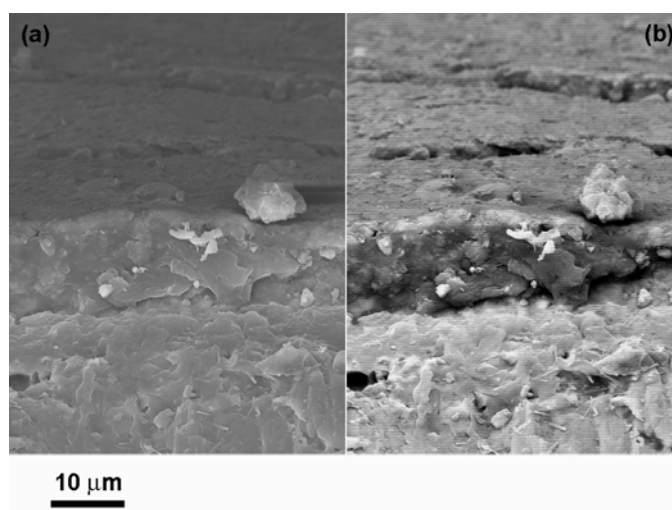


Figura 41. Sezione trasversale ottenuta per rottura fragile del campione 4: SE (a); BS (b).

Il fatto di non osservare un effettivo aumento dello spessore, mentre, come mostrato nella parte introduttiva si registra una crescita in massa del rivestimento (Figura 2), si giustifica solamente considerando un aumento di densità del rivestimento stesso. Il processo di deposizione, infatti, addensa sempre di più le particelle una sull'altra fino a quando non si raggiunge la condizione per cui nessuna particella riesce più ad ancorarsi efficacemente sul rivestimento già formatosi.

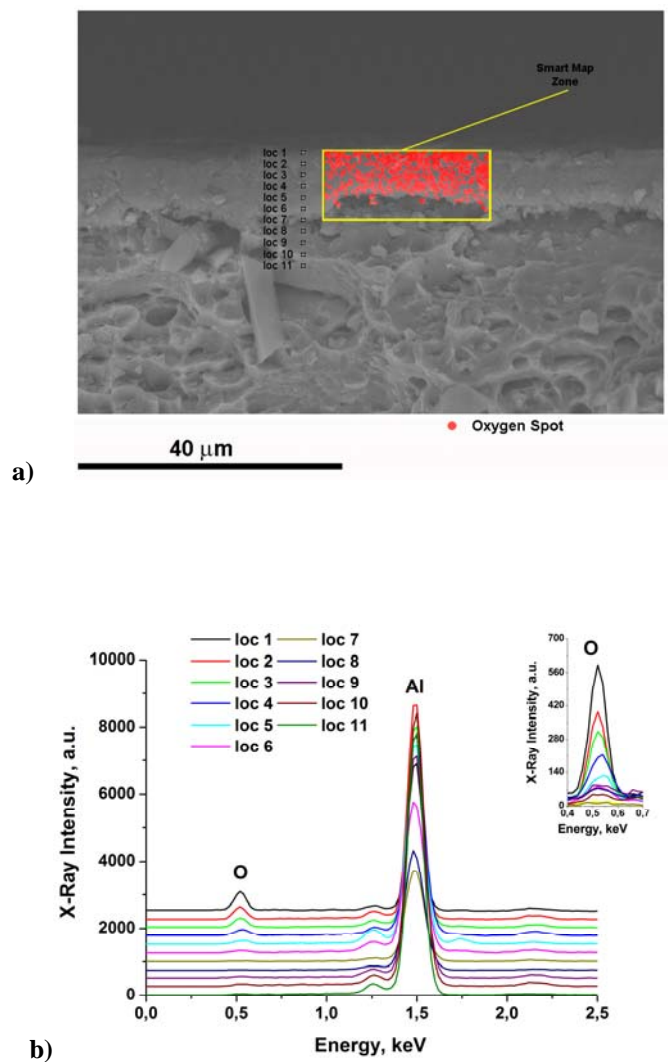


Figura 42. Campione 4: a) sezione trasversale ottenuta per rottura fragile, b) analisi EDS.

Il rivestimento che si ottiene utilizzando la tecnologia a letto fluido, in realtà non risulta omogeneo. Quello che si ottiene, infatti, è un “graded” ovvero un rivestimento in cui solo lo strato superficiale risulta essere allumina pura (Figura 42).

A conferma di quanto detto, dalla Figura 43 si può osservare come la percentuale di ossigeno decresca in maniera sostanzialmente lineare fino al raggiungimento dell'interfaccia film-substrato (punto 7) per rimanere poi costante.

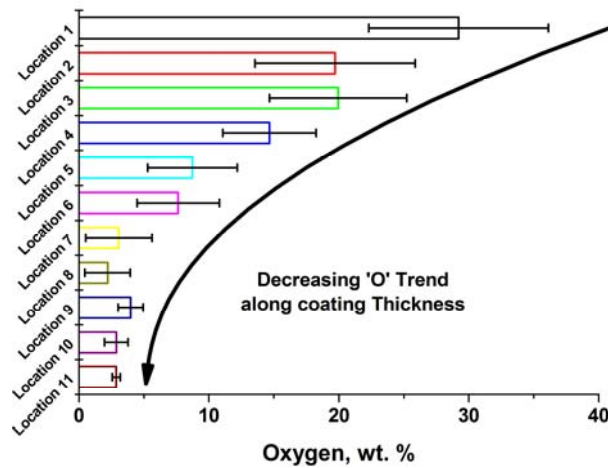


Figura 43. Andamento dell'ossigeno in relazione ai siti riportati in Figura 42

Per quanto concerne i parametri di rugosità, si riportano in Figura 44 i risultati ottenuti attraverso la ricostruzione 3D delle superfici, analizzate al microscopio confocale, dei campioni trattati per tempi diversi in letto fluido.

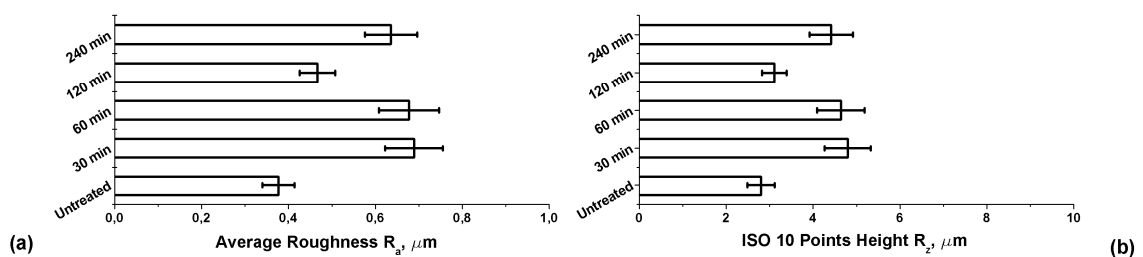


Figura 44. Parametri di rugosità dei campioni trattati e del substrato tal quale.

Dalle analisi eseguite è chiaro che a seguito del processo di deposizione la rugosità aumenta. Infatti i campioni non trattati risultano avere una rugosità minore ($R_a < 0.4 \mu\text{m}$, $R_z < 3 \mu\text{m}$), mentre i campioni rivestiti sono caratterizzati da valori molto simili

tranne che per il campione trattato per 120 minuti in letto fluido che risulta avere una rugosità significativamente minore sia in termini di R_a che di R_z . Alla luce di quanto detto finora, quindi, almeno da un punto di vista meramente morfologico, è piuttosto evidente che tempi di deposizione maggiori di 120 minuti, oltre a non incrementare né la massa né lo spessore del rivestimento non giovino nemmeno in termini di rugosità superficiale.

5.2.2. Prove di corrosione

5.2.2.1. Analisi del potenziale di libera corrosione

L'analisi della variazione del potenziale a circuito aperto (O.C.P.) non consente di stabilire la velocità di corrosione di un metallo, ma permette ugualmente di ottenere importanti informazioni circa sullo stato del sistema. Brusche variazioni di questo parametro, infatti, sono usualmente conseguenza di fenomeni come il danneggiamento del film passivo o come nel caso in esame, del rivestimento superficiale.

Dall'analisi dell'andamento del potenziale di libera corrosione del campione trattato in letto fluido per 30 minuti (campione 1) è possibile notare un importante decremento durante i primi cinque giorni d'immersione (Figura 45), associato probabilmente alle fasi d'innesco e propagazione dei primi fenomeni corrosivi sulla superficie del metallo. Durante i giorni successivi e praticamente per tutto il corso della sperimentazione, il potenziale si attesta sul valor medio di -0.725 V con dei picchi registrati durante i giorni 22 e 32.

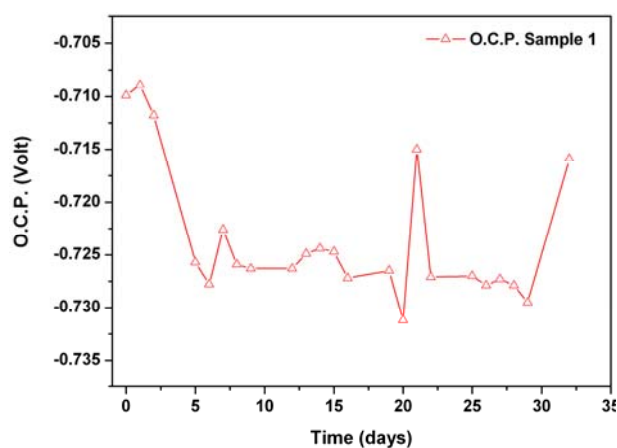


Figura 45. Andamento del potenziale di libera corrosione per il campione 1 al variare dei giorni d'immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.

Il campione 2 ha mostrato un andamento molto simile al campione 1 (Figura 46) sebbene il potenziale relativo alle prime ore d'immersione sia leggermente maggiore. Anche in questo caso dopo cinque giorni d'immersione è possibile notare una

diminuzione del potenziale di circa 20 mV con oscillazioni sicuramente molto più contenute rispetto al campione 1 nell'intorno del valor medio di -0.727V.

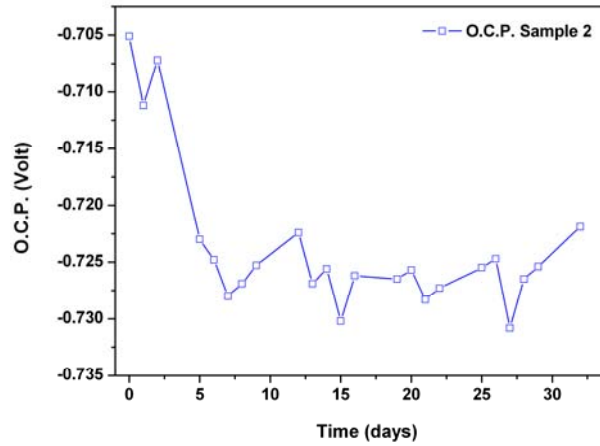


Figura 46. Andamento del potenziale di libera corrosione per il campione 2 al variare dei giorni d'immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.

In Figura 47 sono riportate le variazioni dell'O.C.P. del campione 3, per il quale valgono sostanzialmente le stesse considerazioni fatte per i campioni 1 e 2. Anche in questo caso, infatti la netta diminuzione dell'O.C.P. durante i primi cinque giorni d'immersione è da associare presumibilmente all'innesco ed alla propagazione dei primi fenomeni corrosivi.

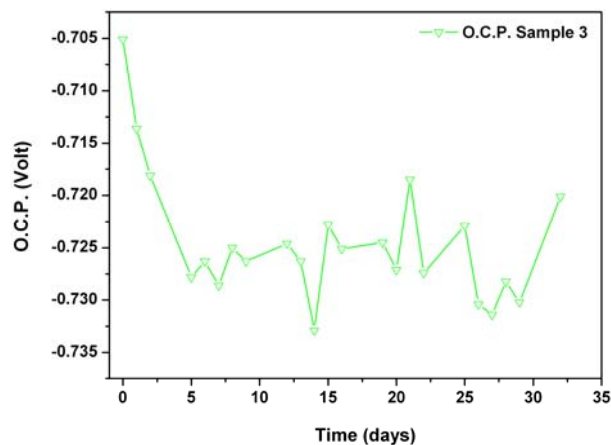


Figura 47. Andamento del potenziale di libera corrosione per il campione 3 al variare dei giorni d'immersione nella soluzione acquosa NaCl 3%.

