

Sviluppo di rivestimenti PEO contenenti fosfori YAG:Ce su leghe di alluminio

L. Pezzato, A. G. Settimi, M. Calisi, A. Barduca, A. Longato, K. Brunelli, A. Martucci, M. Dabalà

Il trattamento Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) risulta di notevole interesse 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. Caratteristiche principali di questi tipi di rivestimenti sono l'elevata porosità dello strato più esterno e la possibilità di incorporare direttamente all'interno del rivestimento particelle disperse nell'elettrolita. Lo scopo di questo lavoro è stato quello di realizzare su un substrato di alluminio uno strato di ossido mediante trattamento PEO con una distribuzione omogenea di fosfori (sottoforma di particelle di YAG:Ce) in modo da garantire una buona conducibilità termica con proprietà di fotoluminescenza. Ciò è necessario per applicazioni come LED dove è richiesto un elevato scambio termico. È stato inoltre valutato l'effetto dell'utilizzo della corrente pulsata unipolare rispetto alla corrente continua sulla distribuzione delle particelle all'interno del coating.

PAROLE CHIAVE: LEGHE DI ALLUMINIO, PEO, RIVESTIMENTI, FOTOLUMINESCENZA, CORRENTE CONTINUA, CORRENTE PULSATA

INTRODUZIONE

L'Ossidazione Elettrolitica al Plasma (PEO) viene impiegata principalmente per migliorare le proprietà meccaniche e superficiali di leghe leggere come magnesio ed alluminio. Il trattamento PEO si basa su un principio ed una strumentazione simile al processo di anodizzazione convenzionale, tuttavia differisce da quest'ultimo per le elevate tensioni e correnti in gioco. 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] Un esempio di particelle che possono essere disperse nell'elettrolita sono i fosfori. Questi sono in grado di dare vita a fenomeni di luminescenza se colpiti da un'opportuna radiazione. I fosfori sono molto importanti per le tecnologie di illuminazione in quanto sono capaci di convertire la radiazione UV blu emessa dai LED in una radiazione bianca [4]. Tra i parametri del processo PEO che possono essere

**Luca Pezzato, Alessio Giorgio Settimi,
Marilù Calisi, Andrea Barduca,
Alessandro Longato, Katya Brunelli,
Alessandro Martucci, Manuele Dabalà**

Dipartimento di Ingegneria Industriale (DII),
Università di Padova, Padova

variati vi è la tipologia di corrente. In particolare, vengono impiegate o correnti continue o correnti pulsate. È stato ampiamente dimostrato in letteratura che con una corrente di tipo continuo è possibile ottenere rivestimenti con uno spessore ridotto e con un'elevata porosità rispetto a quelli ottenuti con una corrente di tipo alternato o pulsato. L'utilizzo di una corrente pulsata, invece, permette di regolare la scarica che si forma, ottenendo anche rivestimenti spessi e densi che migliorano la resistenza a corrosione [5-8].

L'obiettivo del presente lavoro è inglobare all'interno di rivestimenti PEO, realizzati su leghe di alluminio, particelle di fosfori sottoforma di YAG:Ce. Inoltre è stato studiato l'effetto dell'utilizzo della corrente pulsata unipolare rispetto alla corrente continua sulla distribuzione delle particelle all'interno del coating e sulle proprietà di fotoluminescenza.

MATERIALI E METODI

L'alluminio impiegato in questo studio è una lega serie 1050. I campioni sono stati preventivamente lucidati con carte abrasive e paste diamantate e sgrassati tramite bagno ad ultrasuoni in acetone per 10 minuti. L'elettrolita scelto è costituito da 25 g/l di Na_2SiO_3 e 2.5 g/l NaOH sulla base di precedenti studi [9]. All'interno delle soluzioni elettrolitiche sono state aggiunte le polveri di YAG:Ce (fosfori) con

una concentrazione di 15g/L. Inoltre è stato impiegato un agente disperdente per evitare l'agglomerazione delle polveri di fosfori: si tratta del sodio dodecil solfato $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ (0.2 g/l). 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 e controllando la temperatura dell'elettrolita attraverso un bagno termostatico.

