

Studio delle caratteristiche microstrutturali e di resistenza a corrosione di rivestimenti PEO funzionalizzati con particelle

L. Pezzato, P. Cerchier, E. Moschin, I. Moro, R. Bertani, C. Martini, K. Brunelli, M. Dabalà

Il trattamento Plasma Electrolytic Oxidation (PEO, chiamato talvolta anche MAO, Micro Arc Oxidation) ha suscitato recentemente una grande attenzione per la sua capacità di creare un rivestimento superficiale spesso, fortemente aderente e dalle ottime caratteristiche di resistenza a corrosione e ad usura su componenti metallici. Alcune delle caratteristiche principali dei rivestimenti ottenuti mediante PEO sono l'elevata porosità dello strato più esterno e la possibilità di incorporare direttamente all'interno del rivestimento particelle disperse all'interno dell'elettrolita. In questo lavoro verranno descritti i risultati ottenuti inserendo particelle metalliche e non metalliche in rivestimenti PEO realizzati su leghe di magnesio e di alluminio. In particolare sono state inserite nano-particelle di grafite al fine di migliorare la resistenza ad usura dei rivestimenti e particelle metalliche (rame o argento) al fine di conferire ai campioni proprietà battericide, fungicide o antivegetative.

PAROLE CHIAVE: LEGHE ALLUMINIO, LEGHE DI MAGNESIO, PEO, RIVESTIMENTI

INTRODUZIONE

Studi recenti hanno dimostrato come il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) migliori notevolmente le proprietà superficiali di leghe leggere quali alluminio e magnesio. Il processo PEO riprende il principio e la strumentazione dell'anodizzazione, ma rispetto a quest'ultima lavora a potenziali e correnti più elevati. Durante il processo si forma immediatamente una pellicola di ossido sulla superficie del campione e quando il potenziale raggiunge il livello di break down per lo strato dielettrico si ha la rottura delle parti deboli di questo film con la formazione di micro-scariche sulla superficie del campione. [1] Una delle caratteristiche di questo tipo di rivestimenti, grazie al particolare meccanismo di formazione delle scariche e di sviluppo di gas durante il processo, è la possibilità di incorporare all'interno dei rivestimenti particelle o altre specie che possano conferire particolari proprietà o funzionalità alle superfici. [2] In particolare è possibile incorporare tali particelle mediante semplice aggiunta di queste all'elettrolita usato nel processo. [3]

L'obiettivo del presente lavoro è inglobare all'interno di rivestimenti PEO realizzati su leghe di alluminio e magnesio particelle metalliche e non metalliche. In particolare verranno inglobate particelle di argento e di rame e nanoparticelle di grafite e verrà studiato come la presenza di queste particelle

modifichi le caratteristiche di resistenza ad usura e di resistenza a corrosione dei rivestimenti. Inoltre si verificheranno le caratteristiche battericide, fungicide e antivegetative dei rivestimenti.

**L. Pezzato, P. Cerchier, R. Bertani,
K. Brunelli, M. Dabalà**

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Padova, Via Marzolo 9, 35131 Padova

E. Moschin, I. Moro

Dipartimento di Biologia, Università degli Studi di Padova, Via Ugo Bassi 58/B, 35131, Padova

C. Martini

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Alma Mater Studiorum, Università di Bologna, V. le Risorgimento 4, 40136 Bologna

