



**POLITECNICO**  
MILANO 1863

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
E DELL'INFORMAZIONE

# Ottimizzazione chimica di trattamenti di *Micro Arc Oxidation* su lega di magnesio AZ31 per il controllo della degradazione

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN  
BIOMEDICAL ENGINEERING - INGEGNERIA BIOMEDICA

Autore: **Eleonora Confalonieri**

Codice Persona: 10615195

Relatore: Prof. Roberto Chiesa

Correlatori: Dott.ssa Monica Moscatelli, Ing. Matteo Pavarini

Anno Accademico: 2021-22



## Sommario

In ambito biomedico sta crescendo sempre più l'esigenza di utilizzo di impianti metallici biodegradabili per garantire una corretta guarigione del tessuto danneggiato nelle tempistiche necessarie. Questi impianti infatti supportano il tessuto nei primi tempi di trattamento, mentre poi diminuiscono progressivamente il loro supporto durante la fase di rigenerazione o riparazione del tessuto.

Il magnesio risulta di grande interesse in quanto possiede in particolare un'ottima biodegradabilità e bio-riassorbibilità. Nonostante ciò, un limite di questo materiale riguarda il difficile controllo della sua velocità di corrosione.

Per far fronte a questo svantaggio si è deciso di rivestire la lega di magnesio AZ31 tramite una tecnica di modifica superficiale, la *Micro Arc Oxidation*, per garantire migliore durabilità fisiologica. L'obiettivo è infatti quello di generare un rivestimento spesso, compatto e uniforme in modo da proteggere e isolare il substrato rallentandone la prima fase di corrosione. Per realizzare ciò, si è cercato di ottenere un *coating* senza delaminazioni locali e cricche superficiali e con diametro dei pori e percentuale di porosità contenuti. Tutte queste proprietà sono state analizzate tramite l'aspetto macroscopico, lo spessore e la morfologia superficiale dei rivestimenti e sono stati effettuati dei test di corrosione.

In questo elaborato il focus è ricaduto sulla composizione della soluzione elettrolitica per esplorare l'effetto di uno dei componenti principali sulla qualità del rivestimento. Le soluzioni sono state realizzate con silicato, idrossidi e fluoruro, tutti in grado di migliorare la resistenza a corrosione del magnesio. Riguardo gli ultimi due componenti in soluzione si è voluto esaminare quale tipologia e in quale concentrazione potessero garantire una migliore qualità del *coating*.

I risultati hanno constatato come la presenza dell'idrossido e del fluoruro di potassio in specifiche concentrazioni abbiano consentito la generazione di un rivestimento notevolmente più spesso e resistente a corrosione rispetto a quanto ottenuto dalle altre soluzioni.

**Parole chiave:** Resistenza a corrosione; *Micro Arc Oxidation*; soluzione elettrolitica; idrossidi; fluoruro



# Abstract

There is a growing need in the biomedical field for the use of biodegradable metal implants to ensure proper healing of damaged tissue within the necessary time frame. In fact, these implants support the tissue in the early stages of treatment, while then progressively decrease their support during the regeneration or repair phase of the tissue.

Magnesium is of great interest as it possesses in particular excellent biodegradability and bioresorbability. Nevertheless, a limitation of this material concerns the difficult control of its corrosion rate.

To address this drawback, it was decided to coat AZ31 magnesium alloy by a surface modification technique, Micro Arc Oxidation, to ensure better physiological durability. Indeed, the goal is to generate a thick, compact and uniform coating so as to protect and isolate the substrate by slowing down its first phase of corrosion. To achieve this, a coating without local delaminations and surface cracks and with contained pore diameter and porosity percentage was sought. All these properties were analyzed through macroscopic appearance, thickness and surface morphology of the coatings and corrosion tests were carried out.

In this paper, the focus fell on the composition of the electrolyte solution to explore the effect of one of the main components on coating's quality. Solutions were made with silicate, hydroxides and fluoride, all of which can improve the corrosion resistance of magnesium. Regarding the last two components in solution, it was examined which type and in which concentration they could ensure better coating's quality.

From the results obtained, it could be seen that the presence of the potassium hydroxide and fluoride in specific concentrations enabled the generation of a significantly thicker and more corrosion-resistant coating than the ones generated by all the other solutions analyzed.

**Keywords:** Corrosion resistance; Micro Arc Oxidation; electrolyte solution; hydroxides; fluoride



# Indice

<b>Sommario</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Indice</b>	<b>v</b>
<b>1 Introduzione</b>	<b>1</b>
1.1 Il Magnesio per l'impianto in campo biomedicale . . . . .	1
1.2 Le leghe di magnesio . . . . .	3
1.2.1 La lega AZ31 . . . . .	4
1.3 Tecniche di rivestimento . . . . .	5
1.3.1 MICRO ARC OXIDATION . . . . .	6
1.3.2 Processo di formazione del rivestimento . . . . .	7
1.3.3 Aspetto morfologico e strutturale del <i>coating</i> . . . . .	13
1.4 Parametri di processo della MAO . . . . .	14
1.4.1 Modalità di corrente . . . . .	14
1.4.2 Densità di corrente, tempo di trattamento e tensione limite . . . . .	15
1.4.3 Frequenza e duty cycle . . . . .	16
1.5 Soluzione elettrolitica . . . . .	19
1.6 Silicato di sodio . . . . .	21
1.7 Idrossido di potassio e Idrossido di sodio a confronto . . . . .	22
1.8 Fluoruro di potassio e Fluoruro di sodio a confronto . . . . .	25
<b>2 Obiettivo della tesi</b>	<b>29</b>
<b>3 Materiali e Metodi</b>	<b>31</b>

3.1	Materiali utilizzati . . . . .	31
3.2	MICRO ARC OXIDATION . . . . .	32
3.2.1	Set-up sperimentale . . . . .	32
3.2.2	Scelta delle soluzioni . . . . .	33
3.2.3	Definizione dei parametri di processo . . . . .	35
3.3	Caratterizzazione delle soluzioni elettrolitiche . . . . .	38
3.4	Aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata . . . . .	38
3.5	Misura dello spessore . . . . .	38
3.6	SEM . . . . .	40
3.6.1	Analisi quantitativa delle morfologie superficiali . . . . .	42
3.7	Test di corrosione in SBF . . . . .	42
3.7.1	Preparazione dei campioni . . . . .	42
3.7.2	Set-up sperimentale . . . . .	42
3.7.3	Misura di corrosione elettrochimica ed analisi Tafel . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Risultati</b>	<b>45</b>
4.1	Caratterizzazione delle soluzioni elettrolitiche . . . . .	45
4.2	Andamento delle tensioni nel tempo in corrente continua . . . . .	46
4.2.1	Soluzioni Si005, K005 e Na005 . . . . .	46
4.2.2	Soluzioni K01 e Na01 . . . . .	48
4.2.3	Soluzioni K1 e Na1 . . . . .	49
4.3	Andamento delle correnti nel tempo in corrente pulsata . . . . .	50
4.4	Aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata . . . . .	53
4.4.1	Campioni Si005, K005 e Na005 . . . . .	53
4.4.2	Campioni K01, Na01, K1 e Na1 . . . . .	54
4.5	Misura dello spessore . . . . .	55
4.6	SEM . . . . .	56
4.6.1	Analisi quantitativa delle morfologie superficiali . . . . .	59
4.7	Aggiunta del Fluoruro di potassio nella soluzione elettrolitica . . . . .	59
4.7.1	Andamento delle correnti nel tempo in corrente pulsata . . . . .	60
4.7.2	Aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata . . . . .	60
4.7.3	Misura dello spessore . . . . .	61
4.7.4	SEM . . . . .	61
4.7.5	Analisi quantitativa delle morfologie superficiali . . . . .	62
4.7.6	Test di corrosione in SBF . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Discussioni</b>	<b>69</b>



<b>6 Conclusioni</b>	<b>73</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>75</b>
<b>Elenco delle figure</b>	<b>87</b>
<b>Elenco delle tabelle</b>	<b>89</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>91</b>



# 1 | Introduzione

## 1.1. Il Magnesio per l'impianto in campo biomedicale

Il magnesio, indicato con il simbolo Mg e facente parte del gruppo IIa della tavola periodica, è un elemento chimico, metallico, caratterizzato da un peso atomico di 24.31 g/mol e da una densità di 1.74 g/cm<sup>3</sup>. Questo materiale risulta essere il metallo strutturale più leggero utilizzato in industria grazie al suo basso peso e alla sua capacità di formare leghe resistenti dal punto di vista meccanico [1]. Il magnesio possiede inoltre elevate caratteristiche di smorzamento, stabilità dimensionale e conducibilità termica (156 W/(m·K) [2]), buone proprietà di schermatura elettromagnetica e lavorabilità ed è facilmente riciclabile [3].

Queste caratteristiche fanno sì che questo materiale sia di grande impiego nel settore automobilistico soprattutto nella creazione di scatole del cambio e di componenti interni ai veicoli [4]. A causa dei problemi ambientali associati alle emissioni di prodotti di combustione e dei limitati depositi di combustibili fossili, si è deciso di realizzare macchine più leggere per risparmiare sul consumo di carburante. L'uso del magnesio infatti riduce notevolmente il peso delle automobili senza sacrificarne la forza strutturale [5]. Questo materiale è utilizzato anche nel settore elettronico nella creazione di computer, cellulari ed elettrodomestici, nella produzione di componenti aerospaziali e nella creazione di articoli sportivi [5–7]. Il magnesio è stato infine proposto come materiale impiantabile grazie al suo basso peso rispetto agli altri metalli, come ad esempio l'alluminio, e alla sua biocompatibilità [5]. Più nel dettaglio il magnesio presenta le seguenti proprietà vantaggiose:

- Biodegradabilità/Bio-riassorbibilità. In ambito biomedico il magnesio va incontro a biodegradazione quando entra in contatto con i fluidi corporei. Si può sfruttare questa proprietà per realizzare dispositivi bio-riassorbibili, in grado di dissolversi nel tempo [8], anche se non in maniera troppo controllata come verrà successivamente esposto. In questo modo si eviterebbero tutte le conseguenze, come il rilascio di sostanze tossiche nei tessuti, infezioni, infiammazioni, detriti di usura, presentate dai metalli (es. titanio e le sue leghe, acciaio inox) generalmente impiegati nel

settore biomedicale [9]. La bio-riassorbibilità consente, inoltre, di non lasciare segni del trauma ed evita successivi interventi chirurgici per la rimozione dell'impianto in caso di necessità [10];

- Biocompatibilità e non tossicità. I prodotti di degradazione del magnesio risultano solubili e non tossici in funzione delle quantità rilasciate (*range* di 250-500 mg/giorno [11]), riescono ad integrarsi fisiologicamente con il metabolismo cellulare e sono smaltiti senza la manifestazione di risposte infiammatorie [12, 13];
- Ruolo biologico. Il magnesio è presente in molte reazioni metaboliche e biologiche. La presenza di magnesio nel corpo consente degli effetti fisiologici benefici, mentre una deficienza ne causa l'aggravarsi di malattie cardiovascolari [14];
- Modulo elastico comparabile a quello del tessuto osseo. Il modulo elastico dell'osso naturale (3-20 GPa) risulta confrontabile con quello del magnesio (41-45 GPa), mentre si discosta molto rispetto a quello degli altri metalli impiegati per la realizzazione di dispositivi impiantabili. Le leghe di titanio infatti hanno un modulo elastico di 110-117 GPa, le leghe di cobalto-cromo (Co-Cr) di 230 GPa, gli acciai inossidabili di 189-205 GPa e infine l'idrossiapatite sintetica di 73-117 GPa [15]. Questa proprietà risulta di notevole importanza nel caso in cui si voglia realizzare una protesi ortopedica in magnesio: eviterebbe infatti il fenomeno dello *stress shielding*;
- Disponibilità e reperibilità elevata. Il magnesio costituisce il 2.3 % in peso della litosfera e in commercio si trova con purezze superiori al 99.8 % [16];
- Facile lavorabilità alle macchine utensili. Le leghe di magnesio permettono un'ottima lavorabilità vista la bassa resistenza al taglio. Questo consente di lavorare ad alte velocità risparmiando sui tempi di esecuzione e in modo indiretto sull'utensile, il quale aumenta la sua vita utile presentando un'usura minore [16].

Nonostante il magnesio offra i vantaggi sopra esposti riguardo il suo impianto nel corpo umano, è caratterizzato anche da svantaggi. Infatti uno dei limiti più importanti di questo materiale in caso di impianto riguarda la difficoltà di controllare la sua velocità di corrosione in ambiente fisiologico e la generazione del fenomeno di corrosione localizzata, ovvero non distribuita uniformemente sul substrato e quindi molto pericolosa. Il magnesio a contatto con i fluidi corporei si corrode molto velocemente generando un elevato volume di idrogeno gassoso e un aumento del pH alcalino in prossimità della superficie corrosa. L'accumularsi di bolle di idrogeno in prossimità dell'impianto causa una guarigione della ferita ritardata e la necrosi dei tessuti. Se queste bolle aumentano sempre di più in dimensioni, vi è un rischio notevole di arresto del flusso sanguigno che potrebbe portare

alla morte del paziente [11, 13].

Nella Tabella 1.1 vengono riportati in modo riassuntivo i vantaggi e gli svantaggi riguardanti il magnesio impiegato in ambito biomedicale.

VANTAGGI	SVANTAGGI
Biodegradabilità/Bio-riassorbibilità	Velocità di corrosione non controllata
Biocompatibilità e non tossicità	Corrosione localizzata
Ruolo Biologico	Elevato volume di idrogeno
Modulo elastico comparabile a quello dell'osso naturale	pH alcalino
Disponibilità e reperibilità elevata	-
Facile lavorabilità alle macchine utensili	-

Tabella 1.1: Vantaggi e svantaggi del magnesio impiegato in ambito biomedicale

Per ovviare alla problematica relativa alla rapida corrosione del materiale si è deciso di formare delle leghe di magnesio o di rivestire il materiale superficialmente [5]. Queste due opzioni possono essere combinate tra loro [11].

## 1.2. Le leghe di magnesio

Il magnesio in lega con altri elementi migliora alcune proprietà quali la resistenza a corrosione a contatto con i fluidi corporei.

E' molto importante tenere conto della biodegradazione della lega in ambito biomedicale in quanto all'interno del corpo umano nel post impianto, vi è la dissoluzione di frammenti di magnesio, ma anche di quelli degli ulteriori elementi presenti in lega. Il magnesio deve quindi essere combinato con elementi non dannosi per il corpo umano [13].

I principali elementi impiegati per la realizzazione delle leghe di magnesio sono [17]:

- Alluminio;
- Zinco;
- Manganese;
- Metalli delle terre rare (Scandio, Ittrio e Lantanidi).

Questi elementi consentono di variare le proprietà fisiche, chimiche e meccaniche del materiale e di ottenere leghe per differenti applicazioni.

L'alluminio viene indicato con la lettera A nel nome della lega; è utilizzato al fine di migliorare proprietà come la colabilità, la durezza, la resistenza meccanica e a corrosione. Questo elemento però causa anche l'incremento della fragilità. Lo zinco viene indicato con la lettera Z. Questo elemento in lega consente l'aumento della resistenza a trazione e migliora la resilienza e la duttilità. Il manganese indicato con la lettera M consente di contrastare la corrosione e in fase liquida permette di ridurre la solubilità del ferro e incrementa la malleabilità. Infine, le terre rare sono indicate con la lettera E e permettono un aumento della resistenza a caldo.

Le leghe di magnesio sono denominate con le due lettere relative ai due elementi della lega maggiormente presenti in termini di peso e ordinate in senso decrescente. Potrebbe essere presente un'ultima lettera che identifica le leghe con la stessa composizione nominale, ma impiegate in applicazioni differenti [17].

La lega AZ31, ad esempio, è una lega in magnesio composta da alluminio e zinco rispettivamente con una concentrazione del 3% e dell'1%..

### 1.2.1. La lega AZ31

La lega AZ31, sulla base di studi bibliografici, risulta essere quella maggiormente diffusa da un punto di vista commerciale per la tecnica che verrà successivamente esposta e consente di ottenere una migliore resistenza a corrosione rispetto le altre leghe impiegate in ambito biomedicale. La lega AZ31 è caratterizzata da una bassa percentuale di alluminio ed è considerata il materiale biodegradabile più adatto all'impianto in quanto consente un equilibrio tra prestazioni meccaniche e biocompatibilità [18–20]. Inoltre, è facilmente lavorabile per estrusione, considerato un vantaggio se si vogliono produrre semilavorati di dimensioni ridotte. Questi ultimi possono poi essere modificati tramite il taglio laser al fine di replicare più finemente la geometria voluta [20].

Nella Tabella 1.2 viene rappresentata la percentuale di ogni elemento facente parte della lega appena esposta.