Come per il campione 2, il potenziale misurato durante le prime ore d'immersione è pari a -0.705 V, mentre le oscillazioni del potenziale durante il corso della prova sono comprese tra -0.720 V e -0.730 V. In generale gli andamenti del potenziale di libera corrosione sono molto simili tra loro. Anche per il campione 4, che ha mostrato in assoluto il valore di potenziale maggiore durante le prime ore d'immersione, si sono manifestati dei fenomeni corrosivi dopo circa cinque giorni d'immersione, un intervallo di tempo nel quale si osserva un chiaro e deciso abbassamento dell'O.C.P. (Figura 48). In seguito è possibile individuare tre zone: la prima tra il sesto ed il dodicesimo giorno, in cui il potenziale rimane praticamente costante nell'intorno di -0.725 V; la seconda, fino a circa il ventunesimo giorno, in cui il potenziale inizialmente tende ad aumentare raggiungendo il valore di -0.720 V ed in seguito decresce repentinamente di oltre 10 mV, infine l'ultima zona caratterizzata da valori del potenziale piuttosto stabili nell'intorno di -0.727 V.

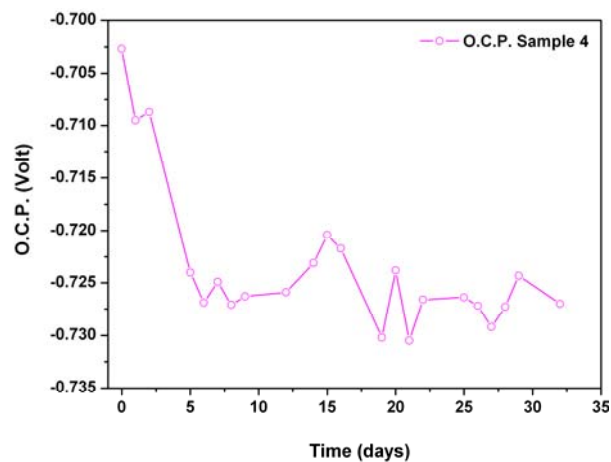


Figura 48. Andamento del potenziale di libera corrosione per il campione 4 al variare dei giorni d'immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.

5.2.2.2. Analisi degli spettri d'impedenza (3% NaCl)

Come esposto precedentemente l'analisi dei dati d'impedenza è stata condotta grazie al software Zview Version 2.6 implementato con il metodo dei minimi quadrati non lineare (NLLS).

Una volta impostato il corretto circuito elettrico equivalente, il codice di calcolo determina il valore di ognuno degli elementi del circuito e l'errore che questi commettono nel fittare i dati sperimentali. Sono inoltre presenti i valori di due test statistici: il test del χ^2 (Chi quadro) ed il test della somma dei quadrati pesati (Weighted Sum of Squares).

La corrosione subita dai campioni analizzati è stata di tipo localizzato (pitting). Una volta che l'elettrolita permea attraverso le porosità del film, raggiunge la superficie del metallo e attiva fenomeni corrosivi proprio in prossimità delle discontinuità del film. Naturalmente il tempo necessario perché si inneschino dei fenomeni è strettamente legato alle caratteristiche superficiali come la porosità e lo spessore del film, nonché al tipo di ambiente in cui è posto il materiale.

I modelli elettrici utilizzati per l'analisi sono stati inizialmente due: il primo coincidente con il classico circuito di Randles, costituito da un'unica maglia RC ed il secondo modello utilizzato tipicamente per i metalli rivestiti (Figura 49). La spiegazione fisica dell'utilizzo di un modello con una sola maglia è da ricercarsi nella modalità con cui avviene l'attacco corrosivo su questi materiali. Quando l'elettrolita non ha ancora raggiunto il substrato, e quindi non si sono attivati fenomeni corrosivi, dallo spettro d'impedenza è possibile evidenziare una sola costante di tempo che tiene conto sia della risposta del rivestimento che di quella del substrato [56-58].

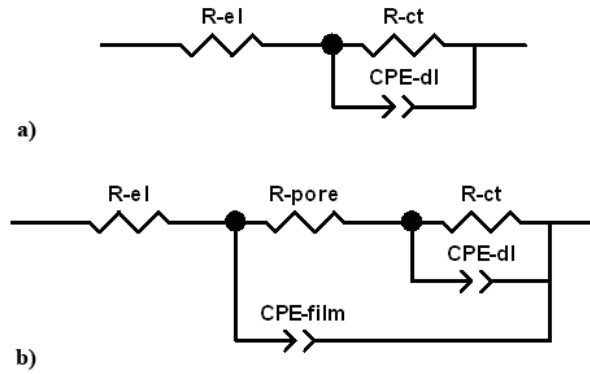


Figura 49. Circuiti elettrici equivalenti utilizzati: Randles (a) doppia maglia RC parallelo (b).

Il modello elettrico equivalente che si utilizza normalmente per lo studio dei rivestimenti depositati su substrato metallico è invece quello caratterizzato dalla presenza di una doppia maglia RC parallelo. Alla resistenza dell'elettrolita (R_{el}), segue il parallelo tra la capacità del film (C_{film}) e la resistenza delle microcavità (R_{pore}), esprimibili rispettivamente come:

$$C_{film} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 (1-P)A}{d}$$

$$R_{pore} = \frac{\rho l}{PA}$$

Dove ρ è la resistività della soluzione nei pori, l ed A sono rispettivamente la profondità media e l'area totale, P la porosità del film, ϵ_0 ed ϵ_r le costanti dielettriche del vuoto e del rivestimento mentre d rappresenta lo spessore del film. Altri due elementi descrivono invece il comportamento del substrato, la resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) legata alla corrente di scambio I_0 , in prima approssimazione assimilabile alla resistenza di polarizzazione:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF I_0} \cong R_p$$

ed alla capacità del doppio strato (C_{dl}):

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \epsilon_{el} PA}{d}$$

L'uso di elementi capacitivi ideali per l'analisi dei sistemi in libera corrosione reali fornisce però il più delle volte scarsi risultati. Le incongruenze tra i dati di laboratorio ed i fit ottenuti con l'utilizzo di condensatori ideali sono da attribuirsi alla rugosità del metallo. A causa di questa la superficie geometrica esposta all'elettrolita risulta minore rispetto quella effettiva e questo provoca una depressione del semicerchio negli spettri di impedenza. Questo rende necessario l'utilizzo di elementi non ideali (Constant Phase Element). Il condensatore non ideale si distingue quindi da quello reale per l'introduzione di un esponente all'espressione dell'impedenza:

$$Z(\text{CPE}) = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}$$

dove l'esponente n assume un valore minore dell'unità quando la superficie presenta una rugosità non nulla ed un valore unitario nel caso ideale [59, 60].

Il software Zplot 2.6 utilizzato per l'analisi dei dati di laboratorio, fornisce i valori di Y_0 e dell'esponente n , rispettivamente indicati come CPE-T e CPE-P. Tali modelli però non sono stati sempre in grado di fittare efficacemente i dati di laboratorio essendo stata più volte accertata una risposta alle basse frequenze tipica dei fenomeni diffusivi. I difetti presenti nel rivestimento e la natura di questo, provvedono, infatti, alla diffusione di specie chimiche come l'ossigeno all'interfacce substrato-film e film-elettrolita, nonché all'interno del rivestimento. Si è reso necessario, quindi, in alcuni casi introdurre nei classici circuiti elettrici l'elemento di Warburg. L'impedenza di Warburg Z_w riassume le proprietà di trasporto di massa per diffusione all'interno della soluzione, considerando quindi lo spessore dello strato di diffusione infinito. Tale impedenza è definita come:

$$(Z_w)_\infty = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$$

Dove σ è una costante funzione dei coefficienti di diffusione delle specie chimiche presenti all'interfaccia. Una modificazione di tale impedenza è quella che riassume le proprietà di trasporto di massa nel caso di strati di diffusione con spessori finiti (come nel caso dei rivestimenti) definita come:

$$(Z_w)_{finite} = \frac{R \tanh(Tj\omega)^P}{(Tj\omega)^P}$$

Dove R rappresenta il valore dell'impedenza per $\omega = 0$, T il rapporto L^2/D tra lo spessore dello strato di diffusione ed il coefficiente di diffusione mentre P è un coefficiente che può assumere valori compresi tra $0 \div 1$ [61-63]. I circuiti elettrici equivalenti vengono quindi modificati come in Figura 50.

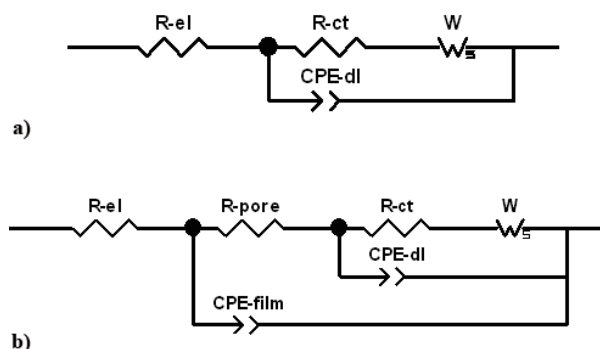


Figura 50. Circuiti elettrici equivalenti modificati con l'introduzione dell'impedenza di Warburg: Randles (a) doppia RC (b).

In Figura 51 sono riportati gli spettri d'impedenza del campione 1, nella rappresentazione di Nyquist, al variare dei giorni d'immersione nella soluzione acquosa di NaCl al 3%. All'aumentare del tempo d'immersione è possibile evidenziare come l'intercetta del prolungamento del semicerchio con l'asse delle ascisse si sposti verso valori più elevati, quindi verso valori di resistenza al trasferimento di carica maggiori. Da quanto detto se ne deduce un certo miglioramento delle caratteristiche di resistenza alla corrosione. Questa analisi è però fuorviante, infatti dall'esame visivo dei campioni

immersi e da quanto registrato attraverso gli andamenti dei potenziali di libera corrosione è noto come i primi fenomeni corrosivi si siano attivati già dopo circa cinque giorni d'immersione. L'aumento della resistenza al trasferimento di carica sarebbe, infatti, da attribuire all'occlusione di alcuni pits da parte dei prodotti di corrosione, occlusione favorita dalle condizioni stagnanti dell'elettrolita ed dalla geometria della cella elettrochimica.

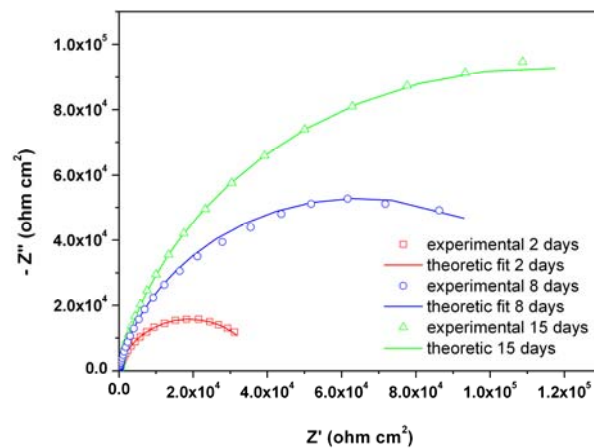


Figura 51. Diagramma di Nyquist del campione 1 al variare dei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

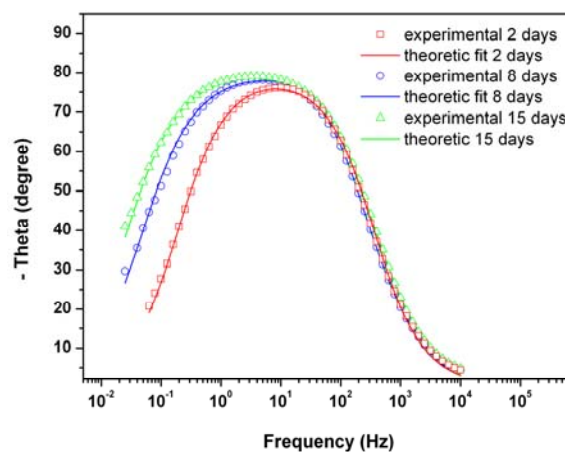
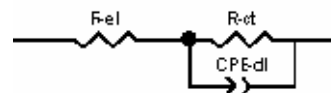


Figura 52. Diagramma di Bode nella rappresentazione fase-frequenza del campione 1 al variare dei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Analizzando i diagrammi di Bode nella rappresentazione fase-frequenza di Figura 52 si evince come quello relativo al secondo giorno d'immersione è caratterizzato dalla

presenza di un unico picco alla frequenza caratteristica di 10 Hz, non è quindi possibile discernere il contributo del film da quello del substrato poiché l'elettrolita non ha ancora permeato all'interno delle porosità del rivestimento.