PARTE SPERIMENTALE

Nel caso di aggiunta di particelle metalliche è stata rivestita mediante tecnica PEO una lega di alluminio (AA7075) mentre, nel caso di aggiunta di nano particelle di grafite, una lega di magnesio (AZ91). I campioni sono stati preventivamente lucidati con carte abrasive e paste diamantate e sgrassati tramite bagno a ultrasuoni in acetone per 10 minuti. L'elettrolita utilizzato è stato modificato in funzione del tipo di lega: 25g/l di Na_2SiO_3 e 2.5 g/l di NaOH nel caso della lega AA7075 e 50 g/l $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 50 g/l Na_2SiO_3 e 40 g/l di NaOH per la lega AZ91. Alle soluzioni sopra descritte sono state aggiunte diverse quantità di particelle metalliche e non metalliche: 220 mg/l di particelle di Ag per conferire effetto battericida o fungicida, 10g/l di particelle di rame per conferire effetto antivegetativo e 3g/l di nanoparticelle di grafite per migliorare la resistenza ad usura. Il generatore di corrente continua impiegato per il rivestimento PEO è un alimentatore TDK Lambda in grado di erogare 2400W (315V, 8A). Durante il trattamento il campione ha lavorato come anodo mentre il catodo era costituito da una gabbia di acciaio al carbonio. I trattamenti sono stati eseguiti mantenendo costante la densità di corrente e lasciando il potenziale libero di variare. In particolare, la densità di corrente è stata fissata a 0.35 A / cm^2 nel caso della lega di alluminio e di 0.5 A / cm^2 nel caso della lega di magnesio. I campioni di lega AA7075 sono stati trattati per 4 minuti mentre i campioni di AZ91 per 1 o 3 minuti. Dopo il trattamento, i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata ed etanolo e asciugati con aria compressa.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Sono state inserite all'interno di rivestimenti PEO particelle metalliche e non metalliche al fine di funzionalizzare le superfici. L'inserimento delle particelle all'interno dei rivestimenti è avvenuto mediante la semplice aggiunta di queste all'elettrolita usato per il processo, grazie alla peculiarità del processo PEO di inglobare all'interno del rivestimento le particelle contenute nell'elettrolita. Al fine di verificare la presenza delle particelle all'interno del rivestimento i vari campioni sono stati osservati al microscopio ottico ed elettronico sia in sezione che in superficie. Un esempio dei rivestimenti ottenuti sia sulla lega di alluminio che sulla lega di magnesio è riportato in Fig.1. Si può osservare in Fig.1a e Fig.1b la presenza delle particelle di argento e di rame inglobate all'interno del rivestimento PEO e visibili sulla superficie dei campioni. In Fig.1c è invece riportata l'immagine SEM della sezione del rivestimento ottenuto sulla lega AZ91 con l'aggiunta di nanoparticelle di grafite che si possono individuare all'interno dei pori mediante analisi EDS come evidenziato in figura. In particolare si può notare come le particelle di grafite vadano a sigillare i pori presenti nel rivestimento PEO. L'inserimento di particelle di argento o di rame nel rivestimento aveva come obiettivo quello di conferire ai rivestimenti, realizzati su lega 7075 proprietà battericide, fungicide e antivegetative. Si può in particolare notare in Fig.2 l'effetto delle particelle d'argento sulle proprietà battericide e fungicide dei rivestimenti. In

Sia le superfici che le sezioni trasversali sono state analizzate con un microscopio a scansione elettronica SEM Cambridge Stereoscan 440, dotato di micro analisi Philips PV9800 EDS, al fine di valutare le caratteristiche morfologiche, lo spessore del rivestimento e la composizione elementare oltre che chiaramente la presenza o meno delle particelle. La resistenza alla corrosione del rivestimento è stata analizzata mediante prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) a temperatura ambiente. I test sono stati eseguiti in una soluzione contenente 0.1 M Na_2SO_4 e 0.05 M NaCl, con un potenziostato AMEL 2549, utilizzando un elettrodo a calomelano come elettrodo di riferimento (SCE) e un elettrodo di platino come contro elettrodo. Le misurazioni EIS sono state effettuate al valore del potenziale di circuito aperto e in una gamma di frequenze comprese tra 10^5 Hz e 10^{-2} Hz con un'ampiezza di perturbazione di 10 mV. L'effetto battericida e fungicida delle particelle metalliche è stato valutato contando il numero di colonie batteriche o fungine (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Candida Albicans*) dopo 24 o 48 ore di contatto con la superficie rivestita. L'effetto antivegetativo è stato valutato andando ad immergere i campioni per 28 giorni in acqua di fiume e verificando ogni settimana la colonizzazione. La resistenza ad usura e il coefficiente di attrito sono stati valutati mediante prove di strisciamento non lubrificato con geometria pattino su cilindro utilizzando come materiale antagonista l'acciaio 100Cr6 con un carico di 5 N e con distanza di strisciamento di 500 o 1000m.