## Composizione chimica AZ31

Elementi presenti	wt%
Al	2.73661
Zn	0.75291
Mn	0.29385
Si	0.02291
Cu	0.00161
Ni	0.00082
Fe	0.00345
Ca	0.00015
Mg	96.18769

Tabella 1.2: Composizione chimica della lega AZ31 [21]

### 1.3. Tecniche di rivestimento

I rivestimenti superficiali per le leghe leggere, come la AZ31, possono essere divisi in due classi [11]:

- di conversione (es. anodizzazione, conversione chimica);
- di deposizione (es. *dipping* e *airspray*).

I rivestimenti per conversione crescono *in situ* e sono formati da reazioni specifiche riguardanti il substrato e l'ambiente circostante. Generalmente la superficie del substrato metallico viene trasformata in uno strato di ossido durante una reazione elettrochimica o chimica. Rispetto al materiale di base il nuovo strato cresce sia all'interno che all'esterno simultaneamente: la geometria del componente così cambia. Gli strati prodotti risultano inorganici e ceramici. Questo tipo di tecnica è caratterizzata da una passivazione che prevede di immergere il substrato in soluzione acquosa nel caso di conversione chimica o di applicare una differenza di potenziale tra il substrato e il contro elettrodo utilizzando come tramite la soluzione elettrolitica nel caso di anodizzazione. Lo strato di conversione così realizzato è tipicamente costituito da ossido e idrossido di magnesio, ma in aggiunta anche dagli ioni disciolti nella soluzione generata.

I rivestimenti per deposizione invece consistono prevalentemente in materiali organici. Alcuni esempi di queste tecniche sono il *dipping* e la deposizione mediante *air spray*. I

materiali organici di maggior impiego in questo tipo di processo sono i poliesteri alifatici (es. PLLA, PLA, PCL e PLGA). Antecedentemente la creazione di un rivestimento per deposizione, generalmente si fa un pretrattamento di conversione sul substrato al fine di migliorare l'adesione tra metallo e polimero, ottimizzando la stabilità del *coating*. Per le tecniche di deposizione si possono anche utilizzare materiali inorganici [11].

Per concludere, queste tecniche di rivestimento superficiali permettono di migliorare la resistenza a corrosione quando vengono applicate sul magnesio o su un qualunque materiale di base metallico.

### 1.3.1. MICRO ARC OXIDATION

La *Micro Arc Oxidation* è un tipo di tecnica di conversione che utilizza tensioni molto elevate, superiori a quella di *breakdown* del materiale di base [11]. E' sfruttata soprattutto per le leghe leggere come quelle di magnesio, alluminio e titanio. Il motivo risiede nel fatto che tecniche come la deposizione fisica e chimica da vapore, la deposizione assistita da fascio ionico e le tecniche di *spraying* impongono elevate temperature di processo rispetto alla MAO che portano quindi alla possibile degradazione del rivestimento e/o del substrato [22]. Inoltre, i costi delle tecniche appena esposte sono elevati, motivo per cui non hanno trovato ampia diffusione in ambito industriale [23].

La *Micro Arc Oxidation* è un processo elettrochimico di ossidazione controllata della superficie metallica, che consente di ottenere ossidi compatti, duri e aderenti al substrato di partenza grazie alle alte tensioni raggiunte durante la prova che permettono la fusione dello strato di ossido in generazione. Risulta molto vantaggiosa in quanto ha dei costi contenuti, non inquina, ha un set-up di realizzazione semplice (Figura 1.1) e non necessita di una complessa preparazione del campione [11, 24].

Rispetto alla tecnica di anodizzazione semplice, la MAO utilizza tensioni di processo superiori che causano la generazione di scariche (*spark discharges*). Queste sono delle scariche elettriche localizzate nelle zone più deboli del *coating* che portano alla fusione di parte dei *layer* superficiali del substrato e quindi ad una risolidificazione in forma di ossido [13]. Inoltre, nella tecnica di anodizzazione di base si ottengono dei rivestimenti troppo sottili per provvedere protezione contro l'usura e la corrosione. I rivestimenti realizzati tramite MAO, invece, permettono di ottenere un'ottima durezza, una migliore resistenza all'usura e migliore stabilità termica, oltre ad un coefficiente d'attrito elevato e migliori proprietà dielettriche [23, 25–27].



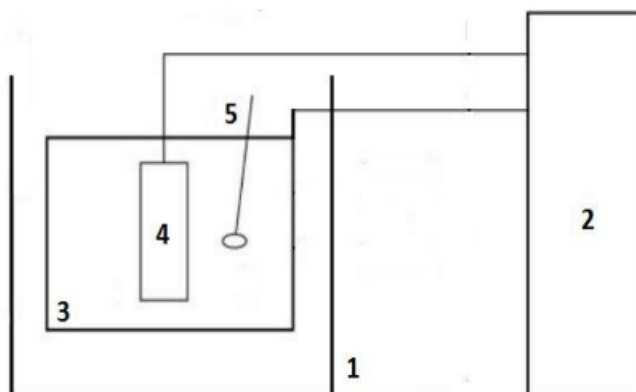


Figura 1.1: Schema rappresentativo del processo MAO: 1) Bagno elettrolitico; 2) Sorgente di potenza in corrente alternata (AC) o corrente continua (DC); 3) Catodo; 4) Anodo; 5) Agitatore [22]

### 1.3.2. Processo di formazione del rivestimento

Nella MAO si possono applicare correnti e tensioni in modo diverso: si può avere il regime galvanostatico, potenziostatico, regime pulsato sia in controllo di corrente che in controllo di tensione e la corrente alternata.

In base all'attività elettrochimica del substrato, il processo di ossidazione può portare sia alla generazione del film di ossido che alla sua dissoluzione.

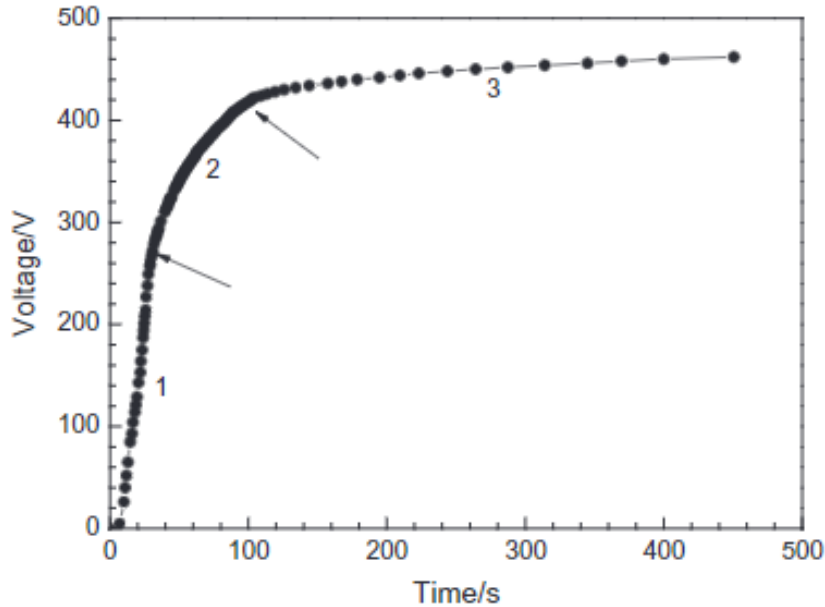


Figura 1.2: Andamento della tensione rispetto il tempo durante il processo di *Micro Arc Oxidation* su una lega di magnesio a cui è applicata una densità di corrente costante di  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Prima freccia=raggiungimento tensione di *breakdown*, seconda freccia=raggiungimento tensione di regime [28]

Nella Figura 1.2 viene riportata la curva tensione-tempo durante il trattamento MAO in cui sono evidenziate le 3 fasi più importanti del processo:

- Fase 1 (da 0 alla prima freccia (tensione di *breakdown*)) è rappresentata da un aumento lineare del potenziale nel tempo. Si sta infatti iniziando ad avere la generazione del rivestimento con la crescita dell'ossido in superficie e la contemporanea dissoluzione del metallo. In questa fase non sono ancora presenti i microarchi caratteristici della MAO e il flusso di corrente passa attraverso la superficie dell'ossido in modo omogeneo permettendo a quest'ultimo di crescere uniformemente sul materiale di base. Questo primo tratto del processo coincide con il classico processo di anodizzazione [13, 29]. Mentre cresce il rivestimento si ha il contemporaneo aumento della resistenza al momento del passaggio della corrente e il film comincia a comportarsi da isolante. Si ha quindi un ulteriore aumento veloce della tensione che, una volta raggiunto un valore critico, ovvero il potenziale di *breakdown*, porta alla rottura dielettrica dell'ossido. Si entra quindi nella fase 2 [13];
- Fase 2 (dalla prima freccia alla seconda (tensione di regime)) è rappresentata da un andamento simil-quadratico. Nel momento in cui si raggiunge la tensione di

*breakdown* si genera un rapido passaggio di corrente localizzato che causa il parziale danneggiamento dell'ossido e la comparsa di canali di scarica (*discharge channels*), al cui interno la temperatura e la pressione sono molto elevate; si ha quindi la generazione di plasma causata dalla gassificazione della lega di magnesio e degli elettroliti facenti parte della soluzione [13, 26, 30]. E' in queste condizioni che l'ossido viene parzialmente fuso e sale in superficie dove viene solidificato una volta terminata la scarica in quanto agiscono le basse temperature della soluzione. Si formano quindi regioni con rivestimento a spessore maggiore generando nuovamente una resistenza al passaggio di corrente. In contemporanea, vi sono ulteriori zone a minore resistenza che subiscono questo processo e si formano degli *sparks* lungo tutta la superficie del rivestimento [25, 31]. Queste scariche bianche e di piccola grandezza si distribuiscono in modo veloce e casuale sull'intera superficie di anodizzazione accompagnate da un suono acuto che suggeriscono l'inizio del processo di *Micro Arc Oxidation* [30]. I passaggi di corrente localizzati portano ad una crescita non uniforme dell'ossido. Fino a che il potenziale cresce, l'ossido depositato sarà maggiore di quello distrutto per cui si avrà un netto incremento dello spessore del rivestimento [13]. A seconda di diversi fattori come ad esempio le tensioni raggiunte o le densità di corrente impostate, dopo un certo intervallo di tempo si arriva alla terza fase;

- Fase 3 (dalla seconda freccia in poi), in cui si ha un assestamento del potenziale a valori quasi costanti. L'andamento della curva in questa fase dipende da come è erogata la corrente; se la densità di corrente si mantiene costante si ha una crescita progressiva della dimensione e dell'energia delle scariche elettriche che in questa fase sono di colore arancione, le quali si distribuiscono sulla superficie [13, 25, 32, 33].

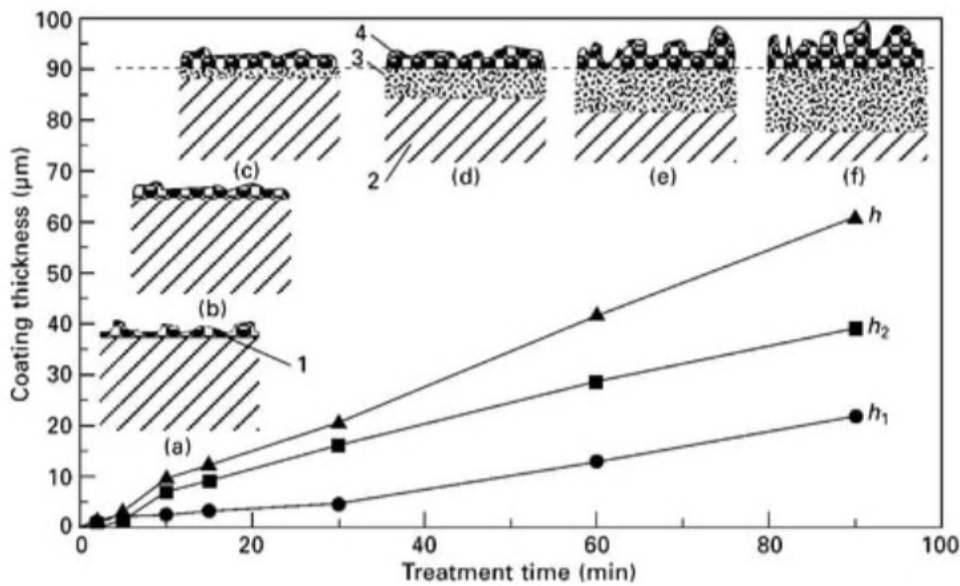


Figura 1.3: Crescita dello spessore del *coating* all'aumentare del tempo di trattamento. (1) rivestimento esterno, (2) substrato, (3) rivestimento interno denso, (4) rivestimento esterno poroso di maggior spessore rispetto a (1) [34]

Nella Figura 1.3 viene mostrato lo svilupparsi dello spessore del rivestimento generato al passare del tempo del trattamento. Si può notare che nello stadio iniziale di ossidazione, lo spessore del rivestimento cresce rapidamente e domina la crescita esterna producendo una struttura porosa (1). Nello stadio centrale la velocità di crescita del rivestimento diminuisce leggermente (4), accompagnata da un dominante aumento di spessore di un denso strato interno (3). La generazione del rivestimento si ha quindi sia verso l'interno che verso l'esterno.

La fase iniziale di crescita verso l'esterno è dovuta principalmente alla formazione del sottile strato di ossido in condizioni di anodizzazione. Al raggiungimento della tensione di *breakdown* e con la conseguente generazione di scariche, la crescita si ha grazie al magnesio e al suo ossido fusi. Il magnesio, fuso come conseguenza del trasferimento di energia dato dalle scariche, risalendo in superficie entra in contatto con l'ossigeno presente in soluzione e si ossida una volta che entra in contatto con la soluzione e si deposita sul rivestimento già esistente [33].

La fase di crescita interna invece si ha grazie alla diffusione degli ioni di ossigeno presenti nel *coating* che, tramite campo elettrico, temperature e pressioni di scarica notevoli, permettono il raggiungimento e la reazione con il substrato di magnesio generando ossido nuovo [33].

Nella Figura 1.4 è mostrato un *coating* ottenuto alla fine del processo con la relativa ripartizione in strato esterno (E) ed interno (F).

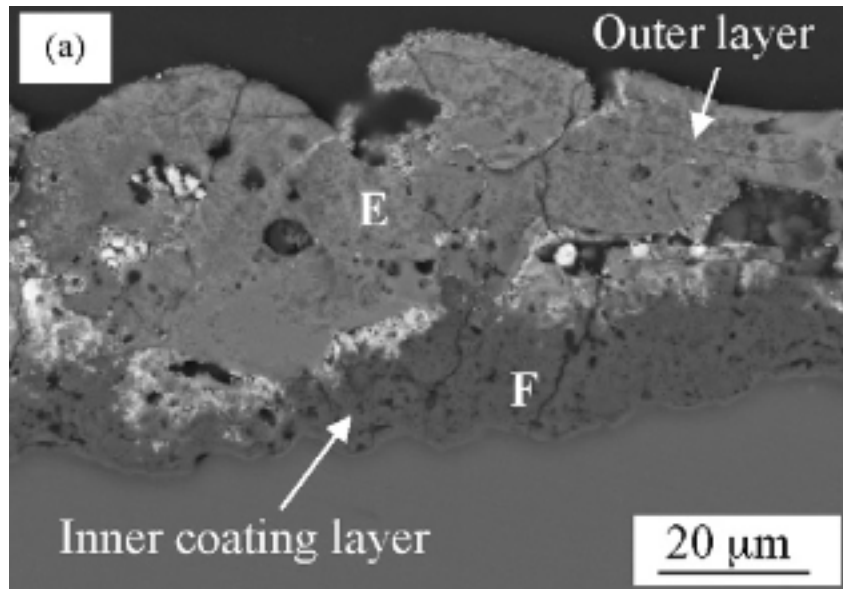


Figura 1.4: Suddivisione degli strati del *coating* al termine del processo MAO. (E) Strato esterno, (F) Strato interno [35]

A prescindere dalla tipologia di regime elettrico selezionato (pulsata o continua), se si imposta una tensione fissa la corrente ha un andamento che riproduce quello in Figura 1.5. Una volta raggiunto il potenziale della Fase 3 prima esposta si rileva una riduzione progressiva della corrente fino al raggiungimento di un valore costante mantenuto nel tempo. Questo risultato si ha in quanto impostando una tensione costante e avendo ottenuto una maggiore resistenza del rivestimento durante il processo, si ha una riduzione di corrente [36].