I diagrammi relativi all'ottavo ed al quindicesimo giorno d'immersione sono caratterizzati, invece da un picco allargato generato dalla sovrapposizione di due risposte con costanti di tempo simili, una a frequenza maggiore, relativa alla risposta del rivestimento, una a frequenza minore, relativa alla risposta del substrato, segno che l'elettrolita ha raggiunto il substrato ed ha iniziato ad attivare i primi fenomeni corrosivi. In tutte le rappresentazioni, oltre ai dati sperimentali vengono mostrati anche i fit ottenuti attraverso l'utilizzo di un opportuno circuito elettrico equivalente. In Figura 53 è riportata l'analisi statistica relativa al fit dei dati ottenuti durante il secondo giorno d'immersione.



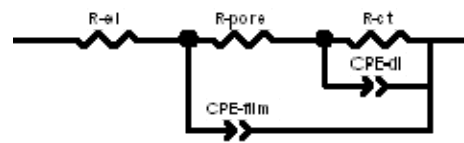
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R-el	Free(+)	46.87	0,16686	0,35601
R-ct	Free(+)	37832	231,9	0,61297
CPE-dl-T	Free(+)	2,2568E-5	9,7429E-8	0,43171
CPE-dl-P	Free(+)	0,88574	0,00091024	0,10277
Chi-Squared		0,0054807		
Weighted Sum of Squares		0,055903		

Figura 53. Circuito elettrico equivalente ed analisi statistica dei dati sperimentali del campione 1 dopo due giorni d'immersione nella soluzione acquosa di 3% NaCl.

Come detto precedentemente la presenza di un'unica costante di tempo nello spettro d'impedenza suggerisce l'utilizzo di un circuito con una sola maglia RC coincidente con il classico circuito di Randles. La bontà di tale scelta viene confermata dall'analisi statistica riportata in Figura 53.

In Figura 54 si riporta invece il circuito a due maglie utilizzato per l'analisi dei dati del campione 1 ottenuti durante l'ottavo ed il quindicesimo giorno di prova. Come si può

evincere dall'analisi statistica, l'uso del circuito con due elementi RC ha fornito buoni risultati con errori percentuali contenuti e con valori dei test statistici più che accettabili.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R-el	Fixed(X)	44,98	N/A	N/A
R-pore	Free(+)	60,89	4,2731	7,0177
R-ct	Free(+)	2,2984E5	1982	0,86234
CPE-dl-T	Free(+)	1,4372E-5	1,1554E-7	0,80392
CPE-dl-P	Fixed(X)	0,82132	N/A	N/A
CPE-film-T	Free(+)	6,877E-6	7,7486E-8	1,1267
CPE-film-P	Fixed(X)	0,98761	N/A	N/A
Chi-Squared:		0,00041946		
Weighted Sum of Squares:		0,04614		

Figura 54. Circuito elettrico equivalente ed analisi statistica dei dati sperimentali del campione 1 dopo 15 giorni d'immersione nella soluzione acquosa di NaCl 3%.

In Tabella 5 vengono riassunti i risultati ottenuti dallo studio condotto sul campione 1, la resistenza al trasferimento di carica si attesta mediamente su valori piuttosto elevati pari a circa $180 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Inoltre il fatto che il valore della resistenza delle porosità R_{pore} tenda ad aumentare e che la capacità del film rimanga praticamente costante, tenuto conto delle relazioni che legano tali parametri alla porosità del film, confermerebbe l'azione di parziale protezione svolta dai prodotti di corrosione, nonché la loro influenza sulla risposta in frequenza del sistema.

Campione 1	Rel (Ωcm^2)	Rpore (Ωcm^2)	CPE-film (s^n / Ω)	n-film	Rct (Ωcm^2)	CPE-dl (s^n / Ω)	n-dl	W-R (Ωcm^2)	W-R (s)	W-P
Tempo d'immersione (day)										
30 min.	43.71	N/A	N/A	N/A	8.89E+04	2.13E-05	0.87	N/A	N/A	N/A
1	43.67	N/A	N/A	N/A	1.23E+05	2.34E-05	0.87	N/A	N/A	N/A
2	46.87	N/A	N/A	N/A	3.78E+04	2.25E-06	0.88	N/A	N/A	N/A
5	51.61	N/A	N/A	N/A	8.66E+04	2.14E-05	0.88	N/A	N/A	N/A
6	46.76	44.02	5.84E-06	1	9.55E+04	1.63E-06	0.82	N/A	N/A	N/A
7	49.34	47.34	5.70E-06	1	1.10E+05	1.59E-06	0.83	N/A	N/A	N/A
8	51.22	43.71	4.66E-06	0.99	1.31E+05	1.73E-06	0.82	N/A	N/A	N/A
9	52.5	47.61	6.94E-06	0.97	1.23E+05	1.44E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
12	47.86	102.2	1.05E-05	0.94	1.68E+05	1.04E-05	0.83	2.98E+05	35.50	0.53
13	46.26	51.08	6.12E-06	0.99	1.84E+05	1.50E-05	0.82	N/A	N/A	N/A
14	46.26	125.6	6.40E-06	0.9	1.88E+05	1.47E-05	0.81	N/A	N/A	N/A
15	44.98	60.89	6.87E-06	0.98	2.30E+05	1.44E-05	0.82	N/A	N/A	N/A
16	46.92	64.43	8.08E-06	0.96	1.98E+05	1.26E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
19	42.75	66.29	8.82E-06	0.96	2.42E+05	1.19E-05	0.82	N/A	N/A	N/A
20	47.86	105.6	4.98E-06	0.99	2.50E+05	1.58E-05	0.82	2.89E+05	51.51	0.58
21	43.32	75.15	1.09E-05	0.94	2.29E+05	9.54E-06	0.83	N/A	N/A	N/A
22	43.48	76.61	8.60E-06	0.96	2.84E+05	1.14E-05	0.82	N/A	N/A	N/A
25	46.63	71.68	8.80E-06	0.96	2.77E+05	1.08E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
26	45.31	123.5	1.43E-05	0.91	2.22E+05	5.07E-06	0.88	2.97E+05	94.00	0.56
27	41.47	105.1	1.40E-05	0.91	1.89E+05	5.78E-06	0.87	2.73E+05	102.40	0.56
28	44.86	66.57	7.50E-06	0.98	2.03E+05	1.26E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
29	47.52	73.69	8.33E-06	0.95	2.58E+05	1.20E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
32	46.01	72.74	7.15E-06	0.98	2.37E+05	1.24E-05	0.82	N/A	N/A	N/A

Tabella 5. Parametri elettrochimici del campione 1 ottenuti mediante EIS al variare dei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Analizzando gli spettri d'impedenza del campione 2, ovvero del campione trattato in letto fluido per 60 min, si possono essenzialmente fare delle considerazioni analoghe a quelle fatte per il campione 1. In Figura 55, dove si riportano gli spettri d'impedenza nella rappresentazione di Nyquist, è possibile notare come la resistenza al trasferimento di carica decresca dal giorno 15 al giorno 16 a causa della propagazione di fenomeni corrosivi sulla superficie del metallo.

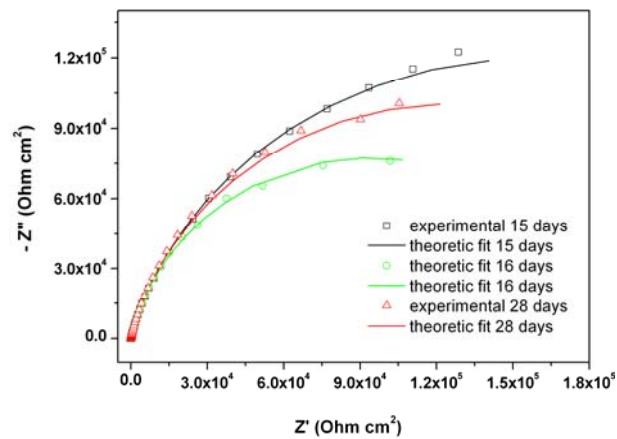
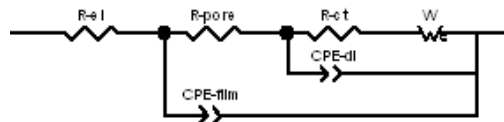


Figura 55. Spettri d'impedenza del campione 2 ottenuti durante i giorni 15,16 e 28.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R-el	Fixed(×)	50.39	N/A	N/A
R-pore	Fixed(×)	53.17	N/A	N/A
R-ct	Free(+)	2.0574E5	3940	1.915
W-R	Free(+)	2.4994E5	7624.4	3.0605
W-T	Fixed(×)	116.8	N/A	N/A
W-P	Fixed(×)	0.37466	N/A	N/A
CPE-dl-T	Free(+)	1.2408E-5	5.5617E-7	4.4824
CPE-dl-P	Free(+)	0.80702	0.0019978	0.24755
CPE-film-T	Free(+)	1.1329E-5	5.1449E-7	4.5414
CPE-film-P	Free(+)	0.91591	0.0047997	0.52404
Chi-Square d:		5.6699E-5		
Weighted Sum of Squares:		0.0063503		

Figura 56. Circuito elettrico equivalente ed analisi statistica dei dati sperimentali del campione 2 dopo 15 giorni d'immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.

Analogamente a quanto evidenziato per il campione 1, la particolare geometria della cella, unita alle condizioni stagnanti dell'elettrolita, hanno favorito il depositarsi dei prodotti di corrosione sulla superficie, con un conseguente aumento della resistenza al trasferimento di carica durante i giorni successivi.

Per quanto concerne i circuiti elettrici equivalenti utilizzati, questi sono stati gli stessi adottati per il campione 1 sebbene per alcuni spettri si sia resa necessaria l'utilizzo dell'impedenza di Warburg per diminuire ulteriormente l'errore nei fit (Figura 56). In Tabella 6 vengono riassunti i risultati ottenuti dallo studio condotto sul campione 2. Rispetto al campione 1, la resistenza al trasferimento di carica è risultata essere superiore del 24 %, attestandosi, infatti, sul valor medio di $223 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, si nota inoltre come sia la resistenza R_{pore} che la capacità del film anche in questo caso tendano ad aumentare.

Campione 2	Rel (Ωcm^2)	Rpore (Ωcm^2)	CPE-film (s^n / Ω)	n-film	Rct (Ωcm^2)	CPE-dl (s^n / Ω)	n-dl	W-R (Ωcm^2)	W-T (s)	W-P
Tempo d'immersione (day)										
30 min.	48.27	N/A	N/A	N/A	1.24E+05	2.36E-05	0.85	N/A	N/A	N/A
1	49.04	N/A	N/A	N/A	1.94E+05	2.73E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
2	49.03	N/A	N/A	N/A	9.45E+04	2.57E-05	0.85	N/A	N/A	N/A
5	56.11	39.22	6.80E-06	0.96	1.25E+05	1.75E-05	0.8	1.57E+05	39.21	0.56
6	52.74	40.62	8.86E-06	0.93	1.17E+05	1.55E-05	0.8	1.41E+05	26.23	0.57
7	54.81	39.03	7.59E-06	0.95	1.60E+05	1.66E-05	0.8	1.49E+05	27.38	0.54
8	58.56	39.58	7.98E-06	0.94	1.64E+05	1.62E-05	0.8	1.41E+05	62.60	0.50
9	57.82	48.63	1.11E-05	0.9	1.56E+05	1.23E-05	0.82	1.55E+05	18.98	0.51
12	50.53	52.87	1.08E-05	0.91	2.13E+05	1.29E-05	0.8	2.80E+05	109.00	0.56
13	52.07	53.41	1.06E-05	0.92	1.95E+05	1.37E-05	0.8	2.55E+05	105.70	0.50
14	51.76	58.24	1.05E-05	0.92	2.09E+05	1.36E-05	0.8	1.69E+05	54.93	0.54
15	50.39	53.17	1.13E-05	0.91	2.06E+05	1.24E-05	0.8	2.50E+05	116.80	0.37
16	53.47	158.8	1.78E-05	0.87	1.89E+05	4.90E-06	0.86	N/A	N/A	N/A
19	49.47	64.81	1.25E-05	0.9	2.28E+05	1.23E-05	0.8	2.29E+05	131.20	0.54
20	49.88	55.95	1.06E-05	0.92	2.44E+05	1.34E-05	0.8	1.89E+05	81.93	0.53
21	46.48	65.47	2.43E-05	0.84	3.03E+05	4.99E-07	1	N/A	N/A	N/A
22	51.2	57.29	1.07E-05	0.92	2.87E+05	1.26E-05	0.8	1.73E+05	15.84	0.58
25	52.17	64.28	1.08E-05	0.92	3.00E+05	1.20E-05	0.8	3.14E+05	135.10	0.40
26	48.89	68.07	1.37E-05	0.9	2.39E+05	9.59E-06	0.81	3.00E+05	91.08	0.54
27	47.96	57.7	1.32E-05	0.9	2.06E+05	1.08E-05	0.81	2.11E+05	59.96	0.50
28	46.24	35.65	4.57E-05	0.85	3.18E+05	2.46E-05	0.85	N/A	N/A	N/A
29	50.58	62.94	2.22E-05	0.86	2.83E+05	8.05E-07	0.99	2.11E+05	52.19	0.57
32	50.78	63.04	4.02E-05	0.13	5.74E+05	2.21E-05	0.87	3.02E+05	21.50	0.52

Tabella 6. Parametri elettrochimici del campione 2 ottenuti mediante EIS al variare dei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Per quanto riguarda il campione 3, sebbene questo abbia beneficiato di un trattamento nel letto fluido per un tempo maggiore rispetto i campioni finora esaminati (120 minuti), da quanto emerso dalla sperimentazione, l'elettrolita sembrerebbe esser riuscito a permeare più velocemente all'interno delle discontinuità del film. I due diversi contributi, del substrato e del film depositato, sono evidenziabili, infatti, già dopo il primo giorno d'immersione. Questo è rilevabile dal diagramma di Bode nella rappresentazione fase-frequenza di Figura 57, nel quale si nota, appunto, in maniera chiara il contributo del substrato alle basse frequenze. Questo risultato viene confermato dall'analisi statistica dei fit dei diagrammi di impedenza riportata in Figura 58 ed in Figura 59.