particolare a sinistra si possono osservare i risultati dei test battericidi impiegando un batterio gram-negativo (*Escherichia Coli*) e uno gram-positivo (*Staphylococcus aureus*). Si può notare come già il rivestimento PEO senza particelle abbia un lieve effetto battericida e come, con la presenza delle particelle di argento, vi sia invece la morte di quasi tutti i batteri presenti. Nel caso di funghi, quali *Candida Albicans* (parte destra di Fig.2) si può notare come la presenza delle particelle abbia un effetto lievemente meno marcato ma comunque ancora ben visibile con una netta riduzione del numero di colonie fungine. L'inserimento di particelle di rame all'interno del rivestimento è stato effettuato invece con lo scopo di conferire caratteristiche antivegetative al rivestimento. L'effetto antivegetativo è stato valutato immergendo 4 campioni per tipo in acqua di fiume e prelevando poi un set di campioni ogni settimana al fine di valutare l'efficacia del rame inserito nel rivestimento PEO come agente antivegetativo. Ai fini di un confronto, sono stati analizzati anche un campione non rivestito ed un campione rivestito e privo di particelle di rame nel rivestimento. I risultati dell'osservazione dei campioni allo stereo microscopio sono riportati in Fig. 3. Si può osservare come la presenza del rivestimento PEO produca un incremento nel numero di organismi vegetali visibili sulla superficie dei campioni, pur proteggendo invece da fenomeni corrosivi. Questo a causa della tipica superficie porosa di questo tipo di rivestimenti.

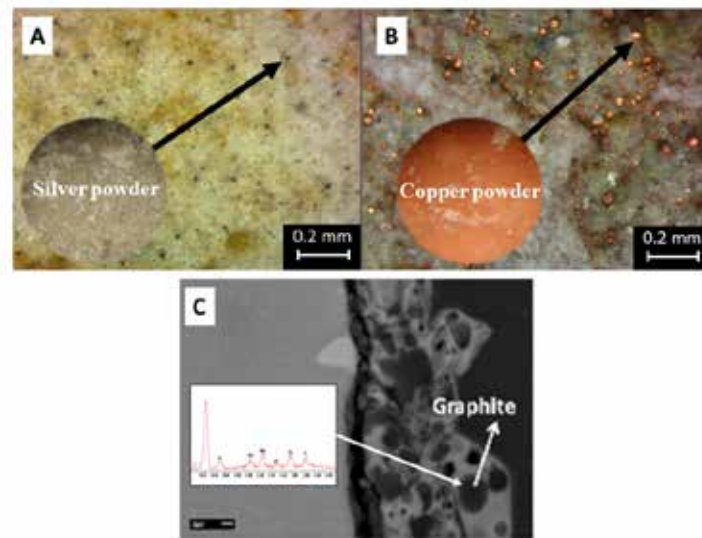


Fig. 1 - Immagini allo stereo microscopio delle superfici di rivestimenti PEO ottenuti su leghe di Al aggiungendo particelle di argento (A) o di rame (B) all'elettrolita e immagine SEM della sezione del rivestimento (C) ottenuto su lega AZ91 con aggiunta di nano particelle di grafite all'elettrolita dopo 3 min di trattamento / Stereo microscope images of the surfaces of PEO coatings obtained on Al alloys by adding silver (A) or copper (B) particles to the electrolyte and SEM image cross section of the coating (C) obtained on AZ91 alloy with addition of nano particles of electrolyte graphite after 3 minutes of treatment