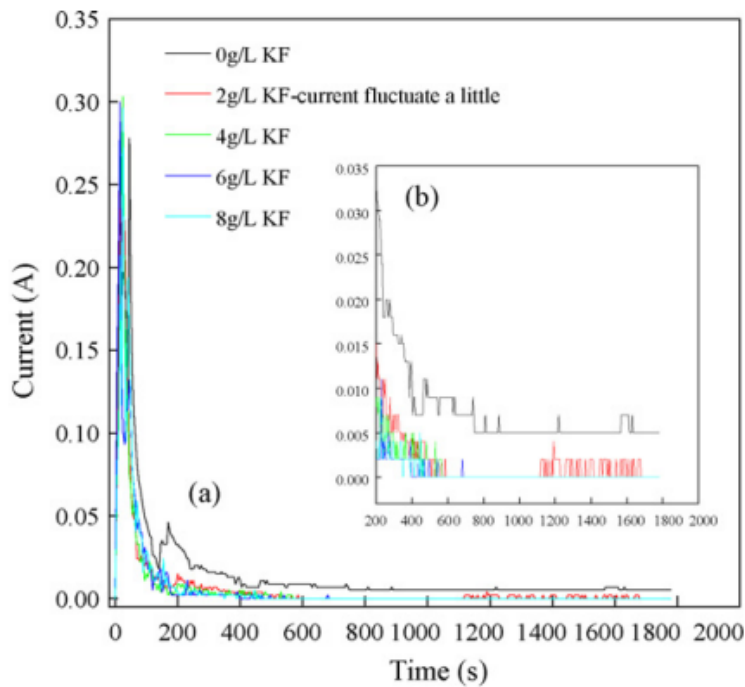
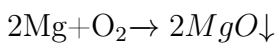
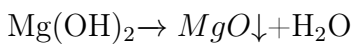
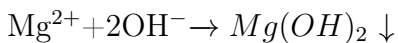
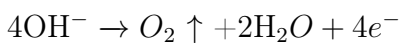
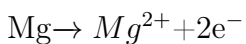


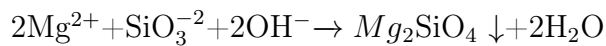
Figura 1.5: Andamento della corrente rispetto il tempo durante il processo di *Micro Arc Oxidation* sulla lega AZ31 con diverse concentrazioni di KF [37]

Le principali reazioni che avvengono durante la formazione del *coating* sulle leghe di magnesio sono le seguenti [13]:

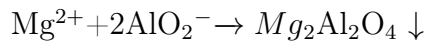


Oltre a queste reazioni, i cationi che sono rilasciati dal metallo possono reagire con gli eventuali ulteriori anioni facenti parte della soluzione elettrolitica. Si potrebbero così dare origine a molti composti diversi che successivamente potrebbero essere inglobati nel rivestimento in corso di formazione [33]. Gli anioni più studiati e sperimentati in letteratura sono [25]:

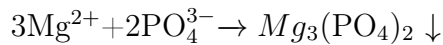
- Silicati la cui reazione in soluzione è



- Alluminati la cui reazione in soluzione è



- Fosfati la cui reazione in soluzione è



Gli effetti benefici degli anioni appena esposti, utilizzati in soluzione elettrolitica, possono essere riassunti nel seguente modo [22]:

1. Permettono di essere inglobati nel rivestimento e aumentano la velocità di crescita del *coating*;
2. Permettono di modulare il potenziale di *breakdown*, solitamente abbassandolo, consentendo quindi di risparmiare tempo e/o energia per raggiungerlo.

### 1.3.3. Aspetto morfologico e strutturale del *coating*

I rivestimenti che si ottengono tramite MAO sono caratterizzati dalla comparsa di pori e dalla presenza di cricche sullo strato superficiale (Figura 1.6).

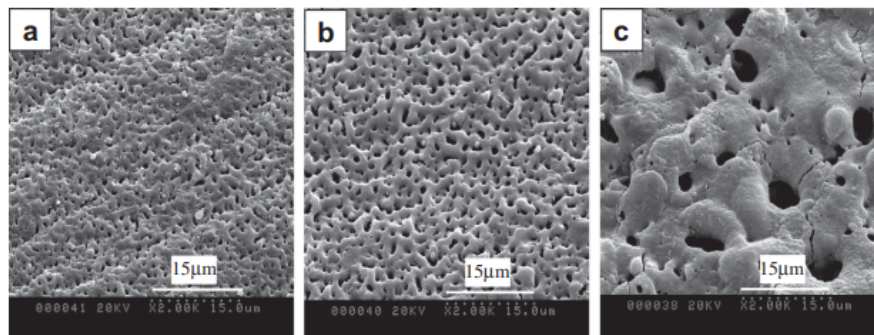


Figura 1.6: Aspetto morfologico di un campione di lega di magnesio sottoposto a MAO con diversi voltaggi finali: a) 350 V b) 420 V c) 450 V e con una densità di corrente di 100 mA/cm<sup>2</sup>[28]

La presenza di pori è dovuta alla generazione di bolle di gas e dei canali che si sono formati durante le scariche elettriche nelle Fasi 2 e 3 del processo. La resistenza a corrosione del rivestimento dipende fortemente dalla profondità, diametro e numerosità dei pori che a loro volta dipendono fortemente dai parametri di processo.

Nonostante la presenza dei canali possa danneggiare la resistenza a corrosione, questa

consente agli anioni presenti nella soluzione elettrolitica di raggiungere la parte più interna del rivestimento consentendo la reazione con i cationi  $Mg^{2+}$  e la generazione di composti diversi che possono far parte del *coating* [33]. Le cricche non sono sempre visibili o presenti; queste sono infatti causate da possibili stress termici generatisi nell'atto della rapida solidificazione dell'ossido in contatto con la soluzione [31, 38–40].

La formazione di pori di grandi dimensioni e in particolare la presenza di cricche sui rivestimenti ottenuti rappresentano un aspetto negativo in quanto possono causare la diminuzione della resistenza a corrosione.

## 1.4. Parametri di processo della MAO

L'aspetto morfologico superficiale e la struttura dal punto di vista microscopico del rivestimento influenzano molto l'andamento del processo di corrosione del materiale. Quest'ultimo è influenzato dalla presenza di difetti, dal livello di porosità, dalla densità e dallo spessore dell'ossido formato. Queste proprietà a loro volta dipendono fortemente dai parametri di processo considerati fondamentali al fine di definire se il rivestimento ottenuto risulta efficace [25].

A seconda della modalità in cui la corrente viene erogata (alternata, pulsata o continua) vi sono diversi parametri da controllare:

- Densità di corrente;
- Tensione;
- Tempo di trattamento;
- Frequenza (per la pulsata e alternata);
- Duty cycle (per la pulsata);
- Soluzione elettrolitica.

### 1.4.1. Modalità di corrente

Per quanto riguarda i parametri elettrici la modalità di erogazione della corrente influenza in modo sostanziale il rivestimento da generare. La corrente può essere infatti pulsata, alternata o continua e i risultati ottenuti sono molto differenti tra loro. Le tre modalità presentano pro e contro: la corrente continua consente una maggiore semplicità nel controllo dei parametri e nel controllo del processo di ossidazione; vi è inoltre una maggiore economicità del generatore in applicazione industriale [41]. In letteratura è molto studiata questa modalità.



D'altra parte articoli evidenziano come la corrente pulsata e alternata consentano risultati migliori riguardo il rivestimento, ma necessitino maggiori controlli su ulteriori parametri (esempio frequenza e duty cycle) [42, 43].

Per entrambe le modalità di corrente erogata invece ci sono dei parametri in comune da tenere sotto controllo quali: densità di corrente, tempo di trattamento e tensione limite.

### 1.4.2. Densità di corrente, tempo di trattamento e tensione limite

#### DENSITÀ DI CORRENTE

All'incremento della densità di corrente, a cui segue un aumento del potenziale di ossidazione, si ottengono delle scariche a maggior densità energetica, consentendo una deposizione più veloce e quindi un maggiore spessore del rivestimento a parità di tempo di trattamento; la superficie ottenuta è caratterizzata da pori di diametro aumentato, ma diminuiti in numero, da cricche superficiali e risulta maggiormente rugosa [33, 44–46].

Nel lavoro di Su et al. [47] si sottolinea come effettuando un trattamento MAO su una lega di magnesio con densità di corrente aumentata in modo progressivo si riesca ad ottenere un aumento della resistenza a corrosione, poiché si ha un incremento della compattezza del *coating* e la diminuzione della percentuale di porosità.

Wang et al. [48], invece, hanno realizzato differenti rivestimenti MAO su lega AZ31 in una soluzione elettrolitica alcalina mediante una sorgente DC di corrente con quattro differenti densità (5, 10, 20, 30 mA/cm<sup>2</sup>). Tramite analisi EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) hanno ottenuto che il *coating* preparato con la densità di corrente di 20 mA/cm<sup>2</sup> e un tempo di 40 minuti ha raggiunto la migliore resistenza a corrosione in quanto il rivestimento è risultato più spesso e protettivo.

#### TEMPO DI TRATTAMENTO

Relativamente al tempo di trattamento si è studiato come all'incremento di questo si realizza un aumento della rugosità e dello spessore del rivestimento. Tutto ciò è causato dalla spontanea evoluzione del processo di scarica: incrementando il tempo, le scariche si riducono in numero, ma aumentano in intensità. Questo causa la generazione di un numero inferiore di pori, ma di dimensioni maggiori che vanno a influenzare l'omogeneità e la compattezza della superficie [24]. L'incremento dello spessore è dovuto al fenomeno che si prolunga per un maggiore tempo causando una deposizione superiore di ossido sulla superficie del substrato [49].

Durdu et al. [49] evidenziano come la forza di adesione e la rigidità del rivestimento superficiale aumentino incrementando il tempo di trattamento relativo al processo MAO su una lega di magnesio AZ31 in quanto la struttura del *coating* risulta più densa.

In letteratura vengono esaminati molti valori di tempo di trattamento nell'intervallo di 1-60 minuti con diverse opinioni sulla scelta del valore ottimale. Questo a causa dei vantaggi e svantaggi sopra esposti [47, 48].

Il tempo può essere incrementato con effetti benefici fino ad una soglia che varia in funzione dell'elettrolita: questo si ha a causa della predominanza tra generazione e dissoluzione del rivestimento che, per tempi troppo elevati, si protrae verso la dissoluzione portando quindi ad uno spessore finale più sottile [41].

A conferma di ciò, Da Forno et al. [50] dimostrano come lo spessore del *coating* ottenuto mediante MAO su campioni di lega di magnesio AZ31 incrementi per tempi di trattamento che raggiungono i 45 minuti dopodiché diminuisce in modo sostanziale.

Nello studio di Sundararajan et al. [51], infine, si sostiene che la densità dei canali di scarica decresca esponenzialmente, mentre il diametro dei canali di scarica e la rugosità superficiale crescano linearmente con l'incremento del tempo di trattamento.

## TENSIONE LIMITE

Riguardo la tensione limite si ha che all'aumento di questa la reazione che porta alla conversione del magnesio risulta più intensa, consentendo un incremento dello spessore del rivestimento al netto degli altri parametri. Nonostante ciò, a causa dell'aumento dell'intensità durante la reazione, ad un maggiore ispessimento dell'ossido corrisponde un incremento del numero di cricche e di microporosità presenti sul *coating* generato [51]. Diventa quindi fondamentale scegliere il più adeguato valore di tensione per la specifica applicazione, cosicché si possa trovare un equilibrio tra i due effetti analizzati [52]. Non essendo possibile calcolare in modo teorico la soglia di tensione, i valori sperimentati in letteratura sono molti e soprattutto nel *range* 70-750 V [47, 53, 54].

### 1.4.3. Frequenza e duty cycle

#### FREQUENZA

La frequenza è un parametro cruciale nel caso in cui si lavori in corrente alternata o pulsata. In letteratura è uno dei parametri più definiti: è infatti noto che un incremento di frequenza porti ad un incremento della resistenza a corrosione [45, 54–57] diminuendo la porosità [54, 55, 58], la dimensione dei pori [43, 45, 55, 56, 58, 59] e la presenza di cricche

[45, 55].

Secondo lo studio di Van et al. [13] questo tipo di morfologia superficiale è correlata alla quantità minore di energia erogata per ogni periodo e inoltre, aumentando la frequenza, ogni singolo impulso ha una durata che risulta sempre più simile a quella di uno *spark*, ovvero 0.17 ms. La durata di un impulso a 800 Hz risulta di 0.6 ms, che è comparabile a quella di uno *spark*. Di conseguenza, durante un impulso, una o due scariche si manifestano nella stessa zona del campione, mentre nel successivo impulso, la scarica si genera in una zona differente. Il movimento continuo di questi *sparks* durante la deposizione consente la formazione di rivestimenti MAO con pori di piccole dimensioni e una maggiore densità a 800 Hz. Alla frequenza di 100 Hz invece la durata di un impulso risulta di 5 ms, di gran lunga superiore al tempo di uno *spark*. Da qui la comparsa di impulsi di maggiore durata causa la generazione di *coating* tramite MAO con pori di dimensioni superiori.

Si è dimostrato che più un singolo impulso ha minor durata, minore sarà il numero degli *sparks* che si scaricheranno in una analoga zona del rivestimento consentendo quindi la generazione di un numero minore di cricche superficiali e di pori di dimensioni inferiori [13, 18, 31].

In aggiunta, si è notato come un aumento della frequenza consenta una presenza maggioritaria di MgO nel rivestimento causando una minor presenza di elettroliti facenti parte della soluzione (es. KOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) [58, 60].

In letteratura però si trovano anche risultati discordanti come ad esempio Zhang et al. [59] che dimostrano come si possa ottenere, all'incrementare della frequenza, una diminuzione di MgO e una crescita di Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> in rivestimenti creati con una soluzione di silicato di sodio, glicerolo, fluoruro e idrossido di potassio.

In ultimo, un aumento della frequenza causa una riduzione dello spessore del *coating*, che però non influenza la resistenza a corrosione che risulta ad ogni modo migliore rispetto a rivestimenti ottenuti con frequenze minori [45, 54, 59].

Ancora una volta, come ad esempio nello studio di Arunnellaiappan et al. [56], vi sono risultati discordanti riguardo lo spessore poiché si è dimostrato come un incremento della frequenza consenta un aumento dello spessore del *coating*.

In conclusione, dalla letteratura sembra assodato come un incremento di frequenza consenta una diminuzione della porosità e della grandezza dei pori che corrisponde ad una migliore resistenza alla corrosione. Ad ogni modo ad oggi non è stata definita una frequenza universalmente accettata come più ottimale per il processo in quanto non si è ancora definito un adeguato equilibrio tra grandezza dei pori e spessore del rivestimento [33].

## DUTY CYCLE

Anche il duty cycle è un parametro da tenere in considerazione nel caso in cui si lavori in corrente pulsata ed è il tempo di un periodo in cui la corrente viene erogata effettivamente (Ton) (Figura 1.7). Riguardo questo parametro ci sono diverse discordanze in letteratura. Nel lavoro di Arunnellaiappan et al. [56], si è dimostrato come applicando una densità di corrente costante di  $150 \text{ mA/cm}^2$  si sia ottenuto un potenziale di *breakdown* inferiore e un incremento della rugosità superficiale passando da un duty cycle di 20 a 80 %. Lo spessore, invece, sembrerebbe non aver riportato sostanziali variazioni. Questo studio dimostra come utilizzando una modalità costante di corrente, la corrente media di ogni impulso risulta uguale alla corrente di picco ( $i_p$ ) moltiplicata per il duty cycle; si ha quindi che i picchi massimi di corrente di ogni periodo crescono con la diminuzione del duty cycle. Applicando il duty cycle di 20 % risultano delle tensioni di *breakdown* aumentate a causa di picchi di corrente più intensi. I campioni ottenuti applicando il duty cycle minore (20 %) risultano più resistenti a corrosione, secondo le analisi di polarizzazione potenziodinamica relative a questo studio. I campioni relativi a un duty cycle dell'80 % riportano infatti degli stress termici che hanno causato la formazione di microcricche sulla superficie con conseguente riduzione delle proprietà di corrosione.

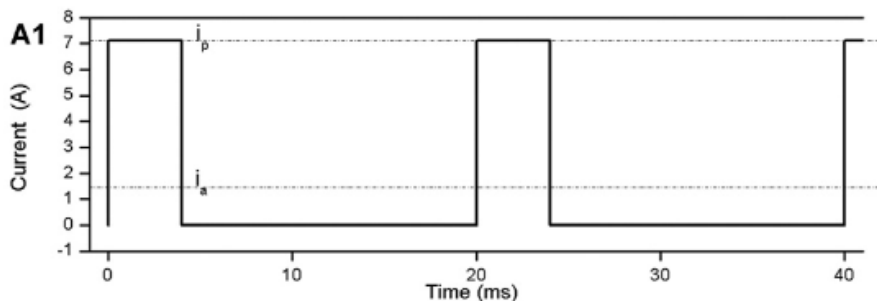


Figura 1.7: Rappresentazione schematica del parametro duty cycle [56]

Chang et al. [54] hanno studiato l'effetto del duty cycle di 10-40-60-90 % tramite l'applicazione di un'onda quadra alternata pulsata avendo fissato la tensione di picco. In queste modalità l'incremento del duty cycle ha portato alla comparsa di cricche, all'incremento di porosità, rugosità superficiale, spessore e alla generazione di pori di dimensioni sempre maggiori. Rivestimenti realizzati con duty cycle del 40 e 60 % hanno condotto a risultati simili tra loro. Viene dimostrato che incrementando il Ton si ha un rilascio superiore di energia per ogni periodo. Si hanno degli effetti simili a quelli di un incremento di potenziale. La resistenza di corrosione del rivestimento risulta ottimale quando i parametri del processo sono fissati a 140 V, 2000 Hz e duty cycle del 40 %.