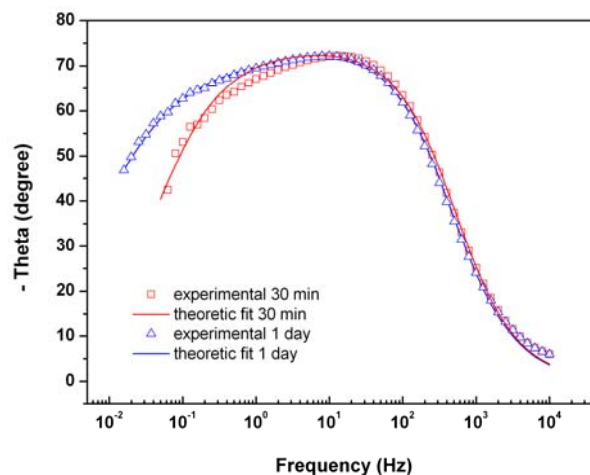
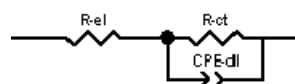
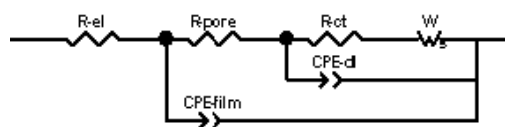


Figura 57. Diagramma di Bode nella rappresentazione fase-frequenza del campione 3 relativo ai primi 30 minuti ed al primo giorno d'immersione nella soluzione 3% NaCl.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R-el	Free(+)	41,83	0,43547	1,041
R-ct	Free(+)	1,041E5	3205,4	3,0792
CPE-dl-T	Free(+)	2,8349E-5	2,7962E-7	0,98635
CPE-dl-P	Free(+)	0,82945	0,0021421	0,25826
Chi-Squared		0,0035226		
Weighted Sum of Squares:		0,36635		

Figura 58. Circuito elettrico equivalente ed analisi statistica dei dati sperimentali del campione 3 dopo 30 min d'immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R-el	Fixed(×)	46.76	N/A	N/A
R-pore	Free(+)	30.29	1.8059	5.962
R-ct	Free(+)	1.427E5	990.28	0.69396
W-R	Fixed(×)	1.8428E5	N/A	N/A
W-T	Free(+)	48.65	3.3902	6.9686
W-P	Fixed(×)	0.78946	N/A	N/A
CPE-dl-T	Free(+)	2.4672E-5	7.5594E-8	0.3064
CPE-dl-P	Free(+)	0.78676	0.0011023	0.14011
CPE-film-T	Fixed(×)	4.5446E-6	N/A	N/A
CPE-film-P	Free(±)	0.99	0.0019205	0.19399
Chi-Squared:		0.00020671		
Weighted Sum of Squares:		0.023979		

Figura 59. Circuito elettrico equivalente ed analisi statistica dei dati sperimentali del campione 3 dopo cinque giorni d’immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.

Analizzando i dati di Tabella 7, relativi alle misure d’impedenza eseguite sul campione trattato in letto fluido per 120 minuti, si evince come la R_{pore} assuma valori minori rispetto quelli registrati per il campione 1 ed il campione 2, ovvero il campione 3 sarebbe caratterizzato da una porosità del film maggiore o comunque da un numero di difetti superficiali superiore.

Questo sembrerebbe non in linea con quanto messo in luce attraverso l’analisi morfologica dei campioni, dove ricordiamo il campione 3 si era distinto per il minor valore di rugosità. Va ricordato però che il parametro di rugosità definito nell’analisi morfologica è stato stabilito a fronte di una scansione topografica dei campioni di 4000 punti distanziati uno dall’altro di 4 mm, valore di mesh sicuramente non confrontabile con le dimensioni delle microcricche/microporosità presenti sulla superficie dei campioni e documentate anche in Figura 39 del paragrafo 5.2.1

I risultati elettrochimici risultano congruenti tra loro, infatti al di là dei tempi d’innesco che sembrerebbero esser minori, anche la resistenza al trasferimento di carica dei campioni trattati in letto fluido per 120 minuti risulta essere mediamente inferiore ($194 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) rispetto quella dei campioni trattati per 60 minuti ($223 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Campione 3	Rel (Ωcm^2)	Rpore (Ωcm^2)	CPE-film (s^n/Ω)	n-film	Rct (Ωcm^2)	CPE-dl (s^n/Ω)	n-d	W-R (Ωcm^2)	W-T (s)	W-P
Tempo d'immersione (day)										
30 min.	41.83	N/A	N/A	N/A	1.04E+05	2.83E-05	0.83	N/A	N/A	N/A
1	43.4	27.58	7.39E-06	0.96	1.51E+05	2.58E-05	0.73	1.56E+05	7.02	0.52
2	45.01	18.61	2.43E-06	1	9.05E+04	2.90E-05	0.78	1.60E+04	27.81	0.52
5	46.76	30.29	4.65E-06	0.99	1.43E+05	2.45E-05	0.78	1.84E+05	48.65	0.78
6	46.49	32.1	5.84E-06	0.97	1.37E+05	2.34E-05	0.78	1.60E+05	41.17	0.54
7	47.33	32.22	4.48E-06	0.96	1.49E+05	2.23E-05	0.78	1.29E+05	13.22	0.54
8	48.67	32.32	5.10E-06	0.98	1.66E+05	2.41E-05	0.78	1.90E+05	46.91	0.72
9	50.34	30.64	5.29E-06	0.98	2.06E+05	2.39E-05	0.78	N/A	N/A	N/A
12	43.12	40.67	8.39E-06	0.94	2.05E+05	2.03E-05	0.78	1.72E+05	18.91	0.56
13	43.91	39.75	8.69E-06	0.93	2.05E+05	2.06E-05	0.78	1.16E+05	31.10	0.57
14	43.87	45.2	8.68E-06	0.94	1.99E+05	2.05E-05	0.77	1.86E+05	65.74	0.56
15	43.81	44.77	8.51E-06	0.94	2.14E+05	2.00E-05	0.77	1.87E+05	51.01	0.54
16	43.68	47.59	8.67E-06	0.94	1.93E+05	1.98E-05	0.77	N/A	N/A	N/A
19	42.56	49.7	1.04E-05	0.92	1.93E+05	1.79E-05	0.78	1.93E+05	69.88	0.56
20	42.01	45.17	9.87E-06	0.92	1.99E+05	1.88E-05	0.77	1.20E+05	45.30	0.54
21	41.75	40.93	7.60E-06	0.95	2.55E+05	2.16E-05	0.77	N/A	N/A	N/A
22	43.58	48.76	1.20E-05	0.92	2.28E+05	1.73E-05	0.78	2.16E+05	64.26	0.56
25	44.09	49.21	9.89E-06	0.96	2.52E+05	1.73E-05	0.78	2.18E+05	73.85	0.51
26	41.94	46.96	1.04E-05	0.92	2.11E+05	1.78E-05	0.78	2.38E+05	66.91	0.52
27	40.37	39.63	8.30E-06	0.94	2.16E+05	2.13E-05	0.77	3.84E+05	14.34	0.66
28	40.96	41.81	8.13E-06	0.95	2.31E+05	2.08E-05	0.77	1.27E+05	20.90	0.78
29	43.98	46.68	7.01E-06	0.96	2.66E+05	2.10E-05	0.78	N/A	N/A	N/A
32	43.17	50.6	1.05E-05	0.92	2.43E+05	1.68E-05	0.78	2.05E+05	54.41	0.58

Tabella 7. Parametri elettrochimici del campione 3 ottenuti mediante EIS al variare dei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Analogamente a quanto visto per le altre tipologie, anche per il campione 4, dopo una fase iniziale in cui la resistenza al trasferimento di carica decresce, segue una fase in cui il trend si inverte (Figura 60).

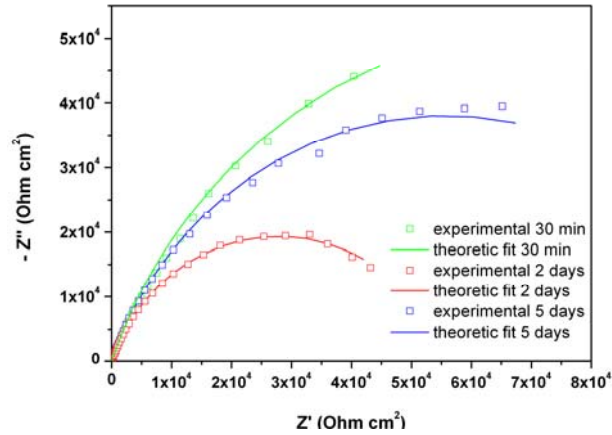
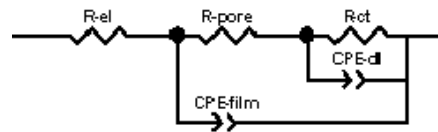


Figura 60. Spettri d'impedenza del campione 4 ottenuti dopo 30 minuti, 2 e 5 giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R-el	Fixed(X)	46,41	N/A	N/A
R-pore	Free(+)	37,97	3,8751	10,206
R-ct	Free(+)	1,4926E5	4436	2,972
CPE-d-T	Free(+)	2,8421E-6	1,0239E-7	3,8753
CPE-d-P	Fixed(X)	0,98849	N/A	N/A
CPE-film-T	Free(+)	3,2355E-5	2,7749E-7	0,85764
CPE-film-P	Fixed(X)	0,7574	N/A	N/A
Chi-Squared:		0,0016682		
Weighted Sum of Squares:		0,17583		

Figura 61. Circuito elettrico equivalente ed analisi statistica dei dati sperimentali del campione 4 dopo 30 minuti d'immersione nella soluzione acquosa 3% NaCl.

Se per il campione trattato in letto fluido per 120 minuti si era riuscito a distinguere il contributo del film da quello del substrato dopo un giorno d'immersione, per il campione trattato in letto fluido per 240 minuti tale distinzione è stata possibile già dopo alcuni minuti d'immersione. Dall'analisi degli spettri d'impedenza è

evidenziabile, infatti, la presenza di due risposte già dopo mezzora. Questo viene confermato dall'analisi di Figura 61. Tale aspetto risulta di fondamentale importanza poiché stabilisce in maniera inequivocabile la presenza di un numero di difetti superficiali crescente al crescere del periodo di permanenza nel letto fluido. Tali difetti hanno evidentemente una grande influenza sulle caratteristiche di resistenza alla corrosione dei rivestimenti. Le scarse caratteristiche di resistenza alla corrosione del campione 4 sarebbero confermate analizzando la Tabella 8. Si nota infatti un aumento sia della resistenza R_{pore} che della capacità del film, mentre in termini di resistenza al trasferimento di carica, questa si attesta mediamente sul valore di $96492 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Valore in assoluto minore di quelli registrati per le altre tipologie.