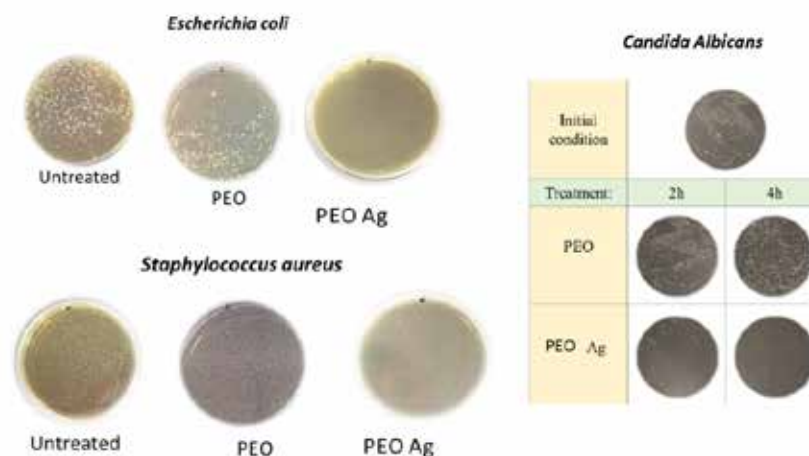


Fig. 2 - Risultati dei test battericidi (a sinistra) e fungicidi (a destra) relativi a rivestimenti PEO con e senza l'aggiunta di particelle di argento / Results of bactericidal tests (left) and fungicides (right) related to PEO coatings with and without the addition of silver particles

La presenza di particelle di rame però riduce fortemente l'entità della colonizzazione risultando efficace come agente antivegetativo nei rivestimenti PEO. Considerando infine l'aggiunta di nanoparticelle di grafite a rivestimenti ottenuti su lega AZ91 si è osservato in Fig. 1 come queste vadano a sigillare i pori presenti nel rivestimento PEO. Tale sigillatura produce un effetto benefico sulla resistenza a corrosione come si può notare dai diagrammi di Nyquist riportati in Fig.4a e 4b. Infatti si può osservare come sia nei trattamenti per 1 min (Fig.4a) che nei trattamenti per 3 min (Fig.4b) la presenza

delle nanoparticelle di grafite produca un incremento nella resistenza alla polarizzazione. Questo può essere collegato con il fatto che le particelle di grafite da un lato chiudono le porosità e dall'altro modificano il meccanismo di scarica durante il processo permettendo di ottenere rivestimenti più densi e compatti. Chiaramente la resistenza a corrosione dei rivestimenti ottenuti dopo tre minuti di processo è maggiore rispetto a quella dei rivestimenti ottenuti dopo un minuto a causa del maggiore spessore dei primi.

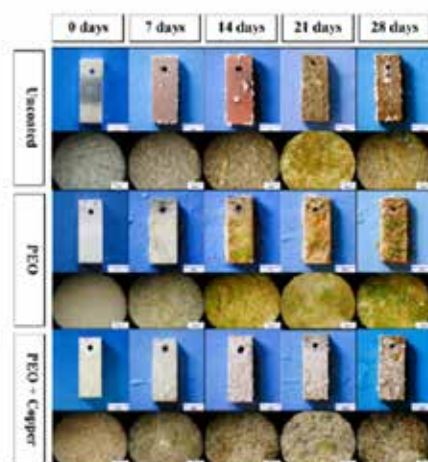


Fig. 3 - Risultati dei test antivegetativi relativi a rivestimenti PEO con e senza l'aggiunta di particelle di rame / Results of anti-fouling tests on PEO coatings with and without the addition of copper particles