Tang et al. [61] hanno sperimentato l'effetto di un cambiamento del duty cycle dal 10 al 40 %. È risultato come un incremento del duty cycle abbia condotto ad un aumento della porosità in quanto si è generato un maggior numero di canali di scarica formati per Ton superiori ed una riduzione dello spessore. Questo ultimo punto secondo gli autori si sarebbe ottenuto a causa della quantità maggiore di ossido fusa e spinta verso la superficie. Inoltre, all'aumento del duty cycle la resistenza al taglio della lega AZ31B risulta migliorata. La ragione può essere attribuita alla maggiore porosità del rivestimento.

Nello studio di Huan et al. [62], si è applicata una densità di corrente costante di 0.05 A/m<sup>2</sup> su una lega AZ31 e si è concluso che all'incremento del duty cycle (da 10 a 50 %) si ottiene una diminuzione dello spessore e della porosità e un incremento della grandezza dei pori presenti però in numero inferiore. Secondo gli autori, la riduzione dello spessore sarebbe dovuta alla presenza di *sparks* di maggiore intensità che si generano con il duty cycle maggiore (50 %). Come possibile conseguenza, parte dell'ossido fuso viene spinto forzatamente in superficie non consentendo la propria deposizione sul *layer* esterno una volta a contatto con la soluzione e diminuendo quindi la capacità di crescita del *coating*. Nonostante si ottengano dei pori di grandezza superiore, i rivestimenti realizzati con duty cycle maggiore presentano una maggiore resistenza a corrosione grazie al fatto che si ha una struttura meno porosa e più compatta del *coating*.

In sintesi si espongono i punti cruciali osservati in letteratura:

- La modalità di erogazione della corrente influenza l'effetto del duty cycle [54];
- Ottenimento di risultati discordanti dei vari autori nonostante si sia usufruito della stessa modalità di corrente.

Questi due aspetti fanno intuire come la scelta del valore di duty cycle ottimale assuma minore importanza rispetto alla selezione di altri parametri come la densità di corrente applicata e la scelta della soluzione elettrolitica che verrà presentata nel Paragrafo 1.5.

## 1.5. Soluzione elettrolitica

La composizione della soluzione elettrolitica risulta essere un parametro di processo molto significativo per l'analisi della tecnica MAO. Infatti, a seconda dei soluti scelti e delle loro concentrazioni variano le possibili reazioni a livello dell'interfaccia, la distribuzione degli elementi del *coating* e la conduttività della soluzione. Inoltre, in base agli elettroliti selezionati può variare l'aspetto morfologico, la porosità e lo spessore del rivestimento, ma soprattutto la sua resistenza a corrosione [13].

Solitamente gli elettroliti utilizzati per il processo della MAO sono elettroliti acidi o alcalini. Gli elettroliti acidi che includono acido fosforico, acido solforico concentrato e altri

sali sono utilizzati raramente per il presente scopo in quanto sono molto inquinanti [22]. Inoltre, la soluzione elettrolitica è generalmente alcalina per prevenire una dissoluzione notevole del metallo in corrispondenza dell'anodo [13].

I componenti principali presenti nelle soluzioni elettrolitiche sono:

- Fosfato di sodio molto studiato in letteratura al fine di ottenere rivestimenti efficacemente protettivi. Consente di ottenere dei *coating* maggiormente resistenti a corrosione in SBF rispetto ai rivestimenti ottenuti in soluzioni contenenti silicati [18, 41, 50, 63, 64];
- Silicato di sodio molto studiato in letteratura al fine di ottenere rivestimenti efficacemente protettivi. Consente l'ottenimento di *coating* più spessi e stabili con una migliore resistenza a corrosione in soluzione di Hank o in ambiente secco rispetto ai rivestimenti ottenuti con soluzioni contenenti fosfati [18, 41, 42, 64–67];
- Alluminato di sodio che consente di migliorare la resistenza a corrosione, ma porta alla generazione di un *coating* di minor spessore rispetto ad altri composti quali silicato di sodio e fosfato di sodio [64];
- Idrossido di potassio che consente di ottenere dei rivestimenti con pori più piccoli, con una percentuale di porosità inferiore e con una migliore resistenza a corrosione in funzione della molarità dello specifico componente inserito nella soluzione [68];
- Idrossido di sodio che consente il rallentamento del processo di corrosione garantendo un miglioramento della resistenza a corrosione e risulta benefico per l'incremento dello spessore del *coating* [69]. Inoltre, permette di aumentare la conducibilità della soluzione di partenza e risulta essere molto influente sulla forza adesiva degli ossidi ceramici realizzati [70, 71].

Nella soluzione elettrolitica ci può inoltre essere l'aggiunta di additivi, ovvero componenti inseriti in piccole quantità. Alcuni di questi possono essere:

- Tetraborato di sodio che permette di migliorare la resistenza a corrosione entrando a far parte della generazione del *coating* e incrementandone lo spessore. La struttura superficiale risulta più rugosa a causa delle maggiori scariche energetiche [72];
- Permanganato di potassio che contribuisce al miglioramento della protezione del substrato di magnesio riguardo la corrosione grazie all'introduzione nel nuovo rivestimento di  $Mn_2O_3$  [66];
- Fluoruro di potassio che consente di migliorare la resistenza a corrosione del *coating*. Questo componente è però responsabile dell'incremento del diametro dei pori; è

necessario dosare in modo opportuno il quantitativo della sostanza [37, 65];

- Glicerolo che consente l'aumento della capacità di assorbimento di ioni nell'interfaccia elettrolita-anodo, il che comporta un aumento della resistenza a corrosione del rivestimento e una miglior compattezza. Nonostante ciò, un incremento della concentrazione di glicerolo provoca un importante assottigliamento del *coating*, ma a sua volta anche una diminuzione del numero e dimensione di pori e delle cricche [73];
- Ossidi di cerio e di zirconio consentono di ridurre la porosità e aumentare la resistenza a corrosione [74–80].

## 1.6. Silicato di sodio

Il silicato di sodio risulta essere uno dei componenti delle soluzioni elettrolitiche più studiati e maggiormente utilizzati, in quanto consente di ottenere un *coating* più stabile con una migliore forza di adesione e la generazione di una fase di forsterite nel rivestimento ottenuto che consente una migliore resistenza a corrosione superficiale rispetto a quella dei fosfati grazie alla sua rigidità [18, 41, 63, 64]. Riguardo lo spessore dei rivestimenti ottenuti ci sono dei pareri contrastanti su quale elettrolita consenta di raggiungere il maggior valore [18, 64]. La resistenza a corrosione in SBF dei rivestimenti ottenuti con soluzioni contenenti silicati è peggiore rispetto a quanto ottenuto con soluzioni con fosfati. Questi ultimi però portano alla deposizione di calcio-fosfati sullo strato formatosi che in alcuni ambiti potrebbe risultare dannosa (esempio valvole cardiache o stent) [18, 41, 63, 64]. Nel lavoro di Yagi et al. [81] in cui è stata applicata una densità di corrente di  $30 \text{ mA/cm}^2$  è stato dimostrato come, rispetto al fosfato, il silicato risulti più amorfo per cui ci sono minori possibilità nella formazione di crepe nell'ossido che viene generato tramite la tecnica elettrolitica.

Nello studio di Salami et al. [82] contrariamente a quanto possa essere ipotizzato, viene esposto come incrementando la concentrazione di silicato si abbia un aumento della tensione di *breakdown*, permettendo un aumento della cinetica e un accumulo dell'energia del sistema. Viene però sottolineato di non incrementare eccessivamente la concentrazione dell'elettrolita poiché potrebbe esserci il rischio di ottenere dei rivestimenti con pori di maggiori dimensioni. La concentrazione ottimale sembra essere quella di  $30 \text{ g/L}$ .

Nel lavoro di Ghasemi et al [64]. viene svolto un confronto tra soluzioni di alluminati, di fosfati e di silicati a parità di concentrazioni e condizioni di prova. E' stata applicata una densità di corrente di  $36.2 \text{ mA/cm}^2$  per 5 minuti. I risultati hanno mostrato come la morfologia superficiale e la sezione trasversale siano influenzate dal tipo di anione. Il

rivestimento della soluzione con silicati aveva una morfologia superficiale porosa e rugosa, ma con la presenza di un numero minore di pori nella sezione trasversale. Il rivestimento della soluzione con fosfati presentava una morfologia superficiale caratterizzata da piccoli pori; anche la sezione trasversale conteneva pori. Il rivestimento della soluzione con alluminati aveva una struttura porosa e non uniforme, mentre la sezione trasversale era sottile e irregolare. I rispettivi spessori erano di 8, 4 e 1  $\mu\text{m}$ . Questo studio ha dimostrato come siano influenti i diversi anioni nella formazione del rivestimento. La presenza degli anioni  $\text{SiO}_3^{2-}$  nella soluzione con silicati ha permesso l'ottenimento di un rivestimento passivo più stabile sulla lega di magnesio AM50 in confronto agli anioni  $\text{PO}_4^{3-}$  nella soluzione con fosfati. Ad ogni modo quest'ultima soluzione ha prodotto uno strato passivo più stabile rispetto a quella realizzata con alluminati. Inoltre, la presenza degli anioni  $\text{SiO}_3^{2-}$  nella soluzione sembra aver migliorato la resistenza a corrosione del rivestimento PEO rispetto a  $\text{PO}_4^{3-}$  o  $\text{AlO}_2^-$ . E' risultato infine che spessore, struttura e composizione del rivestimento nella soluzione con silicati abbiano permesso di ottenere una migliore resistenza a corrosione rispetto alle altre due soluzioni.

Da un'analisi bibliografica approfondita risulta che la concentrazione dei silicati nelle soluzioni elettrolitiche si assesta per la maggior parte degli studi al di sotto dei 20 g/L, anche se non mancano opinioni differenti.

## 1.7. Idrossido di potassio e Idrossido di sodio a confronto

Come precedentemente esposto, gli idrossidi sono una componente fondamentale della soluzione elettrolitica in quanto prevengono una elevata dissoluzione del metallo in corrispondenza dell'anodo [13]. In particolare tra i diversi tipi di idrossidi ve ne sono due maggiormente utilizzati secondo la letteratura: l'idrossido di potassio (KOH) e l'idrossido di sodio (NaOH) [18, 37, 42, 63–65, 83].

Le differenze che si possono analizzare tra i due composti sono [84]:

- **Pesi molecolari.** Il peso dell'idrossido di sodio è di 39.99 g/mol, mentre quello dell'idrossido di potassio risulta di 56.11 g/mol;
- **Conduttività elettrica.** L'idrossido di potassio risulta più conduttivo dell'idrossido di sodio;
- **Solubilità in acqua.** L'idrossido di sodio è meno solubile (1090 g/L a 20 °C) in acqua rispetto all'idrossido di potassio (1130 g/L a 20 °C);
- **Reattività con acqua.** La reazione di idrossido di sodio è più esotermica della



reazione di idrossido di potassio con acqua.

In letteratura non è presente un chiaro confronto tra i due idrossidi, ma questi sembrano essere scelti in modo arbitrario nei diversi studi.

Inoltre, in letteratura [33] è possibile notare la presenza di concentrazioni di NaOH/KOH molto oscillanti (da 0.02 M fino a circa 3 M). Questo fa capire come ci sia ancora difficoltà nello stabilire la concentrazione ottimale degli idrossidi citati e la risoluzione di questo problema risulta piuttosto complessa per le tante variabili da tenere in considerazione che possono influenzare il trattamento. Con l'aggiunta di ulteriori elettroliti si ha una modifica della conduttività della soluzione che potrebbe portare ad un risultato ottimale o deleterio su una concentrazione di KOH a seconda delle sostanze presenti nella soluzione.

L'idrossido di potassio, detto anche potassa caustica, rappresenta il prodotto che si ottiene dall'idratazione dell'ossido di potassio. A temperatura ambiente è incolore e inodore. È un prodotto chimico industriale che ha molti impieghi in vari ambiti [85]:

- Elettrolita nelle batterie alcaline;
- Catalizzatore nella reazione di produzione del biodiesel;
- Anti-schiumogeno nella generazione di carta;
- Regolatore di pH;
- Utilizzo nella produzione di polimeri, fibre tessili e resine;
- Utilizzo nella produzione del sapone;
- Regolatore di acidità;
- Azione nematocida nel terreno;
- Componente di una soluzione elettrolitica della tecnica MAO.

L'idrossido di potassio è molto utilizzato come componente elettrolitico per la tecnica MAO.

Da un'analisi bibliografica [68] si è studiata l'influenza del KOH su morfologia, tensione di *breakdown* e resistenza a corrosione variando la sua concentrazione tra 0.5 M e 2 M su una lega AZ31 tramite corrente continua per un tempo di 600 s. Con l'incremento della molarità fino a 1.5 M-2 M si è notata una diminuzione della grandezza dei pori, della tensione di *breakdown*, della percentuale di porosità e un incremento della resistenza a corrosione. Incrementando ulteriormente la concentrazione dell'idrossido di potassio si è riscontrato un danneggiamento del rivestimento dovuto all'eccessiva conduttività della soluzione. Questa, infatti, ha condotto alla generazione di cricche in superficie e di pori

di grandi dimensioni.

Anche nel lavoro di Fattah-Allhoseini et al. [86] si è studiato l'effetto dell'idrossido di potassio al variare della sua concentrazione. E' stata applicata una densità di corrente continua di  $300 \text{ mA/cm}^2$  per 600 s su una lega AZ31B. Ciò che si è ottenuto è che fino ad una concentrazione di 2.5 M di KOH si ha una diminuzione della grandezza dei pori così come una diminuzione della percentuale di porosità. Con un ulteriore incremento della concentrazione invece si hanno effetti deleteri sul rivestimento.

Non mancano però opinioni discordanti come quelle riscontrate nel lavoro di Da Forno et al. [50] che sostengono come la concentrazione molare di 3 M consenta la formazione di ossidi maggiormente resistenti a corrosione rispetto ad un aumento o decremento della detta concentrazione. Si sono infatti ottenuti rivestimenti compatti, omogenei e con una buona percentuale di porosità del *coating* su una lega AM60 in una soluzione di fosfato di sodio e alluminato di sodio.

Nel lavoro di Ko et al. [65] si è dimostrata l'influenza dell'idrossido di potassio in due concentrazioni diverse, ovvero 0.09 M e 0.27 M. Lo studio è stato effettuato su una lega AZ91 tramite corrente continua per 300 s. Si è osservato come l'incremento della concentrazione di KOH abbia condotto ad una diminuzione del *breakdown voltage*, in conseguenza dell'incremento di conduttività, ad un incremento nel diametro dei pori e ad una presenza maggioritaria di MgO. Il rivestimento corrispondente a 0.27 M è risultato essere quello maggiormente resistente a corrosione, nonostante presentasse pori di dimensioni superiori. Secondo gli autori, ciò potrebbe essere causato dall'incremento della concentrazione di ossido di magnesio ottenuto dalla soluzione con KOH 0.27 M. L'ossido infatti è ritenuto importante per aumentare la resistenza a corrosione della lega.

L'idrossido di sodio [87], detto anche soda caustica, è una base minerale forte, solido a temperatura ambiente, solitamente venduto sottoforma di gocce biancastre. E' molto solubile in acqua (oltre 1 Kg per litro a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e relativamente solubile in etanolo (139 g/L), è molto corrosivo e la sua dissoluzione in acqua libera molto calore.

La soda caustica ha diversi impieghi in svariati settori come quello industriale, alimentare e domestico. In particolare, nel settore industriale chimico è utilizzato come reagente per la produzione di detersivi, candeggina e saponi, per la produzione di coloranti, carta e per il trattamento delle fibre di cotone. Infine, l'idrossido di sodio è impiegato come componente di soluzioni elettrolitiche per il trattamento della MAO.

In un lavoro eseguito da Moon et al. [33] si dimostra come un incremento di concentrazione di idrossido di sodio da 0.2 M a 1.4 M porti ad una riduzione della tensione di *breakdown* e alla formazione di difetti sulla superficie del rivestimento su una lega AZ31 in soluzione con all'interno anche carbonato e silicato di sodio.

Nello studio di Zhu et al. [71] svolto su campioni di lega AZ31B si è osservato come l'idrossido di sodio permetta di incrementare la conducibilità della soluzione di partenza. Inoltre, un aumento eccessivo nella concentrazione (8 g/L) di questo elettrolita promuove lo sviluppo di microcricche e la riduzione della resistenza a corrosione dovuta alle intense scariche elettriche. La concentrazione ottimale risulta 6 g/L.