Campione 4	Rel (Ωcm^2)	Rpore (Ωcm^2)	CPE-film (s^n/Ω)	n-film	Rct (Ωcm^2)	CPE-dl (s^n/Ω)	n-dl	W-R (Ωcm^2)	W-R (s)	W-P
Tempo d'immersione (day)										
30 min.	46.41	37.97	3.24E-05	0.75	1.49E+05	2.64E-06	0.98	N/A	N/A	N/A
1	46.68	21.55	3.68E-06	1	1.30E+05	3.46E-05	0.73	N/A	N/A	N/A
2	51.44	24.83	3.75E-06	0.98	5.60E+04	3.15E-05	0.75	N/A	N/A	N/A
5	53.66	42.88	7.14E-06	0.91	9.58E+04	2.45E-05	0.74	N/A	N/A	N/A
6	54.47	42.93	7.72E-06	0.91	8.98E+04	2.40E-05	0.74	5.09E+04	17.56	0.42
7	58.19	42.12	6.60E-06	0.92	1.11E+05	2.49E-05	0.74	1.01E+05	66.86	0.5
8	57.58	48.75	9.20E-06	0.88	9.57E+04	2.21E-05	0.74	5.29E+04	13.29	0.43
9	49.81	87.33	1.98E-05	0.81	8.44E+04	1.01E-05	0.77	6.91E+04	6.56	0.4
12	53.78	45.29	4.78E-06	0.96	1.84E+05	2.74E-05	0.74	N/A	N/A	N/A
14	53.23	44.33	5.01E-06	0.97	6.22E+04	2.62E-05	0.75	N/A	N/A	N/A
15	52.37	43.69	4.89E-06	0.96	7.15E+04	2.52E-05	0.75	N/A	N/A	N/A
16	53.9	49.29	4.61E-06	0.98	9.68E+04	2.61E-05	0.74	N/A	N/A	N/A
19	49.52	136.8	1.80E-05	0.84	5.84E+04	7.30E-06	0.84	N/A	N/A	N/A
20	48.64	114.5	1.83E-05	0.84	6.78E+04	7.50E-06	0.79	4.13E+05	48.60	0.42
21	50.29	46.3	4.50E-05	0.98	1.28E+05	2.44E-05	0.75	N/A	N/A	N/A
22	50.5	85.05	1.40E-05	0.86	8.50E+04	1.06E-05	0.77	9.66E+04	41.21	0.44
25	48.01	142.5	1.76E-05	0.84	8.24E+04	6.01E-06	0.8	1.20E+05	41.84	0.4
26	45.78	101.3	1.62E-05	0.85	7.93E+04	8.46E-06	0.78	1.34E+05	44.19	0.43
27	47.02	110.7	1.74E-05	0.84	6.97E+04	7.18E-06	0.8	2.35E+05	153.90	0.4
28	46.35	66.66	9.70E-06	0.9	8.82E+04	1.58E-05	0.76	2.99E+05	45.87	0.5
29	53.32	59.8	4.84E-06	0.96	1.12E+05	2.01E-05	0.75	N/A	N/A	N/A
32	51.95	58.55	5.12E-06	0.96	1.26E+05	1.90E-05	0.75	N/A	N/A	N/A

Tabella 8. Parametri elettrochimici del campione 4 ottenuti mediante EIS al variare dei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Riassumendo quanto detto finora, possiamo affermare che in base agli andamenti della resistenza al trasferimento di carica (Figura 62), all'aumentare del periodo di trattamento nel letto fluido le caratteristiche di resistenza alla corrosione raggiungono un massimo per tempi di trattamento non superiori ai 120 minuti. Attraverso l'utilizzo dei circuiti elettrici equivalenti ed in particolare di parametri sensibili alle discontinuità dei film come la resistenza delle porosità e la capacità del film si è potuto appurare come all'aumentare del tempo di trattamento in letto fluido vi sia una netta diminuzione dei tempi d'innescio, dovuta presumibilmente ad un incremento dei difetti del film stesso. Tale ipotesi verrebbe confermata, inoltre, da altre misure d'impedenza eseguite in soluzione 0.5% di NaCl di cui si riporta solamente il grafico riassuntivo di Figura 63.

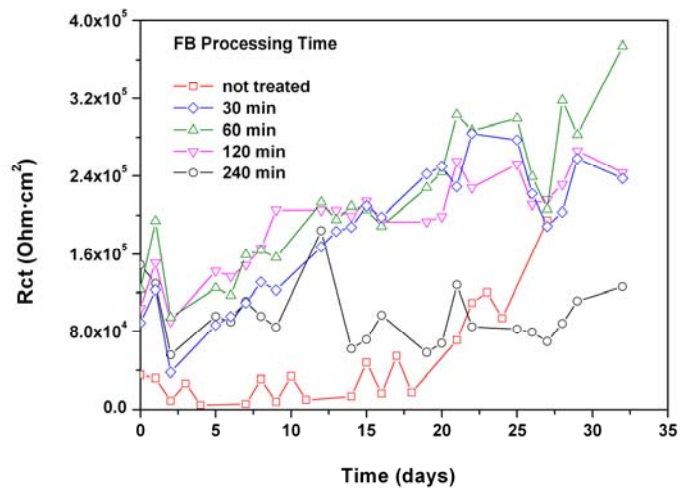


Figura 62. Resistenza di trasferimento di carica dei campioni rivestiti immersi in NaCl 3%

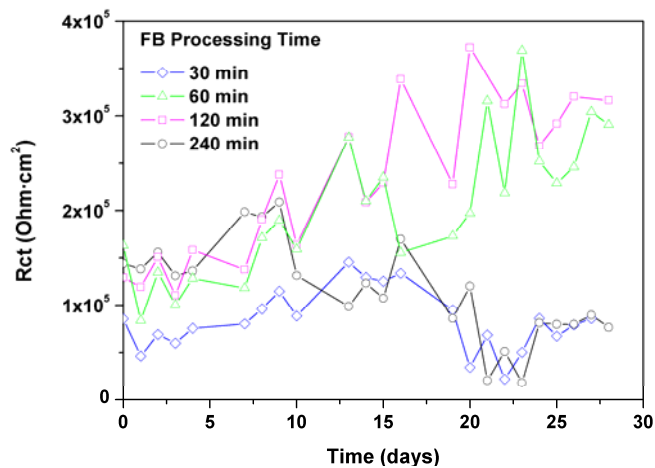


Figura 63. Resistenza di trasferimento di carica dei campioni rivestiti immersi in NaCl 0.5%

5.2.2.3. Analisi LEIS

A differenza delle prove d'impedenza EIS, i risultati ottenuti dalle prove d'impedenza localizzata LEIS sono state in grado di evidenziare fin da subito, proprio per la maggior sensibilità della tecnica utilizzata, la non perfetta omogeneità del rivestimento. In Figura 64 viene riportata la mappa d'impedenza ottenuta sul campione 2 dopo un'ora d'immersione nella soluzione di prova.

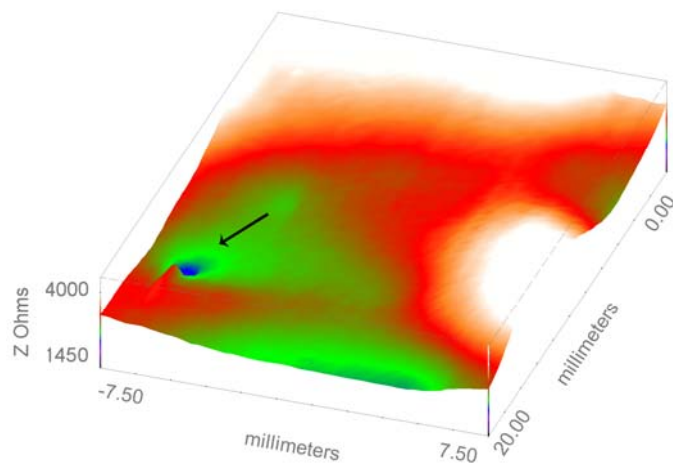


Figura 64. Mappa d'impedenza del campione 2 dopo 1 h d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

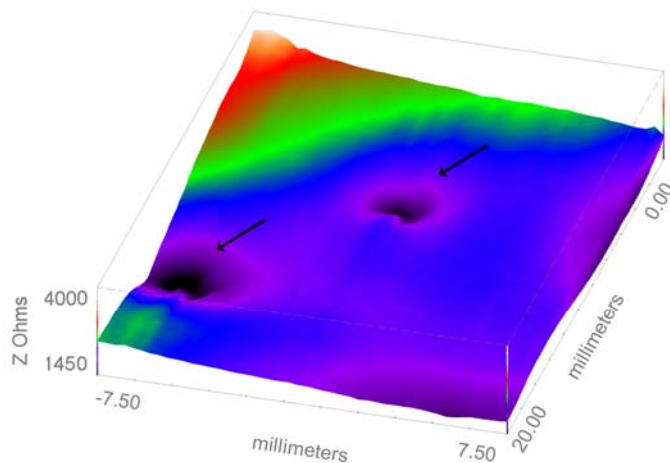


Figura 65. Mappa d'impedenza del campione 2 dopo un giorno d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Come detto precedentemente, la corrosione su materiali metallici rivestiti avviene in corrispondenza di discontinuità del rivestimento, come quelle evidenziate in Figura 39 che permettono all'elettrolita di raggiungere il substrato. Dalla mappa d'impedenza di Figura 65 viene messo in evidenza come, all'aumentare del tempo d'immersione, corrisponda l'innescio di nuovi pits di corrosione e la propagazione di quelli già esistenti. L'azione di parziale occlusione dei pits da parte dei prodotti di corrosione, ipotizzata nell'analisi EIS, viene confermata esaminando le mappe d'impedenza di Figura 66. Sebbene si sia registrato un degrado piuttosto generalizzato da parte del materiale, l'impedenza in alcune zone soggette ad attacchi violanti (come quella evidenziata in figura 66) tende, infatti, ad aumentare.

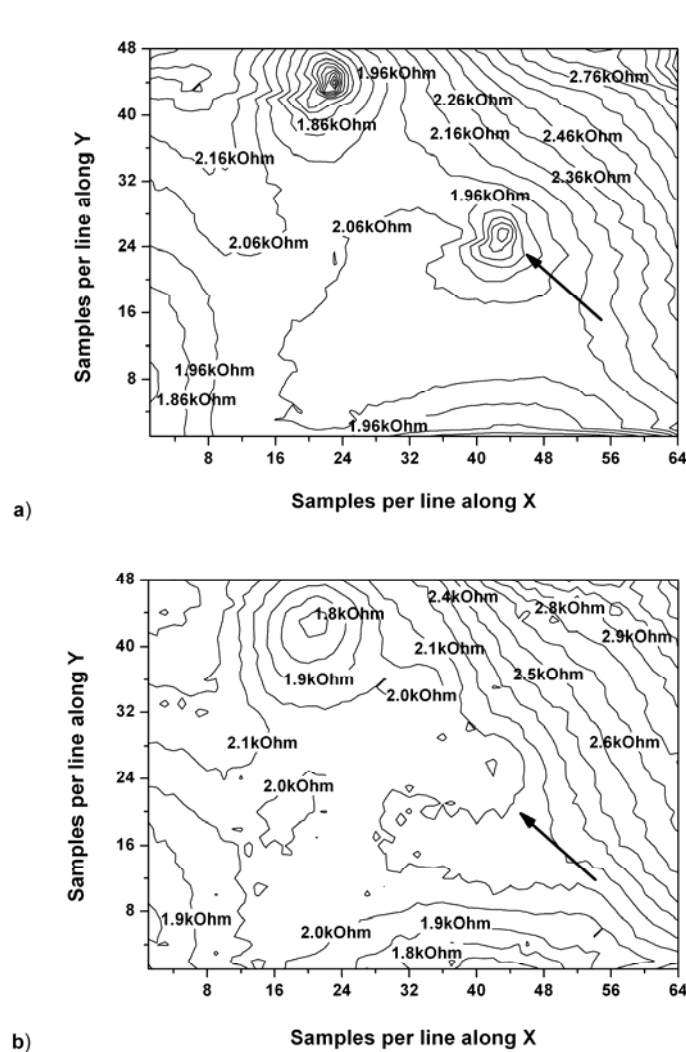


Figura 66. Mappe d'impedenza del campione 2: a) dopo un giorno d'immersione, b) dopo sei giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

Importante è stato rilevare anche come la finitura superficiale del substrato influenzi l'intera risposta del sistema ad un attacco corrosivo. Risulta abbastanza evidente, infatti dalle mappa d'impedenza di Figura 67 la particolare morfologia del pit di corrosione, nonché di altre zone ad impedenza minore, di forma allungata lungo la direzione coincidente con quella di laminazione del substrato.