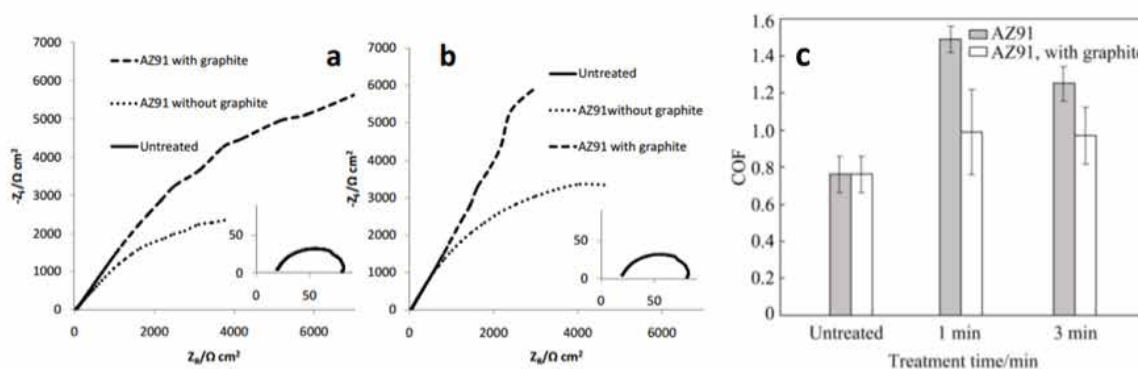


Fig. 4 - Risultati delle prove EIS (0.1 M Na_2SO_4 e 0.05 M NaCl) per i campioni di AZ91 trattati PEO per 1 min (a) e 3 min (b) con e senza nanoparticelle di grafite e risultati della misurazione del COF (c) nei campioni trattati PEO per 1 o 3 minuti con e senza nanoparticelle di grafite / Results of EIS tests (0.1 M Na_2SO_4 and 0.05 M NaCl) on PEO-treated AZ91 samples for 1 min (a) and 3 min (b) with and without graphite nanoparticles and COF measurement results (c) on PEO treated samples obtained with treatments of 1 or 3 minutes with and without graphite nanoparticles

I dati medi di COF (Fig.4c) evidenziano come l'aggiunta di nanoparticelle di grafite nel rivestimento produca una riduzione del coefficiente di attrito rispetto a quello dei rivestimenti

senza particelle. In dettaglio la presenza di grafite ha permesso di ottenere un rivestimento più denso e inoltre agisce come lubrificante solido riducendo il coefficiente di attrito.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro si è verificato come sia possibile, mediante la semplice aggiunta all'interno dell'elettrolita, inglobare particelle metalliche e non metalliche all'interno di rivestimenti PEO ottenuti su leghe di alluminio e di magnesio. In particolare: a) l'aggiunta di particelle di argento permette di conferire ai rivestimenti proprietà battericide e fungicide, b)

l'aggiunta di particelle di rame permette di conferire proprietà antivegetative ai rivestimenti, c) l'aggiunta di nanoparticelle di grafite permette di migliorare la resistenza a corrosione e ad usura, aumentando la resistenza alla polarizzazione e riducendo il coefficiente di attrito.

BILIOGRAFIA

- [1] Cerchier P, Pezzato L, Brunelli K, Dolcet P, Bartolozzi A, Bertani R, Dabalà M. Antibacterial effect of PEO coating with silver on AA7075. *Mat Sci Eng C*. 2017; 75:554-564
- [2] Tonelli L, Pezzato L, Dolcet P, Dabalà M, Martini C. Effects of graphite nano-particle additions on dry sliding behaviour of plasma-electrolytic-oxidation-treated EV31A magnesium alloy against steel in air. *Wear*. 2018; 404-405: 122-132
- [3] Lu X, Mohedano M, Blawert C, Matykina E, Arrabal R, Kainer U, Zheludkevich M. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. *Surf Coat Technol*. 2016; 307: 1165-1182.

Microstructural and corrosion properties of particles-containing PEO coatings

The Plasma Electrolytic Oxidation treatment (PEO, sometimes also called MAO, Micro Arc Oxidation) has recently attracted great attention due to its capability to create a thick and adherent coating with excellent corrosion and wear resistance. Some of the main characteristics of PEO coatings are the high porosity of the outer layer and the possibility to incorporate directly into the coating particles that are dispersed into the electrolyte. This work will describe the results obtained by inserting metallic and non-metallic particles in PEO coatings produced on magnesium and aluminum alloys. In particular, nano-particles of graphite have been inserted in order to improve the wear resistance and metal particles (copper or silver) in order to give to the samples bactericidal, fungicidal or antifouling properties

KEYWORDS: ALUMINUM ALLOYS, MAGNESIUM ALLOYS, PEO, COATINGS.