Essendoci pochi studi in letteratura riguardanti i benefici della soda caustica su leghe di magnesio, vengono riportati in seguito due lavori svolti su leghe di alluminio.

Nello studio di Fan et al. [70] si è dimostrato come l'idrossido di sodio risulti avere molta influenza sulla forza adesiva degli ossidi ceramici generatisi. Infine, nel lavoro di Qin et al. [69] viene osservato come il componente di interesse consenta il rallentamento del processo di corrosione consentendo una migliore resistenza a corrosione.

## 1.8. Fluoruro di potassio e Fluoruro di sodio a confronto

Il Fluoruro di potassio (KF) è un componente che spesso viene inserito all'interno delle soluzioni elettrolitiche della tecnica MAO. La sua aggiunta consente di migliorare la resistenza a corrosione del *coating*. Questo componente è però responsabile dell'incremento del diametro dei pori; diventa quindi necessario dosare in modo opportuno il quantitativo della sostanza [37, 65].

Wang et al. [37] riportano come aumentando la concentrazione di KF si ha migliore resistenza a corrosione e una minor *pitting corrosion*. Inoltre si sostiene che l'aggiunta di KF causi un aumento del diametro dei pori. La concentrazione ottimale risulta essere quella di 8 g/L, ovvero la maggiore analizzata. In molti altri lavori viene utilizzata questa concentrazione come ottimale [37, 88–91].

Liang et al. [91] riportano il confronto tra due diverse soluzioni elettrolitiche: una con silicato di sodio e idrossido di potassio, mentre la seconda con l'aggiunta di 8 g/L di fluoruro di potassio. Si sostiene come l'introduzione di KF causi un incremento di conduttività, una diminuzione della tensione di *breakdown* e di quella finale, una diminuzione della rugosità superficiale, un incremento di compattezza del *coating* e un cambiamento delle fasi del rivestimento quando il fluoruro viene incorporato. A differenza di quanto visto nel precedente studio, si ottiene una diminuzione nel diametro dei pori del rivestimento. Infine, si ha miglior resistenza a corrosione nella soluzione con l'aggiunta di fluoruro di potassio.

Nel lavoro di Ryu et al. [92] si sono ottenuti dei rivestimenti spessi composti da uno strato esterno poroso e da uno strato interno denso dovuti alle intense e continue scariche

elettriche generatisi nella soluzione con fluoruro di potassio. La maggiore resistenza a corrosione e il potenziale di *pitting* ottenuti nella soluzione con KF possono essere dovuti al consistente spessore del rivestimento.

In letteratura non sono presenti molti lavori riguardanti i benefici del fluoruro di potassio su leghe di magnesio, per cui di seguito verrà riportato uno studio [93] eseguito sulla lega LY12 di alluminio. In questo lavoro si sono ottenuti dei rivestimenti ceramici tramite MAO in una soluzione alcalina di silicato di sodio variando la concentrazione del fluoruro di potassio da 0 a 15 g/L. E' stata analizzata l'influenza della concentrazione di KF sullo spessore dei *coating* e sul consumo energetico. I risultati hanno mostrato che incrementando la concentrazione di fluoruro di potassio si ottiene un incremento di spessore e, contrariamente a quanto esposto in precedenza, un incremento della rugosità del rivestimento. Si ottiene anche una diminuzione dell'energia media durante il trattamento. Ad ogni modo, le fasi strutturali e la composizione dei *coating* sono caratterizzate da una leggera variazione a seconda delle concentrazioni del fluoruro di potassio. Inoltre, è stato osservato che i rivestimenti prodotti in soluzione con 10 g/L di KF risultano spessi, ma con concentrazioni superiori a 10 g/L e per un tempo maggiore di 60 minuti risultano asportati localmente.

In letteratura viene utilizzato anche il fluoruro di sodio (NaF), in alternativa al fluoruro di potassio nelle soluzioni elettrolitiche.

Nel lavoro di Echeverry-Rendon et al. [94] si evidenzia come all'aumento della tensione/corrente applicata si formino dei pori di maggiori dimensioni per quanto riguarda la soluzione con fluoruro di sodio. Si raggiungono, inoltre, maggiori spessori. In questo studio sono stati effettuati trattamenti sia galvanostatici che potenziostatici su provini di magnesio puro.

In altri lavori vengono utilizzate delle quantità di fluoruro di sodio corrispondenti a 1-1.5 g/L [95, 96].

Nello studio di Chen et al. [97] si mostra, a conferma di quanto già esposto, come lo spessore dei rivestimenti aumenti con l'introduzione di NaF. Alla soluzione di base contenente fosfato di sodio, idrossido di sodio e glicerolo sono stati aggiunti, generando 4 diverse soluzioni, tungstato di sodio, nanoidrossiapatite, fluorotitanato di potassio e fluoruro di sodio. L'aggiunta di NaF ha causato il verificarsi di micro-cricche che hanno portato i pori ad allargarsi in conseguenza di un aumento di *spark discharges*. I campioni ottenuti con l'aggiunta di fluoruro di sodio hanno evidenziato la più bassa resistenza a corrosione rispetto agli altri additivi.

Non essendo presenti in letteratura molti lavori riguardanti i benefici del fluoruro di sodio su leghe di magnesio, verranno di seguito riportati lavori eseguiti su differenti tipi di leghe.

Nel lavoro di Zhai et al. [98] sono stati preparati dei rivestimenti micro/nano strutturati con funzioni antibatteriche tramite tecnica MAO. Le prove sono state effettuate su una lega di titanio Ti6Al4V in una soluzione elettrolitica di fosfati/silicati con additivo NaF. La composizione di fase, la microstruttura e la resistenza a corrosione dei *coating* sono state modificate aggiungendo il fluoruro di sodio (0.15-0.5 M). I risultati hanno mostrato che l'incorporazione del fluoruro ha ridotto la soglia della tensione e ha incrementato l'intensità della scarica. Rivestimenti con nano-pori di 100-500 nm e con micro-pori di 1-20  $\mu\text{m}$  sono stati ottenuti mediante la modifica di concentrazione dell'additivo NaF. Il fluoruro ha permesso la scarica del microarco così come la trasformazione dalla fase anatasio metastabile alla fase rutilo stabile e inoltre ha causato la formazione di crepe penetranti e bolle nei rivestimenti. La rugosità superficiale, lo spessore e le fasi del *coating* sono stati evidenziati con l'aggiunta di NaF. Ad ogni modo, la resistenza a corrosione del rivestimento inizialmente aumenta, mentre decresce con l'incremento ulteriore della concentrazione di fluoruro, raggiungendo il massimo valore nel momento in cui la concentrazione di NaF risulta 0.25 M.

Infine, nello studio di Venkateswarlu et al. [99] si è applicato il trattamento MAO su provini di titanio CP con l'aggiunta di quattro diversi fluoruri, tra cui NaF e KF. È stata erogata una densità di corrente costante pari a 150 mA/cm<sup>2</sup> per 8 minuti. Si è dimostrato che le soluzioni contenenti fluoruro di potassio e fluoruro di sodio avessero una morfologia molto simile; la presenza di NaF ha permesso una trasformazione di fase da anatasio a rutilo ad un più alto tasso rispetto al KF. Ad ogni modo però, il fluoruro di sodio ha inibito l'incorporazione di fosforo e di fluoro nel rivestimento durante il processo di generazione di quest'ultimo.

In generale, in letteratura così come per l'idrossido di sodio e di potassio, anche per il fluoruro di potassio e di sodio non è presente un confronto netto tra i due, ma sono scelti per la maggior parte in modo arbitrario nei diversi studi.



## 2 | Obiettivo della tesi

In questi ultimi anni in ambito clinico è diventato sempre più importante avere a disposizione impianti metallici biodegradabili che permettano di essere inseriti per il tempo necessario a garantire la corretta guarigione del tessuto danneggiato. Questi impianti, infatti, grazie alla caratteristica di biodegradabilità consentono un adeguato supporto al tessuto nei primi tempi di trattamento; progressivamente il supporto diminuisce fino a quando si ha una rigenerazione o riparazione del tessuto danneggiato.

Il magnesio e le sue leghe risultano di grande interesse data l'ottima biodegradabilità e biocompatibilità. Questo materiale ha però anche un grande difetto riguardante la difficoltà del controllo della sua velocità di corrosione in ambiente fisiologico. Questa infatti è troppo elevata e causa un aumento consistente del pH locale e la formazione di un notevole volume di idrogeno gassoso in prossimità dell'impianto che potrebbe portare alla necrosi dei tessuti con conseguente guarigione ritardata.

Lo scopo di questa tesi è quello di esplorare la possibilità di sfruttare trattamenti elettrochimici di modifica superficiale per conferire alle leghe di magnesio, in particolare alla AZ31, migliore durabilità e resistenza a corrosione dal punto di vista fisiologico. Si vuole quindi generare un *coating* resistivo che sia spesso, compatto e uniforme al fine di proteggere e isolare il substrato rallentandone la prima fase di corrosione. Si vogliono inoltre evitare delaminazioni locali e la presenza di cricche che causano una diminuzione della resistenza a corrosione del rivestimento realizzato. Per realizzare ciò, si auspica anche all'ottenimento di un rivestimento con una bassa percentuale di porosità e con un diametro dei pori ridotto.

Il *coating* sarà generato tramite un trattamento di conversione e di rivestimento della superficie chiamato *Micro Arc Oxidation* (MAO). La suddetta tecnica è caratterizzata da specifiche condizioni di processo, quali la modalità di erogazione della corrente, da parametri elettrici e dalla soluzione elettrolitica impiegata. Ci si focalizzerà su quest'ultima, in particolare sull'effetto di uno dei principali componenti sulla qualità del rivestimento.

Si realizzeranno soluzioni con silicato, fluoruro e idrossidi, componenti che consentono di migliorare la resistenza a corrosione del materiale.

Si valuterà se le soluzioni sono funzionali dal punto di vista dell'omogeneità, dello spessore e dell'incremento della resistenza a corrosione del rivestimento generato. Si eseguiranno poi delle caratterizzazioni delle diverse soluzioni al fine di confermare o meno il comportamento atteso da queste.

Per il trattamento MAO si è utilizzato sia il regime in corrente continua, che quello in corrente pulsata.

La scelta della soluzione ottimale si baserà sui risultati relativi alle prove eseguite con la MAO e sull'aspetto morfologico ottenuto dai campioni. Verranno effettuate un'analisi morfologica superficiale e una misura dello spessore dei campioni rivestiti. Infine, si valuteranno i campioni dal punto di vista della resistenza a corrosione tramite opportuni test.



# 3 | Materiali e Metodi

## 3.1. Materiali utilizzati

In questo lavoro di tesi sono stati impiegati provini in lega di magnesio AZ31B dell'azienda RL3 di forma rettangolare con dimensioni 20\*10 mm e spessore 0.5 mm.

I campioni sono mostrati nella Figura 3.1.



Figura 3.1: Campioni in lega di magnesio AZ31B di dimensioni 20\*10 mm e spessore 0.5 mm

Tutti i campioni sono stati sottoposti ad un pretrattamento di pulitura al fine di eliminare lo strato superficiale di ossido, eventuali difetti di lavorazione e ridurre la rugosità superficiale del campione di partenza. I provini sono stati decapati in una soluzione acida composta da acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1M e acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 4M per la pulizia della lega AZ31B [100]. Secondo il protocollo standardizzato del laboratorio, i campioni sono stati immersi nella soluzione per 10 secondi e poi sciacquati velocemente con acqua

deionizzata Milli-Q (Millipore, Sigma). I campioni al termine del pretrattamento sono stati fatti asciugare all'aria.

Nella Figura 3.2 vengono mostrati i campioni in lega di magnesio AZ31B (a) pre e (b) post trattamento di pulitura.

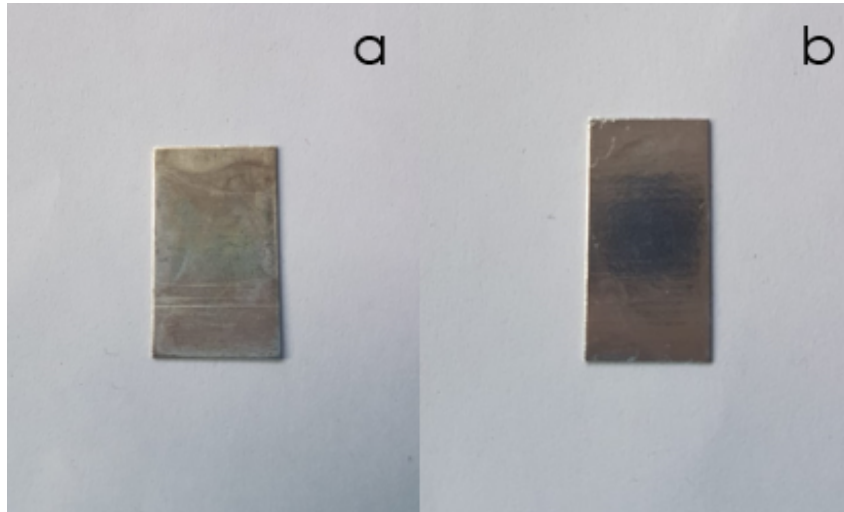


Figura 3.2: Campioni in lega di magnesio AZ31B (a) pre e (b) post trattamento di pulitura

## 3.2. MICRO ARC OXIDATION

### 3.2.1. Set-up sperimentale

Il trattamento MAO è stato eseguito sia tramite generatore di corrente alternata in controllo di tensione AST 1501 (Ametek, USA) che tramite generatore di corrente continua N5772A (Agilent, USA).

Per quanto riguarda il primo tipo di trattamento, il generatore ha consentito di impostare il valore efficace (RMS) della tensione, ovvero il valore di potenziale che si sarebbe ottenuto se si fosse applicata tale tensione in regime potenziostatico. Il valore efficace è influenzato dal duty cycle e dalla forma d'onda scelti e dalla tensione di picco da raggiungere. Nel secondo tipo di trattamento, invece, è stata impostata una corrente, mentre la tensione è stata lasciata libera di raggiungere il suo massimo valore nei limiti del generatore utilizzato (600 V).

L'apparato sperimentale per entrambi i tipi di generatori viene presentato in Figura 3.3.



Figura 3.3: Set-up sperimentale della MAO

La soluzione contenuta in un becher da 500 ml è stata messa in agitazione su una piastra termo-agitante a temperatura ambiente tramite un'ancoretta magnetica. I provini rettangolari sono stati afferrati da una molletta in titanio rivestita di una guaina isolante che portava anche il contatto con il campione. Questo afferraggio, a sua volta, è stato collegato direttamente al morsetto rosso, corrispondente all'anodo. Il morsetto nero corrispondente al catodo è stato invece collegato a una rete in acciaio AISI 304 che ha assunto la funzione di controlettrodo ed è stata inserita nel becher all'interno della soluzione. Al termine di ogni prova effettuata tramite MAO, i campioni sono stati risciacquati in acqua Milli-Q e asciugati con aria compressa.

### 3.2.2. Scelta delle soluzioni

La scelta della soluzione elettrolitica è uno dei principali parametri che influenza il rivestimento finale [101].

Il primo componente selezionato è stato il silicato di sodio, preferito al fosfato di sodio come anticipato nel Paragrafo 1.6, nonostante siano entrambi molto impiegati in questo

ambito. Il silicato di sodio consente infatti la generazione di un rivestimento più stabile e spesso con una migliore forza di adesione e si ha generazione di forsterite nel *coating* ottenuto che permette di migliorare la resistenza a corrosione superficiale rispetto a quella dei fosfati [41]. La molarità selezionata per questo elettrolita è stata di 0.05 M, ovvero 9.1 g/L. In letteratura la concentrazione di 10 g/L è considerata ottimale per porosità, spessore, compattezza del rivestimento e resistenza a corrosione [67].

Sono state realizzate tre diverse soluzioni di partenza: una di solo silicato di sodio, una di silicato di sodio e idrossido di potassio e l'ultima con silicato di sodio e idrossido di sodio in un volume di 500 ml ciascuna. Nelle ultime due soluzioni appena esposte sono stati selezionati gli idrossidi più impiegati in questo tipo di trattamento. Il fatto di aggiungere un idrossido alla soluzione, permette di prevenire una significativa dissoluzione del metallo in corrispondenza dell'anodo [13]. Anche per gli idrossidi è stata scelta una molarità di 0.05 M.

Successivamente sono state create altre quattro soluzioni a concentrazioni incrementali di idrossido (0.1 M e 1 M) al fine di osservare l'effetto di questi ultimi sul rivestimento ottenuto; il silicato di sodio è stato invece mantenuto con una molarità di 0.05 M in tutte le soluzioni.

Una volta selezionata la soluzione ritenuta ottimale tra quelle appena esposte in termini di qualità del rivestimento, è stata aggiunta a questa il fluoruro di potassio al fine di valutarne il contributo.