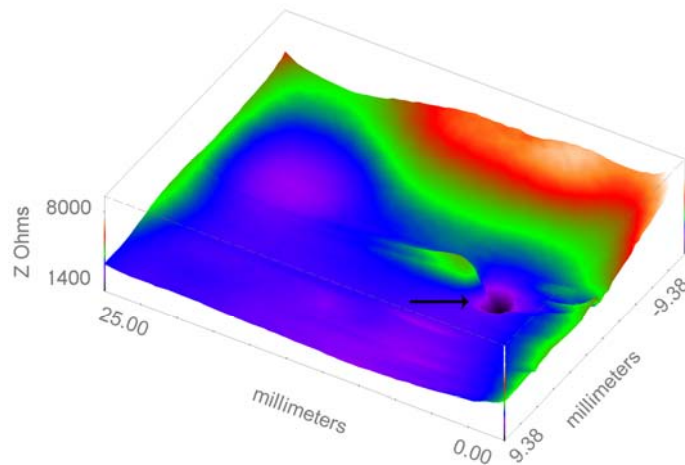


Figura 67. Mappa d'impedenza del campione 4 dopo due giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

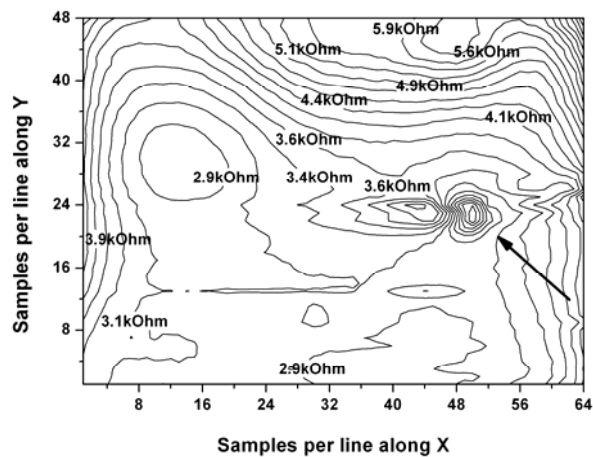


Figura 68. Mappa d'impedenza del campione 4 dopo due giorni d'immersione nella soluzione 3% NaCl.

5.2.2.4. Analisi ENA

– Caratterizzazione nel dominio del tempo

In Figura 69 ed in Figura 70 sono riportati gli andamenti della deviazione standard del potenziale e della corrente relativi al campione 1 immerso per 30 giorni nella soluzione di NaCl 0.5%. Risulta chiaro come dopo i primi due giorni d'immersione, caratterizzati da fluttuazioni piuttosto importanti derivanti da una fase di assestamento del sistema, nei giorni successivi non siano presenti oscillazioni tali da indurre ad ipotizzare una fase d'innescio dei fenomeni corrosivi.

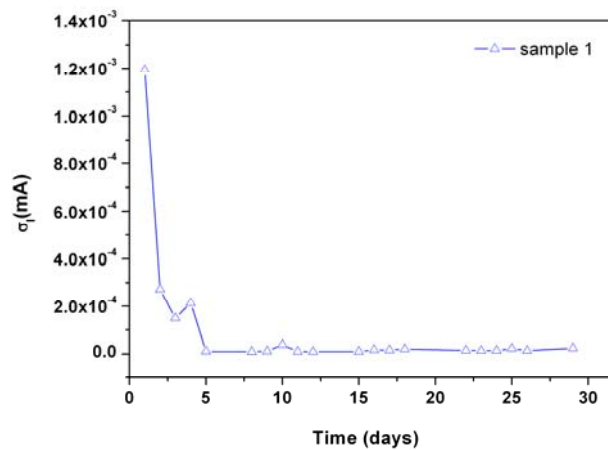


Figura 69. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione del campione 1.

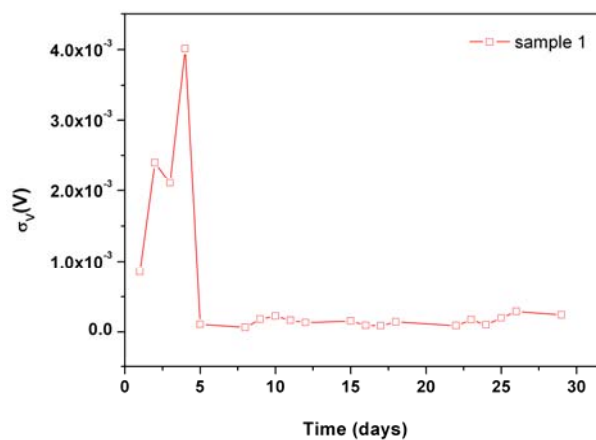


Figura 70. Andamento della deviazione standard del potenziale in funzione del tempo di immersione del campione 1.

Andamenti del tutto analoghi sono quelli ottenuti per i campioni 2 e 3, per i quali non sono stati evidenziati fenomeni corrosivi. Discorso diverso invece per il campione 4 (trattato per 240 minuti in letto fluido) che ha confermato le scarse caratteristiche di resistenza alla corrosione. Dall'andamento della deviazione standard della corrente in Figura 71 si evince, infatti, un netto incremento del parametro tra il giorno 11 e 15. Successivamente il sistema si riporta su valori confrontabili con quelli registrati durante i primi giorni d'immersione, mentre un nuovo incremento della deviazione standard della corrente è stato successivamente registrato durante il giorno 23.

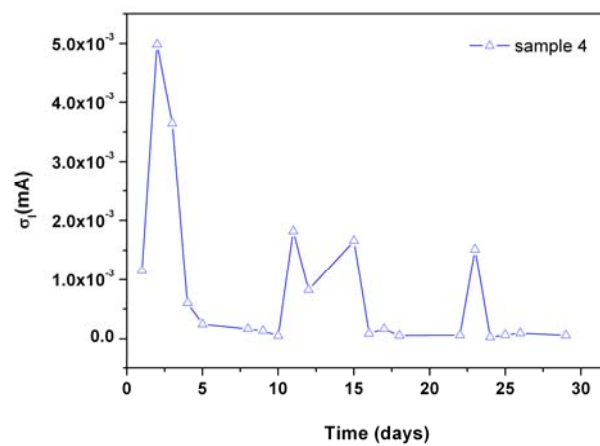


Figura 71. Andamento della deviazione standard della corrente in funzione del tempo di immersione del campione 4.

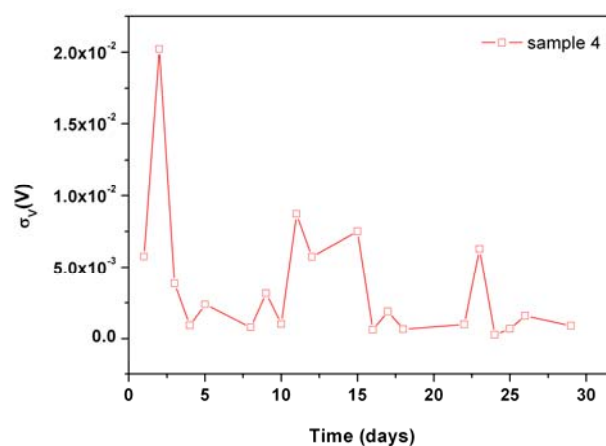


Figura 72. Andamento della deviazione standard del potenziale in funzione del tempo di immersione del campione 4.

Del tutto congruente risulta l'andamento della deviazione standard del potenziale (Figura 72). Dall'analisi ENA viene quindi confermata la minor resistenza alla corrosione da parte del campione 4. In Tabella 9 sono quindi riportati i valori medi delle resistenze di noise. Le resistenze risultano essere allineate con i valori di resistenza al trasferimento di carica registrate durante l'analisi EIS.

<u>Serie</u>	Rnoise (Ωcm^2)
Campione 1	8.99E+04
Campione 2	8.32E+04
Campione 3	9.24E+04
Campione 4	7.63E+04

Tabella 9. Andamento delle resistenze di Noise dei campioni immersi nella soluzione 0.5% NaCl.

– **Caratterizzazione nel dominio delle frequenze**

L'analisi dei diagrammi di densità di potenza spettrale (PSD) della tensione e della corrente ottenuti mediante l'algoritmo della massima entropia (MEM) ha confermato quanto già rilevato nell'analisi nel dominio del tempo, ovvero all'aumentare del periodo d'immersione si ha una stabilizzazione del sistema con i PSD caratterizzati da una diminuzione sia delle pendenze che dei plateau alle basse frequenze (Figura 73).

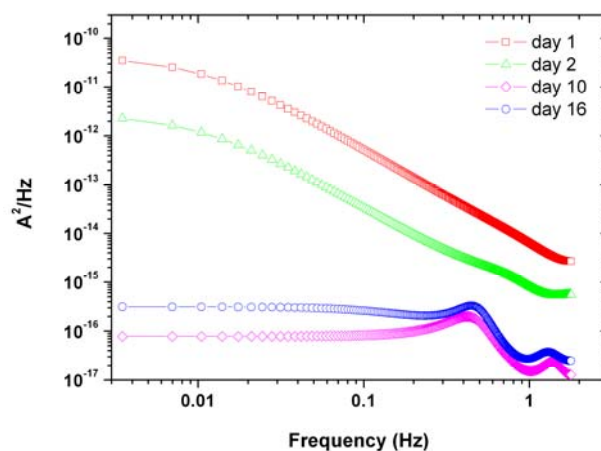


Figura 73. Andamento dei PSD della corrente del campione 1 ottenuti mediante metodo MEM al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

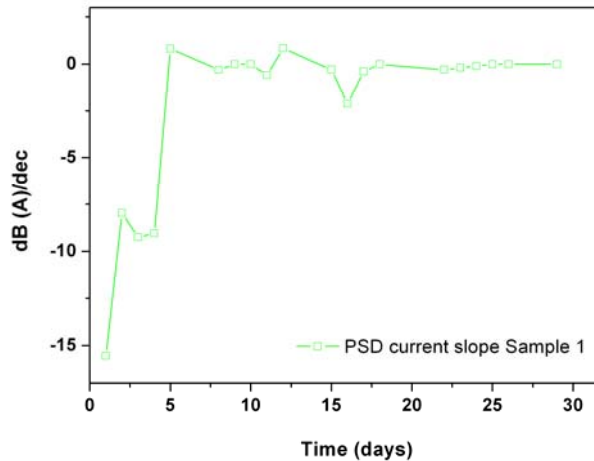


Figura 74. Andamento delle pendenze degli spettri PSD del campione 1 al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

Come riportato in Figura 74 le pendenze dei diagrammi di densità di potenza spettrale della corrente relativi al campione 1 rimangono sostanzialmente invariati per tutto il corso della sperimentazione, ad eccezione del giorno 15 in cui la variazione di pendenza non è comunque sufficiente a far ipotizzare un innesco di fenomeni corrosivi. La stessa analisi può esser fatta con l'ausilio dell'andamento dei Pbf (Figura 75)

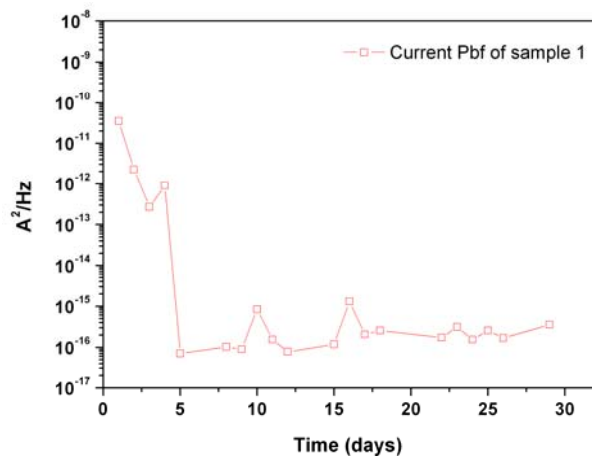


Figura 75. Andamento dei Pbf di corrente degli spettri PSD del campione 1 al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

Discorsi del tutto simili a quelli fatti per il campione 1 valgono per i campioni 2 e 3. Analogamente a quanto visto per il campione 1, i diagrammi di densità di potenza

spettrale sono caratterizzati, infatti, sia da un abbassamento delle pendenze che dei Pbf (Figura 76).

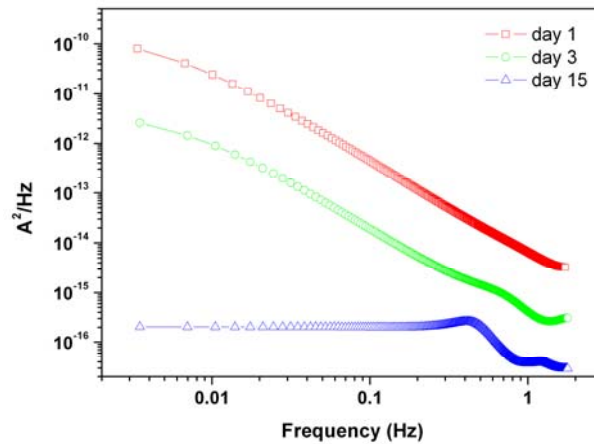


Figura 76. Andamento dei PSD della corrente del campione 2 ottenuti mediante metodo MEM al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

Non avendo subito alcun attacco corrosivo, per tali tipologie non è possibile quindi indicare attraverso lo studio nel dominio delle frequenze alcun periodo d'innesco. Rispetto a quanto visto per il campione 1 le pendenze si riducono drasticamente in un tempo leggermente maggiore, circa sette giorni (Figura 77).