In particolare, la densità di corrente è stata fissata a 0.4 A / cm^2 . Per la generazione di un segnale pulsato PWM (Pulsed Widht Modulation) è stato appositamente costruito un dispositivo che permetteva la chiusura e l'apertura del contatto elettrico. La frequenza è stata impostata a 20 Hz con un duty cycle del 50%. Sono stati testati tempi di trattamento di 5 e di 10 min. Dopo il trattamento, i campioni sono stati lavati con acqua deionizzata ed etanolo e asciugati con aria compressa. I parametri utilizzati per i vari campioni sono riassunti in Tab.1. Il campione G ha lavorato alle stesse condizioni di F ma con maggiore agitazione della soluzione elettrolitica.

Tab.1 - Condizioni di trattamento dei vari campioni / Conditions for PEO treatment of the various samples.

Campione	Current mode	Particelle in soluzione	Disperdente in soluzione	Tempo di trattamento
A	DC	0 g/L	0 g/L	5 min
B	DC	0 g/L	0 g/L	10 min
C	UP	0 g/L	0 g/L	5 min
D	UP	0 g/L	0 g/L	10 min
E	DC	15 g/L	0.2 g/L	5 min
F	UP	15 g/L	0.2 g/L	10 min
G	UP	15 g/L	0.2 g/L	10 min

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. La presenza e la distribuzione delle particelle è stata anche valutata attraverso analisi allo stereo-microscopio mediante un microscopio Zeiss Stemi-C. La valutazione, invece, delle fasi presenti è stata effettuata attraverso l'utilizzo di

un diffrattometro Philips PW1710. Le analisi sono state condotte impostando all'inizio della misura un angolo di incidenza della radiazione di 3° in modalità thin films, un intervallo da 10 a 70 gradi e fissando un tempo di misura di 6 secondi ogni 0.05 2 θ . La radiazione utilizzata è $\text{CuK}\alpha$ filtrata su Ni a 30 kW e 40 mA. Le proprietà di fotoluminescenza sono state analizzate utilizzando uno spettrofotometro Ocean Optics HR4000. Nel supporto sono stati posizionati i vari campioni in studio assieme a due fibre ottiche in modo

da garantire un allineamento a 90° tra il fascio incidente ed il fascio riflesso. È stata utilizzata una fonte di luce blu con lunghezza d'onda tipica di circa 460 nm.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I campioni ottenuti sono stati innanzi tutto analizzati allo stereo microscopio. I risultati per i due campioni contenenti particelle e realizzati in corrente continua (campione E) e

in corrente pulsata unipolare (campione F) sono riportati in Fig.1. Dall'analisi delle immagini si può notare, nel caso del campione F una maggiore concentrazione delle particelle sulla superficie e anche una migliore distribuzione di queste ultime. Nel campione realizzato in corrente continua (campione E) si può invece osservare come le particelle tendano a formare agglomerati.

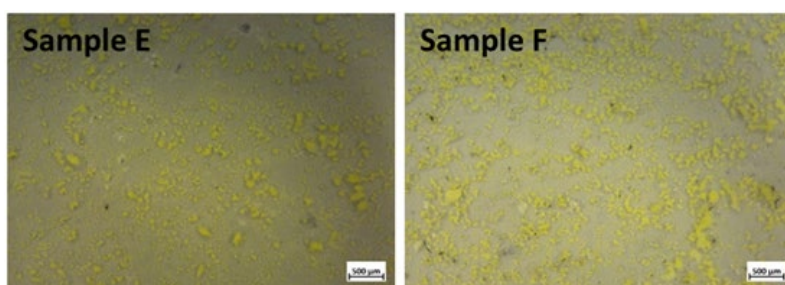


Fig.1 - Immagini allo stereo microscopio dei campioni realizzati in corrente continua (a sinistra) e pulsata unipolare (a destra) / Stereo-microscope images of the samples obtained in DC mode (on the left) and UP mode (on the right)

Al fine di analizzare più in dettaglio i vari campioni sia la superficie che la sezione sono state osservate al SEM. In particolare in Fig.2 sono riportate le immagini SEM delle sezioni e delle superfici dei campioni senza particelle disperse in soluzione.