In letteratura si fa riferimento anche al fluoruro di sodio come additivo da inserire nella soluzione che però in questo lavoro di tesi è stato scartato. Questo poiché il fluoruro di potassio risulta più impiegato nella tecnica MAO e in letteratura si trovano concentrazioni di questo componente più definite che conducono ad un aumento della resistenza a corrosione del rivestimento generato [37]. Questo additivo dovrebbe aumentare la compattezza del rivestimento, ridurre la rugosità superficiale e aumentare la resistenza a corrosione del rivestimento generato [37, 91]. Sulla base di un'attenta analisi bibliografica, la concentrazione ottimale di fluoruro di potassio risulta essere 8 g/L, la quale è in grado di migliorare la resistenza a corrosione senza causare un aumento eccessivo del diametro dei pori. E' stata prodotta anche una soluzione con una concentrazione di fluoruro dimezzata (4 g/L), al fine di studiare il comportamento di questo componente al variare della sua quantità in soluzione.

Nella Tabella 3.1 vengono elencate tutte le soluzioni realizzate. Le sigle delle soluzioni sono state assegnate in base al catione e/o anione discriminante la soluzione stessa con la relativa molarità.

	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g/L)	KOH (g/L)	NaOH (g/L)	KF (g/L)
<b>Si005</b>	9.1	0	0	0
<b>Na005</b>	9.1	0	2.0	0
<b>Na01</b>	9.1	0	4.0	0
<b>Na1</b>	9.1	0	40.0	0
<b>K005</b>	9.1	2.8	0	0
<b>K01</b>	9.1	5.6	0	0
<b>K1</b>	9.1	56.0	0	0
<b>K01F007</b>	9.1	5.6	0	4.0
<b>K01F014</b>	9.1	5.6	0	8.0

Tabella 3.1: Elenco delle soluzioni elettrolitiche realizzate

### 3.2.3. Definizione dei parametri di processo

Nella MAO risulta complesso confrontare soluzioni con una concentrazione elettrolitica differente; questo perché non sempre è applicabile un valore fisso a tutte le soluzioni per tutti i parametri elettrici, in modo particolare per i valori di tensione. L'impiego di una soluzione più concentrata causa un incremento di conduttività della soluzione e una riduzione del *breakdown voltage*; il trattamento deve quindi essere svolto a tensioni sempre minori.

La scelta dei parametri di processo e dei loro valori è stata effettuata in base ad un'attenta analisi bibliografica. Al fine di poter effettuare dei confronti diretti tra le varie soluzioni, si è deciso di fissare alcuni parametri di processo indipendenti dalla particolare soluzione, di modo che i discriminanti potessero essere solo gli elettroliti presenti. Questi parametri fissi sono:

- Tempo di trattamento;
- Tensione limite in corrente continua;
- Frequenza;
- Duty cycle.

#### TRATTAMENTO MAO IN CORRENTE CONTINUA

In un trattamento di *Micro Arc Oxidation* in corrente continua si hanno tre parametri fondamentali da tenere in considerazione, ovvero densità di corrente, tempo di trattamen-

to e tensione.

Le scelte imposte delle densità di corrente si sono ottenute in base ad un'analisi bibliografica combinata ad una valutazione diretta della conducibilità delle specifiche soluzioni. Se infatti una soluzione è più concentrata e quindi più conduttiva, necessita di minor corrente e di conseguenza di minor densità di corrente durante l'intero trattamento.

Per quanto riguarda le prime tre soluzioni precedentemente esposte (Si005, K005, Na005) sono state fatte delle prove preliminari con densità di corrente pari a 10, 20 e 40 mA/cm<sup>2</sup>. Successivamente la densità di corrente è stata fissata a 120 mA/cm<sup>2</sup> per le soluzioni K005 e Si005 e a 20 mA/cm<sup>2</sup> per la soluzione Na005.

Per il tempo di trattamento è stato impostato il valore di 600 s.

Per le successive sei soluzioni, le densità di corrente impostate sono state:

- 20 mA/cm<sup>2</sup> per le soluzioni K01 e Na01;
- 5 mA/cm<sup>2</sup> per le soluzioni K1 e Na1;
- 20 mA/cm<sup>2</sup> per le soluzioni K01F007 e K01F014.

Il tempo di trattamento per queste soluzioni è stato fissato a 900 s.

La prova in corrente continua si considera avvenuta correttamente se la curva delle tensioni segue l'andamento riportato nella Figura 1.2 del Paragrafo 1.3.2. Il potenziale deve infatti salire rapidamente in modo lineare nella fase iniziale raggiungendo la tensione di *breakdown*, successivamente il potenziale deve crescere meno rapidamente e in modo simil-lineare fino al raggiungimento del potenziale finale. Nell'ultima fase, la crescita del valore di tensione deve essere limitata o nulla. Siccome il trattamento in corrente continua è stato effettuato solamente al fine di costruire la curva delle tensioni da applicare in regime di corrente pulsata, nelle successive caratterizzazioni non sono riportati risultati per questo tipo di trattamento.

### TRATTAMENTO MAO IN CORRENTE PULSATA

Il trattamento di *Micro Arc Oxidation* in regime di corrente pulsata consente un controllo più mirato sull'energia erogata mediante scariche elettriche: evita infatti un incremento notevole della temperatura e di conseguenza riduce la possibilità di danneggiare il rivestimento. Inoltre, il controllo in tensione favorisce la generazione di un *coating* poco poroso e compatto che consente una riduzione progressiva della corrente nella fase finale di generazione del rivestimento [33].

In un trattamento MAO in corrente pulsata i parametri da tenere in considerazione sono la tensione di *breakdown*, la tensione finale, la frequenza e il duty cycle. Inizialmente, si sono svolte prove con forme d'onda quadre con un duty cycle del 40 % e frequenza di 800

Hz. Questi valori dei parametri sono stati scelti in base alla letteratura. Come esposto nel Paragrafo 1.4.3 è appurato che una frequenza elevata consenta la diminuzione della porosità, del diametro dei pori e della presenza di cricche. Il duty cycle è stato successivamente variato al 50 % in quanto sono state fatte molte sperimentazioni in laboratorio con questo valore e si sarebbero potuti quindi effettuare dei confronti tra i campioni ottenuti in caso di necessità.

Nella Tabella 3.2 vengono riportati i valori dei parametri impostati per le diverse soluzioni. Questi sono stati scelti seguendo gli andamenti delle curve ottenute in corrente continua in termini di tempo (Rampa1, Rampa2 e *Steady state*) di raggiungimento delle tensioni caratteristiche del processo. Le tensioni sono riportate in V RMS. Per effettuare confronti diretti tra le soluzioni di interesse, si è scelto di uniformare gli andamenti alla condizione con una crescita in tensione più lenta a parità di concentrazioni dell'elettrolita. Per le soluzioni K01F007 e K01F014 sono stati applicati valori di transitori e tensioni della soluzione K01 al fine di esaminare il contributo dell'additivo fluoruro di potassio.

Un trattamento in corrente pulsata si considera avvenuto correttamente se le tensioni seguono la curva dei potenziali impostata dal generatore stesso e se si ottengono delle correnti con valori contenuti e il più possibile costanti. Per il regime in corrente pulsata sono stati effettuati dei confronti riguardo le correnti sia tra soluzioni contenenti differenti idrossidi a pari molarità sia con molarità diversa dello stesso idrossido.

	Tensione di <i>breakdown</i> (V RMS [V])	Tensione finale (V RMS [V])	Rampa 1 (s)	Rampa 2 (s)	<i>Steady state</i> (s)
<b>Si005</b>	NO [NO]	212 [338]	600	NO	NO
<b>K005</b>	NO [NO]	307 [486]	600	NO	NO
<b>Na005</b>	NO [NO]	213 [339]	600	NO	NO
<b>K01</b>	176 [250]	267 [380]	150	450	300
<b>Na01</b>	176 [250]	267 [380]	150	450	300
<b>K01F007</b>	176 [250]	267 [380]	150	450	300
<b>K01F014</b>	176 [250]	267 [380]	150	450	300
<b>K1</b>	45 [64]	67 [95]	60	540	300
<b>Na1</b>	45 [64]	67 [95]	60	540	300

Tabella 3.2: Parametri impostati per il trattamento in corrente pulsata

Per quanto riguarda le condizioni valutate come più interessanti, i campioni sono stati prodotti e caratterizzati in triplicato, al fine di valutare la ripetibilità dei risultati del

processo.

### 3.3. Caratterizzazione delle soluzioni elettrolitiche

Relativamente a tutte le soluzioni analizzate è stata effettuata una misura di conducibilità standard a 25 °C tramite conduttimetro (modello CH35, Crison) ed una misura di pH tramite pHmetro digitale (modello HQ11D, HACK) per valutare le relative caratteristiche elettrochimiche.

### 3.4. Aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata

Al termine dei trattamenti MAO è stata effettuata una valutazione ad occhio nudo dell'aspetto macroscopico del rivestimento in termini di uniformità e colore per valutare già con un primo approccio la compattezza, l'irregolarità o l'uniformità del *coating*. Nel caso in cui i trattamenti in corrente continua e in pulsata non siano stati ritenuti adeguati sia rispetto i criteri esposti nel Paragrafo 3.2.3, sia rispetto l'aspetto macroscopico dei campioni ottenuti con corrente pulsata in termini di qualità del rivestimento, la soluzione in esame è stata scartata.

### 3.5. Misura dello spessore

Dopo aver effettuato il trattamento MAO, è stato misurato lo spessore dei rivestimenti ottenuti tramite *Dualscope* FMP100 della Fischer (Figura 3.4).





Figura 3.4: *Dualscope* FMP100 della Fischer [102]

Questo strumento utilizza sia il metodo dell'induzione magnetica (DIN EN ISO 2178), che il metodo delle correnti parassite (DIN EN ISO 2360). L'acquisizione della misura avviene tramite il riconoscimento automatico della sonda e del materiale del substrato [102].

Lo strumento è caratterizzato da una sonda che viene appoggiata sul campione ogni volta che si deve prendere una misura di spessore. Per la misura dello spessore di rivestimenti su magnesio è necessario impiegare una sonda per materiali non ferromagnetici (Figura 3.5).



Figura 3.5: Sonda dello strumento *Dualscope* FMP100 della Fischer [102]

Il protocollo definito in laboratorio prevede una calibrazione sul materiale di base, quindi precedentemente il decapaggio, e successivamente la misura degli spessori sul provino post MAO. Per ogni condizione di prova sono state svolte 15 misure, in modo da ottenere un valore di spessore pesato sull'intera superficie in termini di valore medio e deviazione standard. Al termine delle misure è stata verificata la normalità della distribuzione dei dati.

E' importante anche effettuare dei confronti di spessore sui triplicati delle prove, in modo da verificare se i risultati ottenuti siano ripetibili.

### 3.6. SEM

Il SEM (*Scanning Electron Microscope*) è stato impiegato al fine di analizzare la struttura morfologica superficiale dei *coating*. E' stato utilizzato uno ZEISS modello EVO50 con microanalisi EDS Bruker Quantax 200. Il suo funzionamento è basato sull'emissione di un fascio di elettroni accelerati incidenti sul campione, il quale risponde principalmente con il rilascio di elettroni secondari e di elettroni retrodiffusi (*back scattering*). Gli elettroni secondari sono originati dalla superficie o dalle zone del campione in prossimità della superficie. Risultano da interazioni anelastiche tra il fascio primario di elettroni e il campione, e sono meno energetici rispetto agli elettroni retrodiffusi. Questo tipo di elettroni è molto utile per l'analisi topografica della superficie del campione [103].

Gli elettroni retrodiffusi, invece, vengono generati da un'ampia zona nel volume d'interazione elettroni/materia. Questo tipo di elettroni risulta da collisioni elastiche tra elettroni e atomi, le quali provocano cambiamenti di traiettoria degli elettroni. Gli atomi grandi diffondono maggiormente gli elettroni rispetto agli atomi piccoli e di conseguenza generano un segnale maggiormente intenso. Il numero di elettroni retrodiffusi è proporzionale

al loro numero atomico. Questa dipendenza del numero di elettroni *backscattering* dal numero atomico consente la differenziazione tra fasi e la generazione di immagini che contengono informazioni sulla composizione del campione. Inoltre, le immagini ottenute con elettroni retrodiffusi possono fornire informazioni sulla topografia, sulla cristallografia e sul campo magnetico del campione [103].

Le due tipologie di elettroni sono poi rilevate da un *detector* e convertite in impulsi elettrici, i quali consentono la ricostruzione sullo schermo del computer di un'immagine con risoluzione elevata del provino analizzato.

Nella Figura 3.6 viene mostrato il SEM impiegato per svolgere la detta caratterizzazione. Si sono dovuti metallizzare i campioni mediante rivestimento d'oro effettuato con *Sputter Coater* Edwards.



Figura 3.6: SEM ZEISS modello EVO50 con microanalisi EDS Bruker Quantax 200

L'acquisizione delle immagini è avvenuta con l'impiego sia di elettroni secondari che di elettroni in *back scattering* con ingrandimenti tra i 1000x e 10000x. Le immagini così ottenute sono state quindi elaborate per analizzare la struttura morfologica superficiale dei *coating* sia da un punto di vista qualitativo, ovvero considerando l'omogeneità e la presenza di difetti e/o cricche, sia da un punto di vista quantitativo tramite il software ImageJ.

### 3.6.1. Analisi quantitativa delle morfologie superficiali

Per l'analisi quantitativa si sono impiegati elettroni in *back scattering* in modo da ottenere immagini con un miglior contrasto. Si sono ottenute informazioni relative al diametro dei pori e alla percentuale di porosità mediante l'impiego del software ImageJ. Questa tipologia di analisi è stata effettuata su tre campioni per tipo.

## 3.7. Test di corrosione in SBF

### 3.7.1. Preparazione dei campioni

Al fine di svolgere i test di corrosione è risultato necessario applicare il detto trattamento su campioni rettangolari di dimensioni 30 mm x 20 mm. Questi sono stati inizialmente sottoposti al trattamento MAO con le soluzioni precedentemente selezionate. In aggiunta, sono stati sottoposti al test di corrosione anche il substrato di partenza e il substrato post-decapaggio. I campioni sono stati poi forati ad una estremità e collegati ad un filo elettrico con morsetto tramite rivettatura in modo da consentire il contatto elettrico durante la fase di test. La superficie dei campioni è stata mascherata tramite nastro Kapton e/o nastro isolante al fine di ottenere un'area esposta di 1 cm<sup>2</sup>. Sono stati preparati due campioni trattati con MAO per tipo.

### 3.7.2. Set-up sperimentale

Il campione preparato è stato collegato come anodo (WE, *Working Electrode*) al potenziostato *Metrohm Autolab PGSTAT30*, al quale sono stati collegati un contro elettrodo (CE, *Counter Electrode*) in platino ed un elettrodo di riferimento (RE, *Reference Electrode*) di tipo Ag/AgCl/KCl saturo (SSC, *Silver-Silver Chloride*). Il CE ed RE sono stati posizionati frontalmente all'area esposta del campione da analizzare ad una distanza di 5-10 mm dalla sua superficie ed il sistema è stato immerso in 500 ml di soluzione SBF (Figura 3.7). Questa soluzione con pH di 7.4 è stata preparata secondo il metodo di Kokubo [104] ed è stata mantenuta ad una temperatura di 37±1°C.

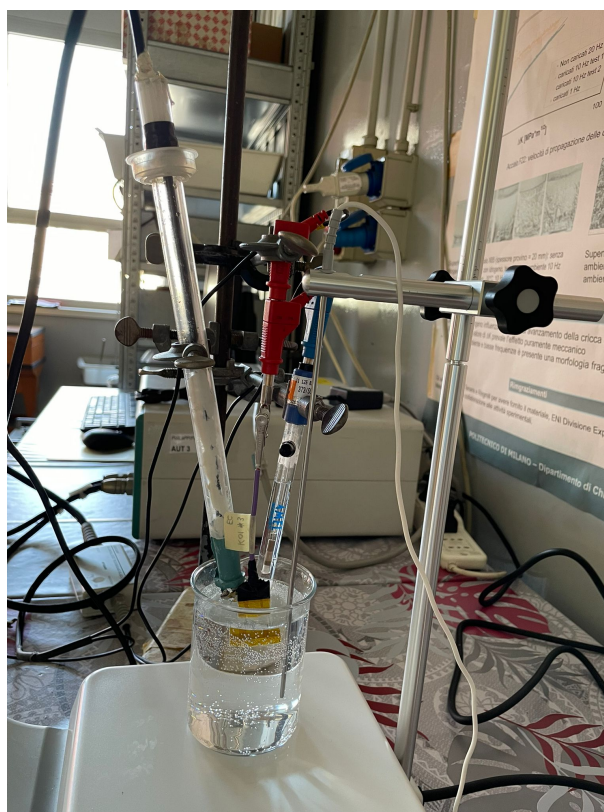


Figura 3.7: Set-up sperimentale impiegato durante la prova di polarizzazione potenziodinamica

### 3.7.3. Misura di corrosione elettrochimica ed analisi Tafel

Una volta avviata la prova di polarizzazione potenziodinamica, il campione è stato lasciato in corrosione libera per 20 minuti, in modo che il sistema potesse raggiungere l'equilibrio al valore di potenziale di circuito aperto specifico per il materiale da esaminare (VOCP, *Open Circuit Potential*). In seguito, la tensione applicata al sistema è stata variata in un intervallo compreso tra  $-0.5 \text{ VOCP}$  e  $+1 \text{ VOCP}$  e quindi con un intervallo complessivo di  $1.5 \text{ V}$  ad una velocità di scansione di  $1 \text{ mV/s}$ . È stata così misurata la corrente in ogni punto e si è costruito il diagramma  $\log(\text{corrente})$ -tensione relativo alla prova, sul quale è stata svolta l'estrapolazione dei valori di potenziale ( $E_{\text{corr}}$ ) e corrente di corrosione ( $i_{\text{corr}}$ ) e del *corrosion rate* (CR) tramite il metodo di Tafel [105].