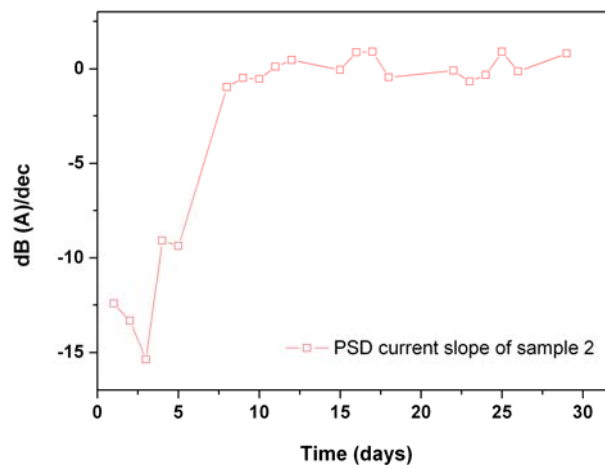


Figura 77. Andamento delle pendenze degli spettri PSD del campione 2 al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

L'analisi nel dominio delle frequenze per il campione 4 ha confermato quanto visto nell'analisi nel dominio del tempo. Dai diagrammi di densità di potenza spettrale (PSD) della corrente ottenuti mediante l'algoritmo della massima entropia (MEM) riportati in Figura 78 risulta evidente come, in corrispondenza dell'attacco dopo circa undici giorni d'immersione, vi sia stato un aumento sia del valore del Pbf che della pendenza. Dal grafico di Figura 79 in cui viene riportato l'andamento dei Pbf della corrente e dal grafico di Figura 80 in cui si riporta invece l'andamento delle pendenze in funzione del tempo d'immersione, in accordo a quanto visto nel dominio del tempo, risulta un forte incremento dei due parametri anche durante il giorno 23.

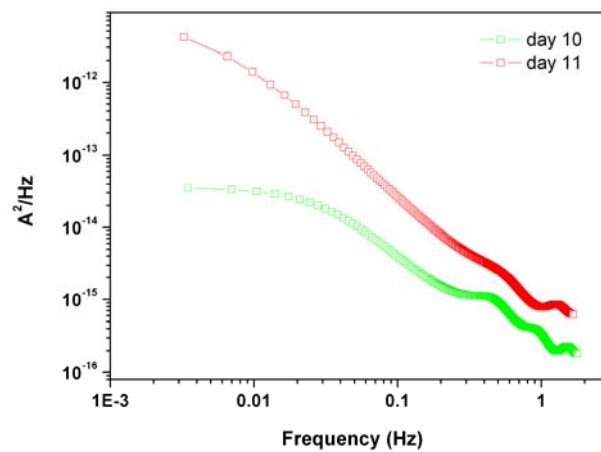


Figura 78. Andamento dei PSD della corrente del campione 4 ottenuti mediante metodo MEM al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

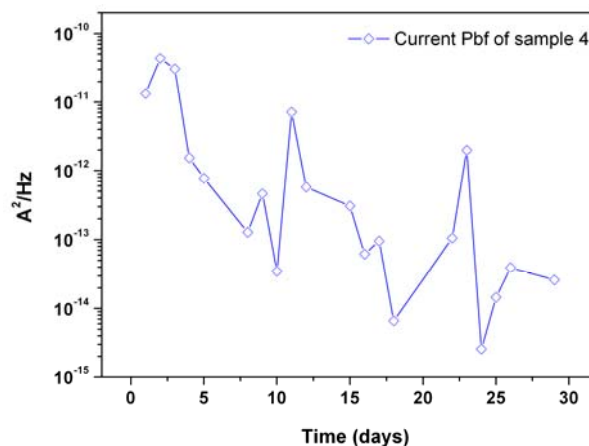


Figura 79. Andamento dei Pbf degli spettri PSD del campione 4 al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

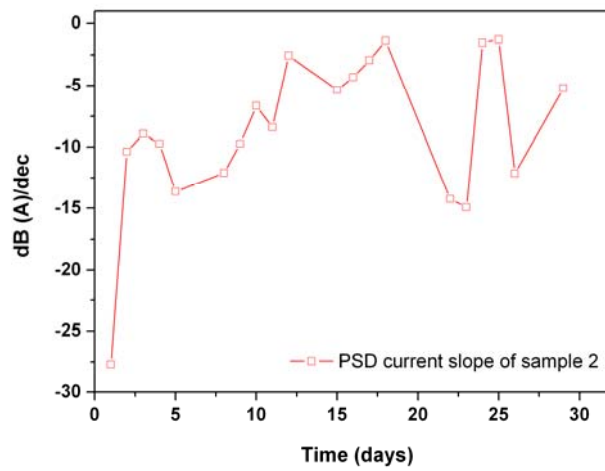


Figura 80. Andamento delle pendenze degli spettri PSD del campione 4 al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

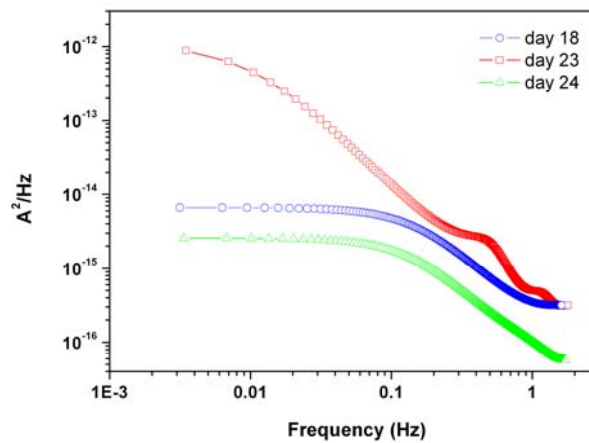


Figura 81. Andamento dei PSD della corrente del campione 4 ottenuti mediante metodo MEM al variare del periodo d'immersione nella soluzione di NaCl 0.5%.

5.2.3. Prove di durezza

Una prima caratterizzazione meccanica dei rivestimenti è stata eseguita mediante misure di microindentazione, dalle quali si sono ricavate le informazioni inerenti alla durezza ed al modulo elastico delle diverse tipologie di rivestimento.

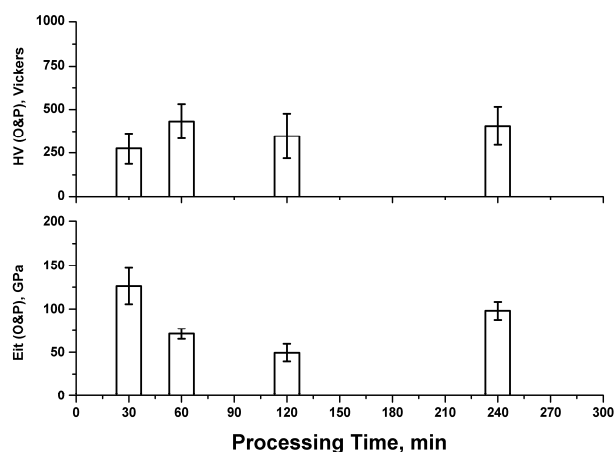


Figura 82. Risultati delle prove di microindentazione: durezza e modulo elastico.

Per quanto riguarda il modulo elastico, si evince dalla Figura 82 come il valore più elevato sia quello registrato per i campioni trattati in letto fluido per 30 minuti pari a 120 GPa, tale valore risulta leggermente superiore a quello riportato in letteratura per l'allumina [64]. Verosimilmente quindi le irregolarità presenti sul campione e le disomogeneità hanno inficiato le misure, portando ad una sovrastima del parametro. Per i campioni trattati per tempi superiori, il valore del modulo si abbassa nel range dei 60-90 GPa, valori sicuramente più vicini a quelli riportati in letteratura per rivestimenti d'allumina. Discorso analogo può esser fatto per le misure di durezza, anche in questo caso, infatti, la misura relativa al campione trattato 30 minuti in letto fluido non risulta allineata con i dati di letteratura [65]. Valori sicuramente più conformi sono quelli riportati per i campioni trattati per tempi superiori. Da evidenziare comunque come, sia i valori di durezza che del modulo elastico siano affetti da deviazioni piuttosto

importanti, a conferma della poca omogeneità della morfologia superficiale dei diversi campioni.

5.2.4. Scratch test

La caratterizzazione dell'adesione dei rivestimenti ai substrati è stata valutata attraverso scratch test ed in particolare mediante l'analisi della forza di frizione. In Figura 83 si evince come solo per il campione trattato per 30 min in letto fluido vi sia stato effettivamente una certa influenza del substrato.

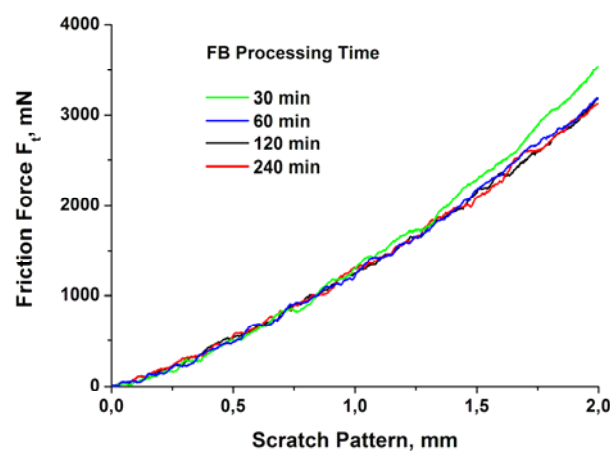


Figura 83. Andamento della forza di frizione al variare della tipologia di rivestimento.

Ovviamente tale contributo è più evidente ad alti carichi applicati, sebbene per nessun campione si siano verificati fenomeni di cracking o delaminazione del rivestimento, come mostrano le impronte lasciate dall'esecuzione della prova (Figura 84). Attraverso l'ausilio del microscopio confocale è stato quindi possibile ricostruire le impronte 3D lasciate a seguito degli scratch test (Figura 85). Dalle ricostruzioni 3D si evidenzia come all'aumentare del tempo di trattamento, il volume di rivestimento asportato diminuisca a conferma della buona adesione del film al substrato

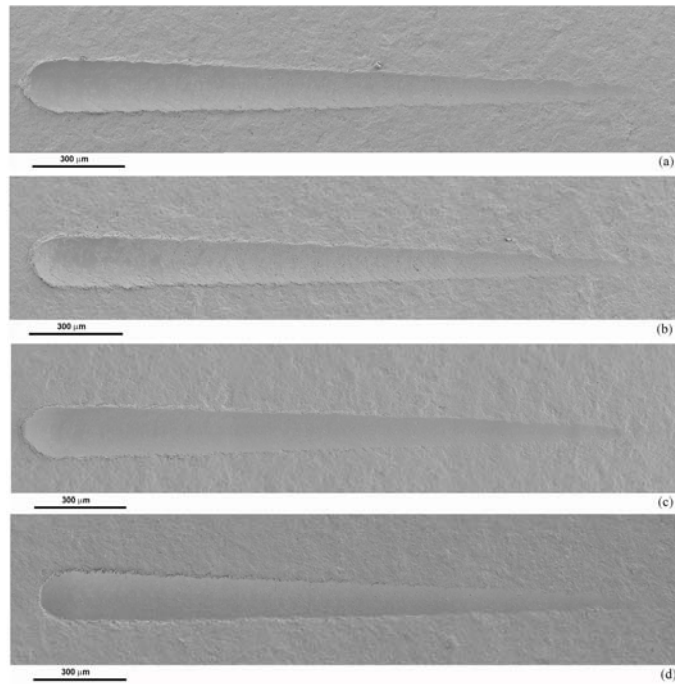


Figura 84. Scratch patterns: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 120 min; (d) 240 min.

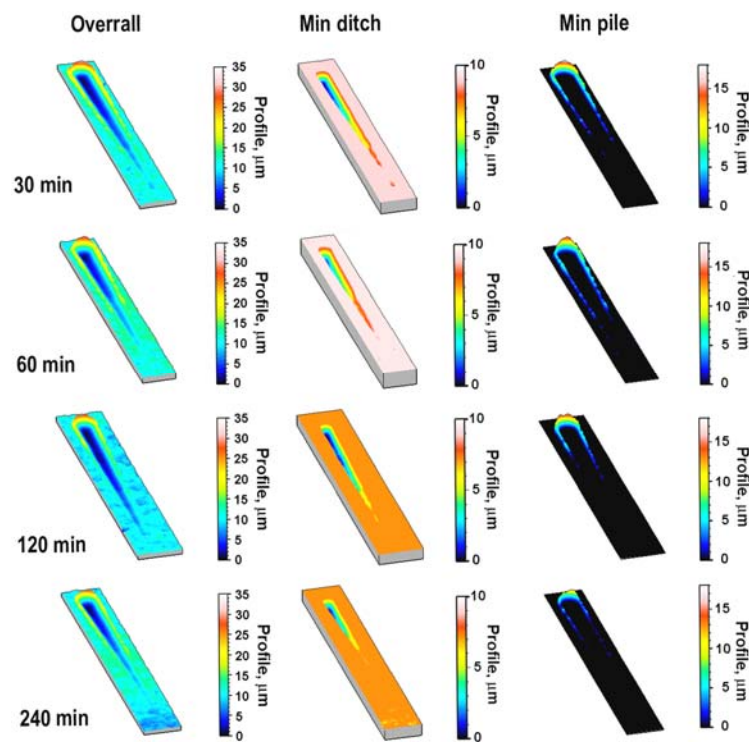


Figura 85. Ricostruzione 3D delle misure di scratch test.