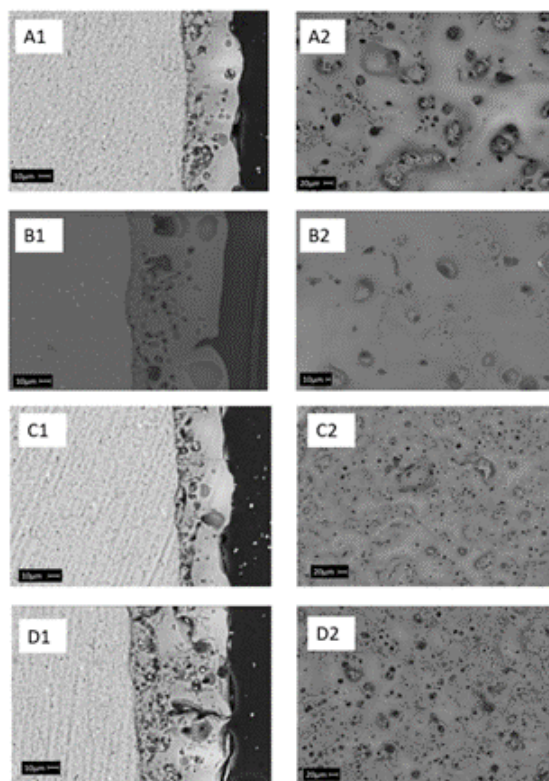


Fig.2 - Microstrutture SEM delle sezioni e delle superfici dei campioni senza particelle / SEM microstructures of sections and surfaces of samples without particles.

E' possibile notare come il campione A presenti un rivestimento abbastanza spesso non del tutto uniforme, con uno spessore di circa $45\ \mu\text{m}$. In superficie il campione presenta crepe sparse e le tipiche strutture a "pancakes" ed a "vulcano" derivanti dalle bolle di gas che si generano durante il processo PEO [9]. Il rivestimento nel campione B, invece, risulta più aderente, di maggiore spessore ($68\ \mu\text{m}$), meno poroso e con meno strutture a vulcano e "pancakes". Nel caso di rivestimenti realizzati in corrente continua un aumento del tempo di trattamento da 5 a 10 minuti (passando quindi dal campione A al campione B) produce un miglioramento nelle caratteristiche del rivestimento.

Il campione C, invece, mostra come lavorando in corrente pulsata (UP) già dopo 5 minuti si ottiene un coating con pori di dimensione inferiore, con una distribuzione molto più regolare ed uno spessore di $40\ \mu\text{m}$. Il rivestimento appare, così, più compatto e anche le strutture "vulcano" sono ridotte. Aumentando il tempo di trattamento il coating mostra uno spessore più elevato ($80\ \mu\text{m}$) ed anche una porosità maggiore rispetto al campione C.

In figura 3 sono invece riportate le immagini SEM della superficie e della sezione dei campioni ottenuti con le particelle di fosfori disperse all'interno dell'elettrolita.

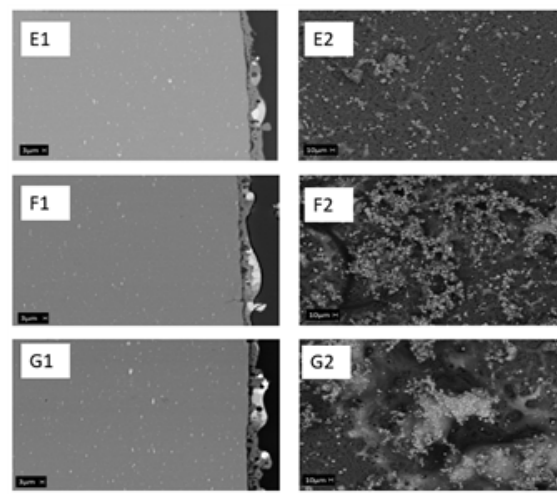


Fig.3 - Microstrutture SEM delle sezioni e delle superfici dei campioni con particelle /
SEM microstructures of sections and surfaces of samples with particles.