Si sono effettuati inizialmente dei confronti tra i replicati dei campioni al fine di verificarne la ripetibilità. Questi sono stati poi impiegati per effettuare i confronti con le altre tipologie di campioni. In particolare, è stata selezionata la famiglia di campioni con i valori più bassi rispetto la densità di corrente di corrosione ( $J_{\text{corr}}$ ) e il *corrosion rate*, mentre con i valori più alti rispetto il potenziale di corrosione e la resistenza di polarizzazione.



# 4 | Risultati

## 4.1. Caratterizzazione delle soluzioni elettrolitiche

Nella Tabella 4.1 vengono mostrati la conducibilità e il pH di tutte le soluzioni analizzate.

	Conducibilità (mS)	pH
<b>Si005</b>	4.56	11.25
<b>Na005</b>	13.50	12.05
<b>Na01</b>	17.60	12.25
<b>Na1</b>	122.50	12.32
<b>K005</b>	13.63	12.12
<b>K01</b>	27.70	12.68
<b>K1</b>	130.80	13.17
<b>K01F007</b>	28.10	12.52
<b>K01F014</b>	29.20	12.71

Tabella 4.1: Conducibilità e pH delle soluzioni

Le misure effettuate evidenziano un *trend* di aumento della conducibilità all'aumentare delle concentrazioni in accordo con un aumento della quantità di ioni disciolti in soluzione. In generale si nota una maggiore conducibilità delle soluzioni contenenti KOH rispetto a quelle contenenti NaOH, a parità di concentrazione.

Per quanto riguarda il pH tutte le soluzioni analizzate risultano alcaline.

## 4.2. Andamento delle tensioni nel tempo in corrente continua

### 4.2.1. Soluzioni Si005, K005 e Na005

Nella Figura 4.1 viene riportato l'andamento delle tensioni delle soluzioni Si005, K005 e Na005 nel tempo.

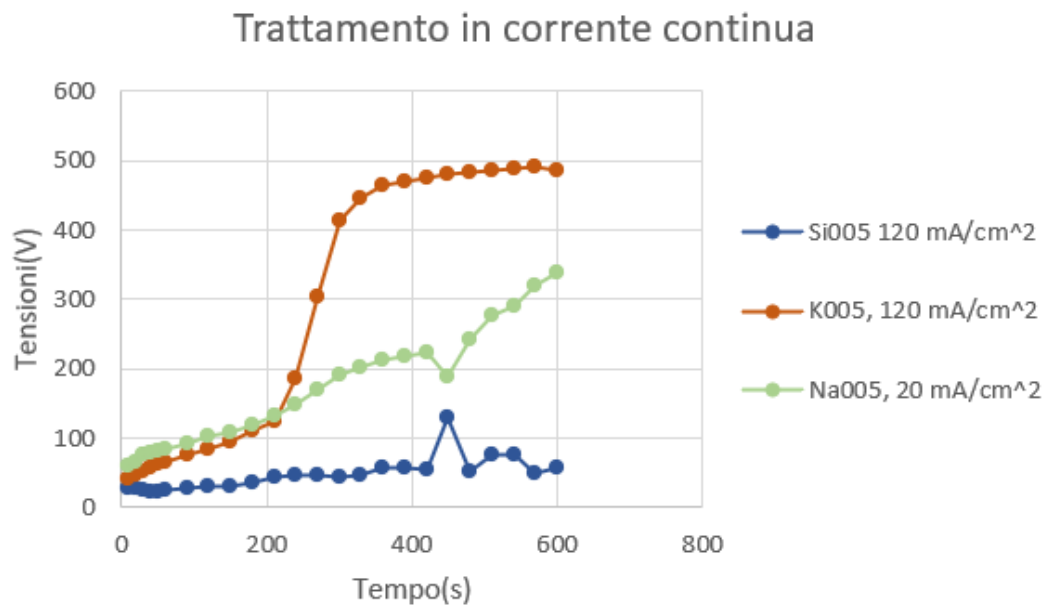


Figura 4.1: Andamento delle tensioni delle soluzioni Si005, K005 e Na005 in corrente continua

Si può notare come l'andamento delle curve non segua quello ideale spiegato nel Paragrafo 1.3.2.

L'andamento della tensione della soluzione Si005 nel tempo è pressoché costante con un solo picco del potenziale nell'intorno di 120 V a circa 450 s. In generale si sono ottenute delle tensioni molto basse nelle specifiche condizioni. Con la soluzione K005 si ha un primo tratto simil-lineare, un secondo tratto lineare con maggiore pendenza rispetto al precedente e un ultimo tratto per lo più costante. Le tensioni con questa soluzione arrivano circa a 500 V. Infine, con la soluzione Na005 si è ottenuto un andamento delle tensioni nel tempo simil-lineare per quasi tutta la prova, ad esclusione di un abbassamento di potenziale a circa 450 s. Le tensioni in questo caso hanno raggiunto circa i 320 V.

Per le soluzioni Si005, K005 e Na005 non è stato possibile identificare un andamento di riferimento in corrente continua in relazione al quale definire i diversi transitori per



le prove in corrente pulsata. E' stato comunque effettuato un trattamento in corrente pulsata a 800 Hz e con un duty cycle del 40 %. Si è impostato un solo transitorio di 600 s e rispettivamente per le tre soluzioni un valore di tensione di 338 V, 486 V e 339 V.

Nella Figura 4.2 viene riportato l'andamento delle correnti delle rispettive tre soluzioni.

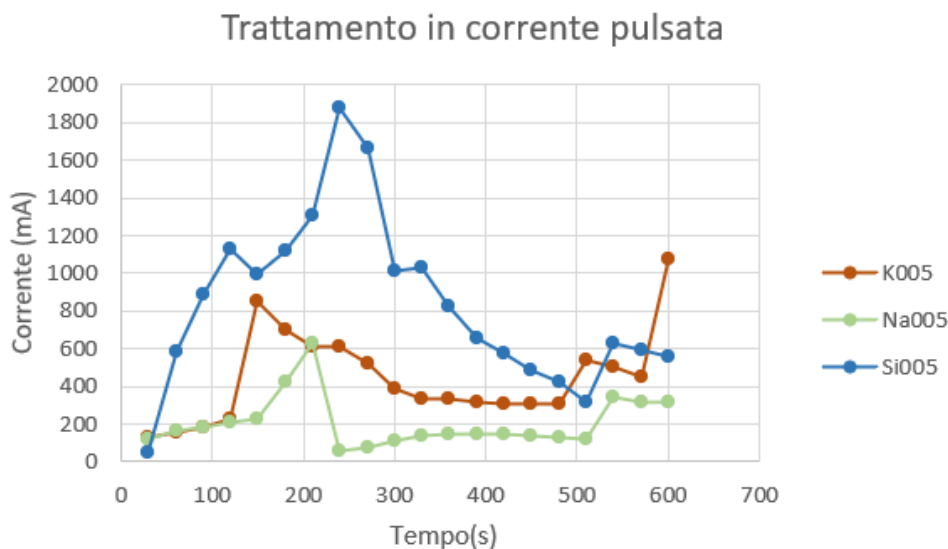


Figura 4.2: Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni Si005, K005 e Na005

Nel grafico (Figura 4.2) si può notare come per la soluzione Si005 si siano ottenuti dei valori di corrente che fino a 250 s sono cresciuti progressivamente fino al raggiungimento di circa 2 A. Da lì fino a circa 500 s i valori sono diminuiti progressivamente, dopo di che nell'ultimo minuto sono nuovamente aumentati leggermente.

Per le altre due soluzioni si sono ottenuti dei valori di corrente più contenuti. Le soluzioni K005 e Na005 presentano un andamento di crescita della corrente fino a circa 150-250 s, mentre poi si ha una diminuzione di questa in particolare per la soluzione Na005. Fino a 500 s si ha un andamento pressoché costante, mentre nell'ultimo minuto si ha un aumento dei valori di corrente. In particolare per la soluzione K005 a 600 s si è ottenuta una notevole scarica di corrente.

### 4.2.2. Soluzioni K01 e Na01

Nella Figura 4.3 viene riportato l'andamento delle tensioni delle soluzioni K01 e Na01 nel tempo.

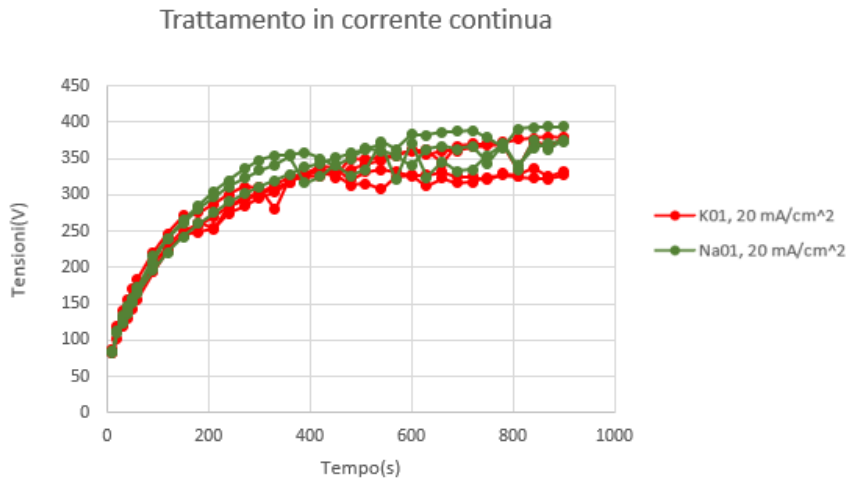


Figura 4.3: Andamento delle tensioni delle soluzioni K01 e Na01 in corrente continua

Si può notare come l'andamento raggiunto sia in linea con quello riportato nel Paragrafo 1.3.2. I campioni realizzati in queste condizioni sono stati prodotti in più replicati per verificare la ripetibilità del trattamento.

Per quanto riguarda i campioni realizzati con la soluzione K01, alcuni di essi hanno mostrato problemi nell'afferraggio durante le prime due prove che hanno causato una diminuzione nella tensione finale.

Il grafico (Figura 4.3) mostra che per la soluzione K01 il potenziale di *breakdown* viene raggiunto dopo 150 s con un valore di circa 250 V; il potenziale finale invece raggiunge i 380 V circa a 600 s e rimane costante fino alla fine della prova, ovvero 900 s. L'andamento relativo alla soluzione Na01 presenta un andamento analogo, varia soltanto il potenziale finale, che in questo caso raggiunge i 390 V. Durante le prove eseguite con quest'ultima soluzione, si sono osservate diverse scariche all'afferraggio.

Per le soluzioni K01 e Na01 si sono impostati due transitori (rampe) consecutivi ed un successivo *steady state*, in quanto il trattamento in corrente continua è avvenuto correttamente per entrambe le soluzioni. Al fine di effettuare confronti diretti tra queste due soluzioni sono state scelte le condizioni più limitanti ed è stato fissato lo stesso valore di potenziale di *breakdown*. Per entrambe le soluzioni sono stati quindi fissati i valori di tensioni e transitori relativi alla soluzione K01.

Nella Figura 4.4 viene riportato l'andamento appena esposto tramite rette.

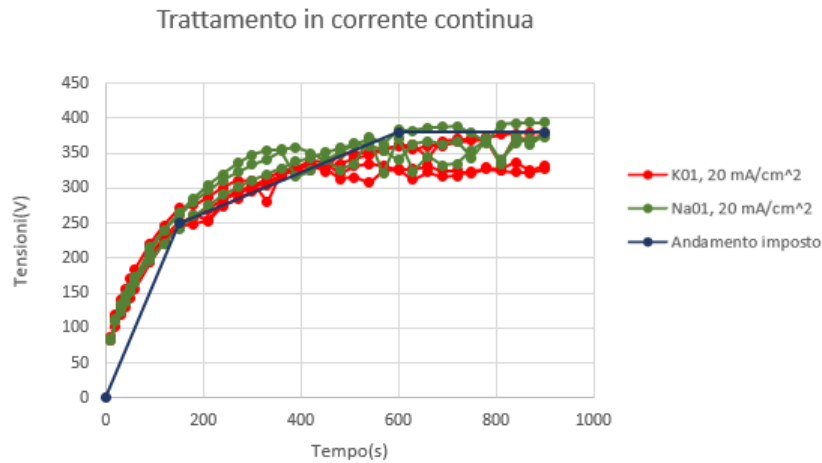


Figura 4.4: Scelta dei transistori per le soluzioni K01 e Na01

### 4.2.3. Soluzioni K1 e Na1

Nella Figura 4.5 viene riportato l'andamento delle tensioni delle soluzioni K1 e Na1 nel tempo.

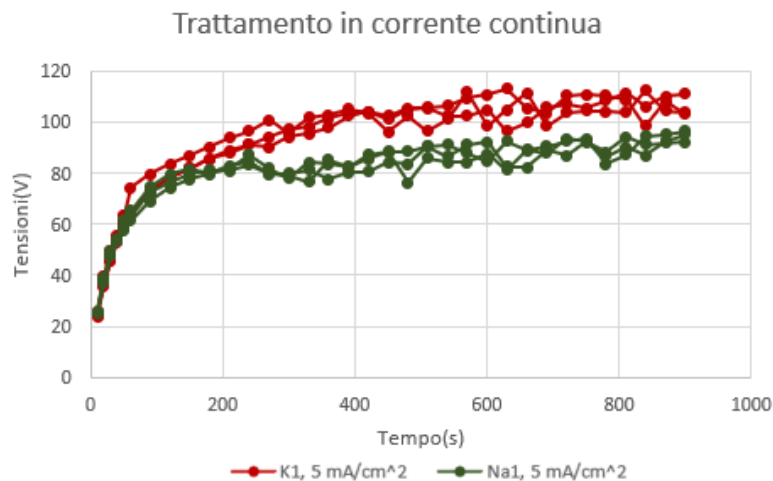


Figura 4.5: Andamento delle tensioni delle soluzioni K1 e Na1 in corrente continua

Si può notare come l'andamento raggiunto sia in linea con quello riportato nel Paragrafo 1.3.2. I campioni realizzati in queste condizioni sono stati prodotti in più replicati per verificare la ripetibilità del trattamento.

Sono state effettuate alcune prove preliminari con diverse densità di corrente (5 e 10 mA/cm<sup>2</sup>), che è stata poi fissata a 5 mA/cm<sup>2</sup>. Il grafico (Figura 4.5) mostra che il potenziale di *breakdown* è stato raggiunto dopo 60 s con un valore di circa 64 V; il potenziale finale invece raggiunge i 110 V circa a 600 s e rimane costante fino alla fine della prova, ovvero 900 s. Per la soluzione Na1 varia soltanto il potenziale finale che raggiunge i 95 V. Si può notare come i potenziali raggiunti siano ridotti rispetto a quelli raggiunti con le soluzioni a minore molarità (K01 e Na01).

Per le soluzioni K1 e Na1 si sono impostati due transitori (rampe) consecutivi ed un successivo *steady state*, in quanto il trattamento in corrente continua è avvenuto correttamente per entrambe le soluzioni. Al fine di effettuare confronti diretti tra queste due soluzioni sono state scelte le condizioni più limitanti ed è stato fissato lo stesso valore di potenziale di *breakdown*. Per entrambe le soluzioni sono quindi stati fissati i valori di tensioni e transitori relativi alla soluzione Na1. Nella Figura 4.6 viene riportato l'andamento appena esposto tramite rette.