6

Conclusioni

Nel presente lavoro di tesi sono stati studiati due tipologie di rivestimenti ceramici: rivestimenti di zirconia depositati attraverso tecnica sol-gel e rivestimenti d'allumina depositati attraverso tecnologia a letto fluido. Per quanto riguarda i rivestimenti di zirconia, questi sono stati confrontati, sia in termini morfologici che di resistenza alla corrosione con rivestimenti industrialmente maturi come quelli cromatati e fluotitanati. Dalle analisi ENA è emerso come non tutti i rivestimenti di zirconia ottenuti mediante tecnologia di deposizione sol-gel siano in grado di garantire resistenze alla corrosione confrontabili con rivestimenti di riferimento. Per quanto riguarda i rivestimenti ottenuti mediante l'utilizzo di precursori metallorganici, solo quelli ottimizzati depositati sul substrato 1050 sono risultati essere effettivamente molto promettenti, ed ormai in grado di garantire livelli di resistenza alla corrosione confrontabili con i rivestimenti cromatati. Invece, i rivestimenti di zirconia ottenuti mediante precursori inorganici, non si sono dimostrati ancora all'altezza, non tanto in termini di resistenza alla corrosione in valore assoluto, quanto in termini di tempi d'inesco. Dall'analisi AFM si è evidenziato come tutti i campioni, indipendentemente dal trattamento subito, mostrino una copertura uniforme del substrato, mentre attraverso i profili di profondità, ottenuti dallo studio XPS, sono stati valutati, oltre alla composizione chimica, anche gli spessori, tutti dell'ordine di decine di nanometri.

Per quanto concerne le prove eseguite sui laminati d'alluminio rivestiti con allumina mediante deposizione in letto fluido, si è cercato, attraverso una caratterizzazione morfologica ed elettrochimica di verificare come, a parità di altri parametri, il tempo di deposizione influenzasse la risposta dei materiali in termini di adesione, omogeneità e potere anticorrosivo dei rivestimenti.

I risultati hanno evidenziato come i rivestimenti, anche quelli ottenuti dopo quattro ore di trattamento, non siano esenti da difetti, intrinsecamente legati alla meccanica di deposizione. Le particelle d'allumina, infatti, superato un determinato tempo di deposizione, non riescono più ad ancorarsi efficacemente al substrato ormai interamente ricoperto, ma hanno un'azione di deterioramento nei confronti delle particelle già depositate, a seguito dei continui urti. Dalle misure di corrosione effettuate è stato accertato che tale tempo limite di deposizione è pari a 120 minuti. Tutti i campioni sono stati caratterizzati dalla presenza di fenomeni corrosivi localizzati di tipo vaiolante (pitting). Le condizioni di ristagno dell'elettrolita, unite alla geometria della cella di prova, hanno favorito l'occlusione dei pits da parte dei prodotti di corrosione. Questo ha ostacolato la propagazione dei fenomeni corrosivi con un incremento della resistenza al trasferimento di carica registrato nei giorni successivi l'innescamento.

Sebbene le misure di indentazione ed i scratch test abbiano mostrato, soprattutto per i campioni trattati per 30 minuti, un'influenza del substrato, è stata osservata una buona adesione al substrato e parametri di durezza non molto inferiori a rivestimenti analoghi ottenuti attraverso deposizioni convenzionali.

Riferimenti

- [1] Directive 2000/53/EC of 18 September 2000, Official Journal of the European Communities, 21.10.2000, L 269/34.
- [2] Directive 2002/95/EC of 27 January 2003, Official Journal of the European Union, 13.2.2003, L 37/19.
- [3] X.F. Yang, D.E. Tallman, V.J. Gelling, G.P. Bierwagen, L.S. Kasten, J. Berg, Surf. Coat. Technol. 140 (2001) 44-50.
- [4] E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino, Surf. Coat. Technol. 105 (1998) 97-101.
- [5] S. M. Cohen, Corrosion 51 (1995), 71-77.
- [6] L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio, Electrochimica Acta 46 (2001) 3715-3724.
- [7] S. Hirai, K. Shimakage, K. Wada, J. Am. Ceram. Soc 12 (1998) 3087-3092.
- [8] M. Guglielmi, J. Sol-Gel Sci. Tech. 8 (1997) 443-449
- [9] S. Sakka, J. Sol-Gel Sci Tech 37 (2006) 135-140
- [10] A. Barau Szatvanyi, M. Crisan, M. Gartner, A. Jitianu, M. Zaharescu, A. Ghita, V. Danciu, V. Cosoveanu, I. Marian, J Sol-Gel Sci Tech (2006) 37: 175–178

- [11] A. Conde, J. Damborenea, A. Durán, M. Menning, *J. Sol-Gel Sci Tech* 37 (2006) 79-85
- [12] P.L. Neto, M. Atik, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1 (1994) 177
- [13] Haibin Li, Kaiming Liang, Lefu Mei, Shouren Gu, Shuangxi Wang, *J. Mat. Sci. Letters* 20, 2001, 1081-1083
- [14] R. Di Maggio, L. Fedrizzi, S. Rossi, *J. Adhes. Sci. Technol.* 15 (2001) 793-808.
- [15] CERAC Incorporated, *Tech. Publ.* (2004).
- [16] R. G. Biswas, J. L. Woodhead, A. K. Bhattacharaya, *J. Mat. Sci. Letters* 16 (1997) 1628-1633
- [17] P. P. Bandyopadhyay, S. Das, S. Madhusudan, A. B. Chattopadhyay, *J. Mat. Sci. Letters* 18 (1999) 727-729
- [18] J. R. Sobiecki, J. Ewertowski, T. Babul, T. Wierzchon, *Surf. Coat. Technol.* (2004) 556–560
- [19] C. Taschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt, *Surf. Coat. Technol.* 109 (1998) 257–264.
- [20] T. Hubert, J. Schwarz, B. Oertel, *J Sol-Gel Sci Techn* 38 (2006) 179–184
- [21] G. Ruhi, O.P. Modi, I.B. Singh, A.K. Jha, A.H. Yegneswaran, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1866–1872
- [22] J. Masalskia,, J. Gluszeka, J. Zabrzeskia, K. Nitschb, P. Gluszeka, *Thin Solid Films* 349 (1999) 186-190
- [23] D.E. Ashenford, F. Long, W.E. Hagston, B. Lunn, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 119 (1999) 699–704.

- [24] M. Kornmann, H. Schachner, R. Funk, B. Lux, *J. Cryst. Growth* 28 (1975) 259.
- [25] H.G. Prengel, W.R. Pfouts, A.T. Santhanam, *Surf. Coat. Technol.* 102 (1998) 183.
- [26] O. Zywitzki, G. Hoetzsch, *Surf. Coat. Technol.* 86–87 (1996) 640.
- [27] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 94 (1997) 179.
- [28] M. Finka, C. Lfckerb, J. Laimera,, C. Mittererb, H. Stfria, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 281– 286
- [29] J.F. Davidson, R. Clift, D. Harrison, *Fluidization*, Academic Press, 1985.
- [30] M. Barletta, V. Tagliaferri, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* (2005) 1 (May).
- [31] M. Barletta, G. Costanza, R. Polini, *Thin Solid Films* 515 (2006) 141 – 151
- [32] Gazala Ruhi, O.P. Modi, I.B. Singh, A.K. Jha, A.H. Yegneswaran, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1866–1872
- [33] F. Guidi, G. Moretti, G. Carta, M.Natali, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4609–4614
- [34] S. Liscano, L. Gil, M. H. Staia *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 135– 139
- [35] F. Mansfeld, *Solartron Technical report* (1993)
- [36] N.D. Cogger, N.J. Evans, *Solartron Technical report N. 6* (1999)
- [37] C. Gabrielli, *Solartron Technical report N. 004/83* (1984)
- [38] C.M. Mari, F.Bonino, *Società chimica italiana*, 1987

- [39] M. W. Wittmann, R. B. Leggat, *J. Electr. Soc.*, 146 (1999) 4071-4075
- [40] S.R. Taylor, *Progress in Organic Coatings* 43 (2001) 141–148
- [41] I. Annergrena, F. Zoub, D. Thierry, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4383-4393
- [42] D. Thierry, F. Zou, *J. Electr. Soc.*, 144 (1997) 1208-1215
- [43] F. Zou, D. Thierry, H. S. Isaacs, *J. Electr. Soc.* 144 (1997)1957-1965
- [44] W.P. Iverson, *J. Electr. Soc.* 115 (1968) 617
- [45] A. Legat, V. Dolecek, *Corrosion*, 51 (1995)
- [46] K. Hladky, J. L. Dawson, *Corrosion Science* 21 (1980) 317-322
- [47] U. Bertocci, F. Huet, *Corrosion* 51 (1995) 131
- [48] A.M. Simeos, M.G. Ferreira, *Br. Corr. J.* 22 (1987) 21-24
- [49] J.F. Chen, W.F. Bogaerts, *Corrosion Science* 37 (1995) 1839-1842
- [50] G. Gusmano, G. Montesperelli, S. Pacetti, A. Petitti and A. D'Amico, *Corrosion* 53 (1997), 860–868.
- [51] T. Fukuoka and T. Mizuno, *Corrosion Science* 38 (1996) 1085–1091.
- [52] R.A. Cottis, *Corrosion* 57 (2001) 265-285
- [53] J.R. Kearns, J.R. Scully, *ASTM Publication STP 1277*
- [54] W. C. Oliver, G. M. Pharr, 7 (1992) *J. Mater. Res.* 1564-1583
- [55] W. C. Oliver, G. M. Pharr, 19 (2004) *J. Mater. Res.* 3-20

- [56] A.J. Hinton, Solartron, Materials Test, Farnborough, Hampshire, UK
- [57] M. Rosso, A. Scrivani, D. Ugues, S. Bestini, *Inter. J. Refract. Met. H. Mat.* 19 (2001) 45-52.
- [58] J. Xue, W. Zhao, *Surf. Coat. Techn.* 103-104 (1998) 74-77.
- [59] P.R. Roberge, E. Halliop, V.S. Sastri, *Corrosion* 48 (1992) 447-455.
- [60] C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion* 57 (2001) 747-748.
- [61] S.R. Taylor, E. Giladi, *Corrosion* 51 (1995) 664-671.
- [62] .Liu, Q.Bi, A.Leyland, A.Matthews, *Corrosion Science* 45 (2001) 1243-1256.
- [63] C.Liu, Q.Bi, A.Leyland, A.Matthews, *Corrosion Science* 45 (2003) 1257-1273.
- [64] ASTM Metal Handbook Vol 2 (1990)
- [65] J. Xue, W. Zhao, *Surf. Coat. Technol.* 103–104 (1998) 74–77

Ringraziamenti

Desidero ringraziare:

In primis, il Prof. Gualtiero Gusmano per la disponibilità ed i suoi preziosi consigli.

Il Prof. Giampiero Montesperelli per il costante aiuto ed il sostegno pratico e morale.

La Prof.ssa Alessandra Bianco e l'Ing. Francesca Nanni per il supporto e gli utilissimi pareri.

Il Prof. Lorenzo Fedrizzi, il Prof. Vincenzo Tagliaferri, l'Ing. Massimiliano Barletta per le fruttuose collaborazioni scientifiche.

Ringrazio, infine, di cuore tutti i ragazzi del Laboratorio del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, il Dott. Gianluca Forte, l'Ing. Massimo Montalto, l'Ing. Marco Cimino, la Dr.ssa Patrizia Nunziante, Ing. Giovanni Ruscito, l'Ing. Erica Di Federico, l'Ing. Ilaria Cacciotti, la Dr.ssa Francesca Lamastra, Ing. Costantino Del Gaudio, Ing. Paolo Travaglia, l'Ing. Gianluca Rubino e la Dr.ssa Cadia D'Ottavi per il sostegno pratico e morale.