Il campione E, ottenuto mediante corrente continua, presenta un rivestimento molto sottile ($9\ \mu\text{m}$), non del tutto uniforme e con elevata porosità. Si possono notare, infatti, zone ad elevata concentrazione di fosfori alternate da zone che ne sono prive. Per quanto riguarda il campione F, prodotto con corrente pulsata, è possibile notare che il rivestimento risulta sottile (circa $10\ \mu\text{m}$) con minore porosità rispetto al campione E. Inoltre, sono evidenti le zone bianche diffuse e ancora fosfori presenti in prossimità e all'interno dei pori. Per quanto riguarda il campione G (analogo al campione F ma realizzato con una maggiore agitazione dell'elettrolita), il rivestimento risulta non molto spesso ma si può identificare la presenza di una zona bianca abbastanza estesa che indica come le particelle siano state inglobate nelle porosità del rivestimento. Tuttavia dall'analisi della superficie del campione G emerge come la distribuzione dei fosfori sia migliore nel campione F, in quanto nel campione G questi vanno a formare degli agglomerati.

Al fine di verificare la composizione del rivestimento sono state effettuate analisi EDS sulla sezione del coating, sia per campioni con e senza particelle e i risultati sono riportati in Fig.4. In Fig.4a è riportata l'analisi effettuata sulla sezione del coating del campione D quindi senza particelle. Si può osservare come il rivestimento sia costituito da Al, Si e O in accordo con la composizione del substrato (lega di Al 1050) e con quella dell'elettrolita (che è a base silicati). In Fig.4b è invece riportato lo spettro EDS del rivestimento del campione F, quello che risultava più promettente dalle indagini al SEM sopra riportate. Si può notare, oltre alla presenza di Si, O e Al anche la presenza di grandi quantità di Y, a conferma dell'avvenuta incorporazione di una grande quantità di fosfori nel rivestimento. Al fine di analizzare più in dettaglio la composizione delle fasi presenti all'interno del rivestimento sono state effettuate anche analisi di diffrazione a raggi X (XRD) e i risultati per il campione più promettente (campione F) sono riportate in Fig.5. Si può notare come,

oltre ai picchi dovuti alla riflessione dal substrato (Al) siano presenti i composti tipici del rivestimento PEO ottenuto su leghe di Al con elettrolita a base silicati ossia silice (SiO_2),

corindone (Al_2O_3) e kyanite (Al_2SiO_5). [2, 9] Sono inoltre presenti e ben visibili anche i picchi dello YAG GARNET ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) relativi ai fosfori.

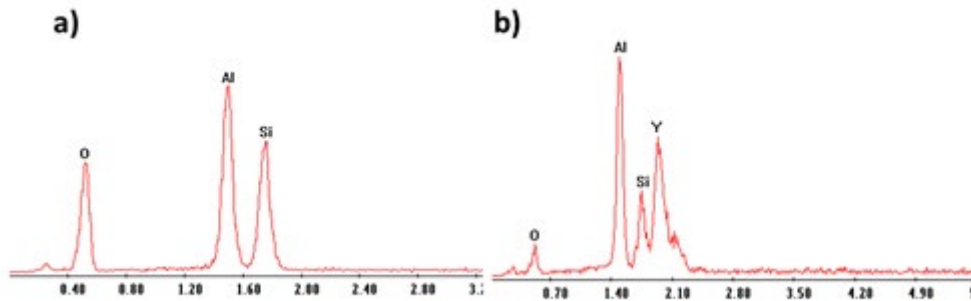


Fig.4 - Spettri EDS ottenuti sulla sezione del rivestimento del campione D (a) e del campione F (b) / EDS spectra obtained on the cross sections of sample D (a) and sample F (b)

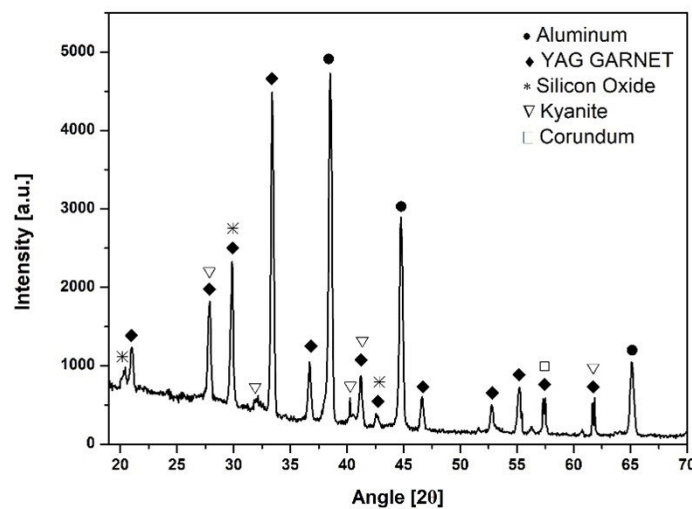


Fig.5 - Spettro XRD del campione F dove si nota la presenza di Al, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, SiO_2 , Al_2O_3 e Al_2SiO_5 / XRD spectra of sample F where it is possible to observe the presence of Al, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, SiO_2 , Al_2O_3 and Al_2SiO_5

In Figura 6 si riportano infine i risultati dell'analisi di fotoluminescenza dei campioni trattati mediante processo PEO con e senza l'aggiunta di polveri YAG:Ce in soluzione. Dalla figura si evidenzia come i campioni B e D trattati rispettivamente in corrente continua ed in corrente pulsata senza l'utilizzo di particelle in soluzione mostrino un unico picco relativo ad una lunghezza d'onda di circa 460 nm dovuto alla radiazione blu riflessa. I restanti campioni, trattati con PEO con aggiunta di particelle in soluzione, oltre al picco dovuto alla luce blu presentano un secondo picco di diversa intensità relativo ad una lunghezza d'onda di circa

560 nm pari ad una luce gialla. Il secondo picco, dovuto alla concentrazione di particelle YAG:Ce sulla superficie dei campioni, è relativo alla luce convertita e riemessa. Il campione E trattato in corrente continua mostra un picco di minore intensità rispetto ai campioni F e G trattati in corrente pulsata. Questo induce a pensare che nel campione E la quantità di fosfori in superficie sia minore rispetto a quella nei campioni F e G. I campioni F e G ottenuti mantenendo invariati tutti i parametri che influenzano il rivestimento PEO ma variando l'agitazione del bagno mostrano spettri di fotoluminescenza diversi. Infatti, il campione G, ottenuto

mantenendo la soluzione con una maggiore agitazione, mostra un picco di intensità inferiore rispetto a quello del campione F. Quindi, la quantità di fosfori in superficie risulta essere minore rispetto al campione F trattato in una soluzione meno agitata. Per tanto il campione F, risultando

quello con il picco di intensità maggiore, dovuto ad un coating più ricco di particelle e con una distribuzione più omogenea in superficie risulta essere il campione migliore per le proprietà di fotoluminescenza.

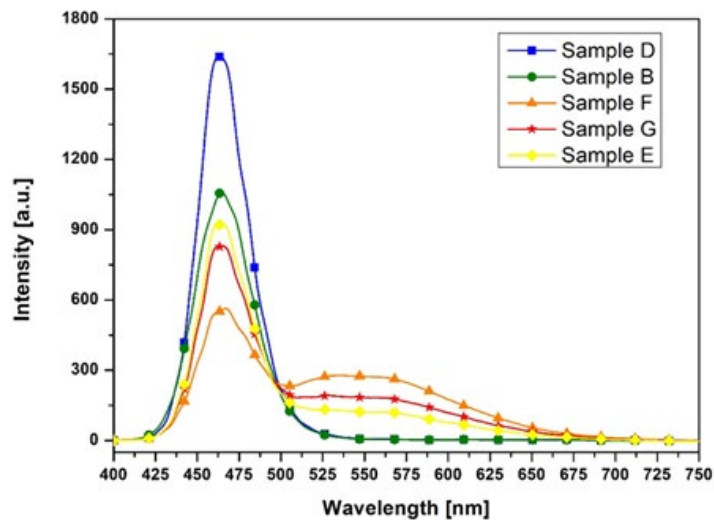


Fig.6 - Spettri di fotoluminescenza dei campioni PEO con e senza l'aggiunta di polveri di YAG:Ce in soluzione / Photoluminescence spectra of PEO samples with and without addition of YAG:Ce particles in solution.

CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro è stato valutare la possibilità di ottenere, mediante l'aggiunta di particelle di fosforo YAG:Ce, superfici trattate PEO con proprietà di fotoluminescenza e di valutare l'effetto della corrente continua o pulsata sul rivestimento. Dalle analisi al SEM è stato possibile evidenziare come i rivestimenti PEO senza alcuna aggiunta di particelle in soluzione presentino uno spessore ed una uniformità maggiore nei campioni ottenuti lavorando in corrente pulsata rispetto a quelli ottenuti in corrente continua. Per i campioni trattati con l'aggiunta di fosfori, invece, si è potuto constatare come il coating formatosi presenti uno spessore molto inferiore rispetto ai campioni senza particelle. Lo spessore ridotto, rispetto al campione trattato in analoghe condizioni ma senza l'utilizzo di particelle in soluzione, è dovuto alla minore conducibilità elettrica del bagno elettrolitico. Nel campione trattato in corrente continua la quantità di fosfori è ridotta e presenta una distribuzione non molto uniforme. L'utilizzo della corrente continua offre infatti un basso controllo delle scariche che si creano durante il processo PEO e ciò influenza la distribuzione e la quantità di fosfori presenti nel campione. Il coating ottenuto lavorando in corrente pulsata con i fosfori presenta invece una distribuzione ben uniforme delle particelle all'interno del coating. Gli spettri XRD hanno mostrato la presenza delle fasi tipiche dei rivestimenti PEO oltre che confermare la presenza dello YAG:Ce. Le prove di fotoluminescenza hanno evidenziato come l'intensità del picco sia diversa tra i vari campioni e risulti in particolare essere maggiore per il campione trattato in corrente pulsata rispetto a quello trattato in corrente continua.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Pezzato L, Cerchier P, Brunelli K, Bartolozzi A, Bertani R, Dabalà M. Plasma electrolytic oxidation coatings with fungicidal properties. *Surf. Eng.* 2019; 35:325-333
- [2] Cerchier P, Pezzato L, Moschin E, Bertolucci Coelho L, Olivier M, Moro I, Magrini M. Antifouling properties of different Plasma Electrolytic Oxidation coatings on 7075 aluminium alloy, *International Biodeterioration & Biodegradation.* 2018; 133:70-78
- [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. [4] Chen L, Lin C-C, Yeh C-W, Liu R-S. Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes. *Materials.* 2010; 3(3): 2172-2195.
- [5] Wang P, Gong ZY, Hu J, Pu J, Cao WJ. Effect of MgO micro-powder on the characteristics of micro-arc oxidation coatings. *Surf. Eng.* 2018; 35: 1-8. [6] Mengesha GA, Chu JP, Lou B-S, Lee J-W. Effects of Processing Parameters on the Corrosion Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Grown Oxide on Commercially Pure Aluminum. *Metals.* 2020; 10(3): 394.
- [7] Hakimizad A, Raeissi K, Golozar MA, Lu X, Blawert C, Zheludkevich ML. The effect of pulse waveforms on surface morphology, composition and corrosion behaviour of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ nano-composite PEO coatings on 7075 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2017; 324: 208-221.
- [8] Wang P, Pu J, Liu X, Cao WJ, Gong ZY, Hu J, Xiang D, Guo XY. Characterization of miro-arc oxidation coatings on cast aluminum alloy doped with different Y₂O₃ particle concentration. *Materials Research Express* 2019; 9.
- [9] Cerchier P, Pezzato L, Gennari C, Moschin E, Moro I, Dabalà M. PEO coating containing copper: A promising anticorrosive and antifouling coating for seawater application of AA 7075. *Surf Coat Technol.* 2020; 393: 125774

Development of YAG:Ce containing PEO coatings on aluminum alloys

Plasma Electrolytic Oxidation treatment (PEO) is of great interest due to its capability to produce a thick ceramic coating with a great adhesion and very high corrosion and wear resistance on metallic components. Mainly characteristics of these coatings are a high porosity in the outer part of the coating and the opportunity to incorporate into the coating particles coming from the electrolyte. The aim of this work was to realize on an aluminum substrate a PEO coating with an homogeneous distribution of phosphors (in the form of YAG:Ce particles) in order to ensure good thermal conductivity and photoluminescence. This is important in application as LED where it is required a big heat exchange. Moreover, it was evaluated the effect of pulsed current compared to direct current on particles distribution.

KEYWORDS: ALUMINUM ALLOYS, PEO, COATINGS, PHOTOLUMINESCENCE, DIRECT CURRENT, PULSATED CURRENT.