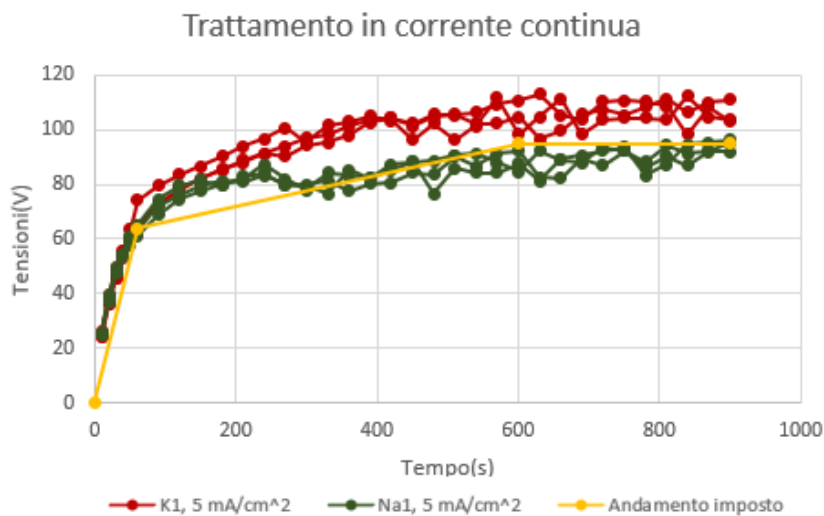


Figura 4.6: Scelta dei transitori per le soluzioni K1 e Na1

### 4.3. Andamento delle correnti nel tempo in corrente pulsata

#### Confronto tra idrossidi a parità di concentrazione minore (0.1 M)

Nel caso delle soluzioni K01 ed Na01, per lo svolgimento dei trattamenti in corrente pulsata sono stati imposti gli andamenti esposti nel Paragrafo precedente con una frequenza di 800 Hz e duty cycle del 50 %. Le tensioni sono state impostate in V RMS con valori del

potenziale di *breakdown* di 176 V RMS e di tensione finale di 267 V RMS, corrispondenti rispettivamente a 250 V e 380 V.

Per quanto riguarda le correnti, si è ottenuto un grafico (Figura 4.7) con valori abbastanza bassi e costanti. Si notano correnti più alte in corrispondenza dei transitori con aumento delle tensioni più repentino e nei punti di passaggio da un transitorio al successivo per via del cambio di pendenza. Nel tratto finale si nota invece una diminuzione di corrente. Si può infine evidenziare una buona ripetibilità dei risultati.

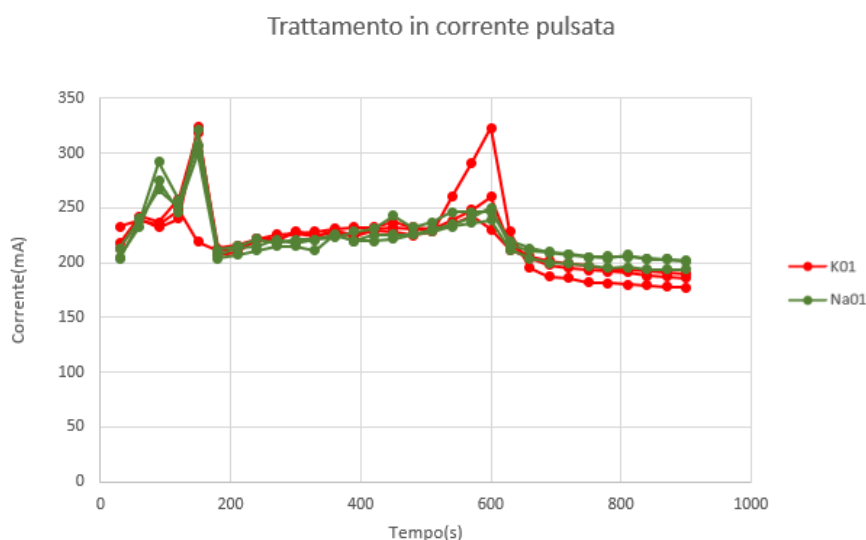


Figura 4.7: Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K01 e Na01

### Confronto tra idrossidi a parità di concentrazione superiore (1 M)

Nel caso delle soluzioni K1 ed Na1, per lo svolgimento dei trattamenti in corrente pulsata sono stati imposti gli andamenti esposti nel Paragrafo precedente con una frequenza di 800 Hz e duty cycle del 50 %. Le tensioni sono state impostate in V RMS con valori del potenziale di *breakdown* di 45 V RMS e di tensione finale di 67 V RMS, corrispondenti rispettivamente a 64 V e 95 V.

Per quanto riguarda le correnti, si è ottenuto un grafico (Figura 4.8) con valori abbastanza bassi e costanti nel tratto iniziale. Nel tratto finale invece si sono avute diverse scariche con il raggiungimento di valori di corrente abbastanza notevoli, in particolare per la soluzione Na1.

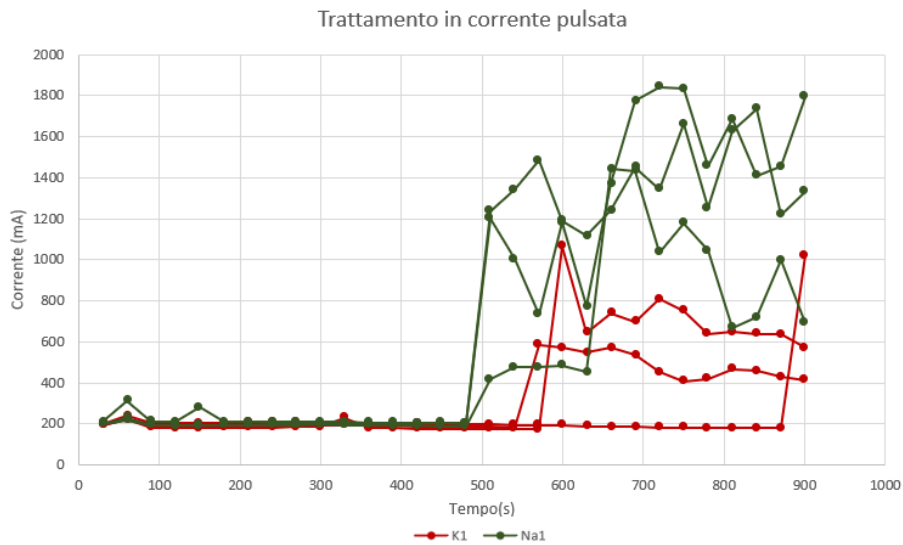


Figura 4.8: Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K1 e Na1

### Confronto tra le diverse concentrazioni (0.1 e 1 M) dello stesso idrossido

Nella Figura 4.9 è riportato l'andamento delle correnti nel tempo delle soluzioni K01 e K1, mentre nella Figura 4.10 è riportato quello relativo alle soluzioni Na01 e Na1.

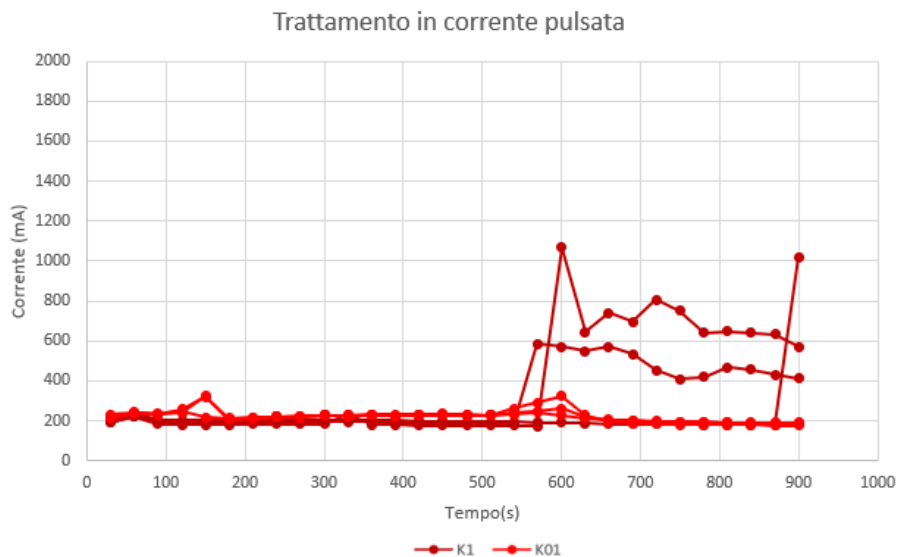


Figura 4.9: Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K01 e K1

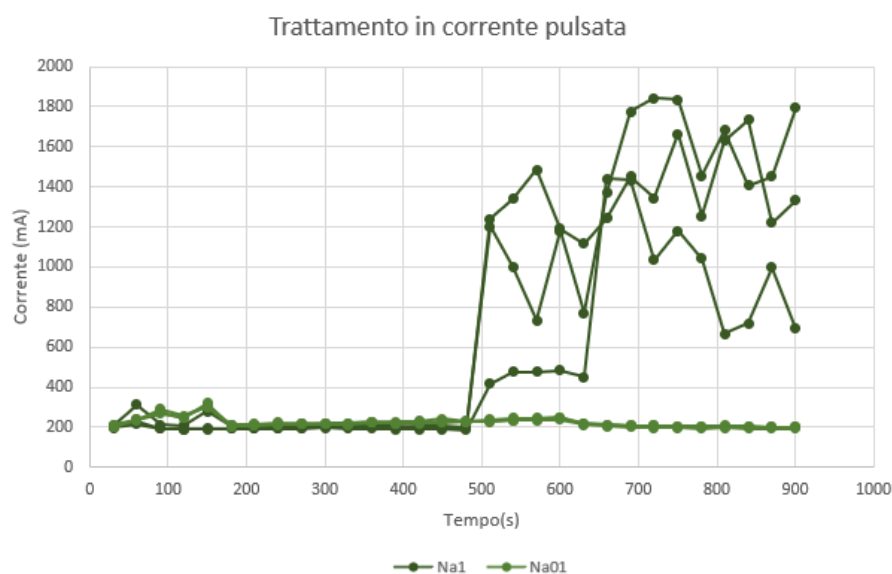


Figura 4.10: Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni Na01 e Na1

Si può notare come le correnti siano molto più basse e costanti nelle prove svolte con le soluzioni K01 e Na01; nelle prove con le soluzioni K1 e Na1, invece, nel tratto iniziale si sono ottenute delle correnti in linea con le rispettive soluzioni a minor concentrazione, mentre nell'ultimo tratto si sono discostate notevolmente con valori molto superiori.

## 4.4. Aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata

### 4.4.1. Campioni Si005, K005 e Na005

Nella Figura 4.11 viene mostrato l'aspetto macroscopico dei campioni Si005 (Figura 4.11a), K005 (Figura 4.11b) e Na005 (Figura 4.11c) trattati in corrente pulsata. Si può notare come si sia ottenuto un rivestimento poco uniforme e poco aderente al substrato con la prima tipologia di campione. Con il campione K005 si è ottenuto un rivestimento con porosità, abbastanza uniforme e aderente al substrato. Infine, il campione Na005 risulta caratterizzato da un rivestimento aderente al substrato e abbastanza uniforme, considerati aspetti positivi nella generazione di *coating*. Nonostante ciò, a causa della minore stabilità dei trattamenti svolti si è deciso di scartare il detto campione. Anche gli altri due campioni, in base ai risultati ottenuti precedentemente e all'aspetto macroscopico, sono stati scartati.

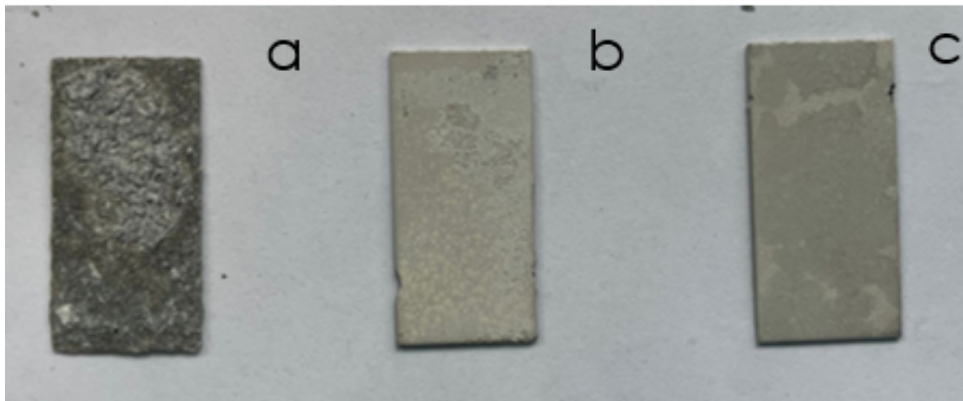


Figura 4.11: Aspetto macroscopico dei campioni (a) Si005, (b) K005 e (c) Na005 trattati in corrente pulsata

#### 4.4.2. Campioni K01, Na01, K1 e Na1

Nella Figura 4.12 viene mostrato l'aspetto macroscopico dei campioni K01 (Figura 4.12a), Na01 (Figura 4.12b), K1 (Figura 4.12c) e Na1 (Figura 4.12d) trattati in corrente pulsata. Si può notare come con i primi campioni si siano ottenuti dei rivestimenti ben aderenti al substrato e uniformi. I campioni Na01 invece sono caratterizzati da *coating* poco aderenti al materiale di base e poco uniformi. Con i campioni K1 e Na1, i rivestimenti sono risultati molto sottili in quanto si nota ancora la colorazione metallica del substrato. In particolare, i campioni K1 sono caratterizzati da rivestimenti aderenti al materiale di base e uniformi, mentre i campioni Na1 sono rivestiti soprattutto vicino ai bordi (Figura 4.12d freccia blu); nella parte centrale il *coating* è quasi assente.



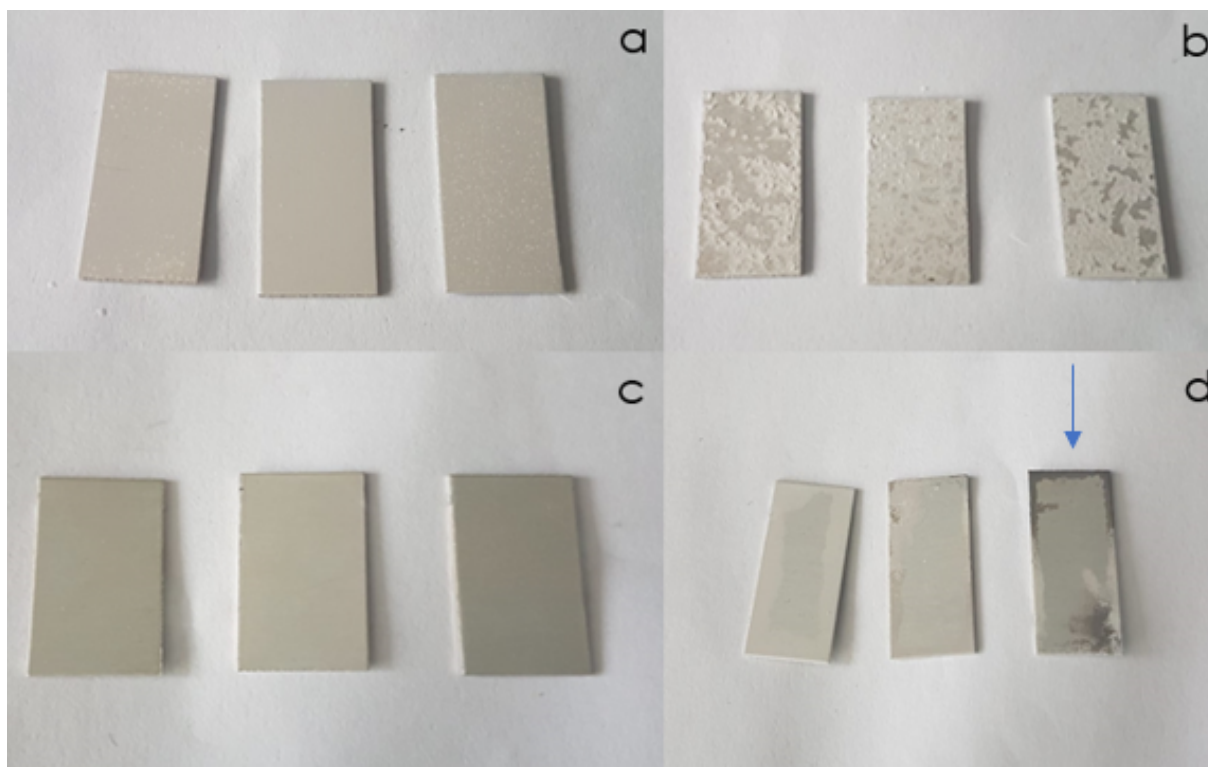


Figura 4.12: Aspetto macroscopico dei campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 trattati in corrente pulsata

#### 4.5. Misura dello spessore

E' stata effettuata una misura dello spessore dei rivestimenti prodotti per i campioni K01, K1, Na01 e Na1. I valori medi ottenuti sono riportati nella Tabella 4.2.

	Valore medio ( $\mu\text{m}$ )
<b>K01</b>	$6.040 \pm 0.676$
<b>K1</b>	$1.060 \pm 0.448$
<b>Na01</b>	$4.330 \pm 1.179$
<b>Na1</b>	$1.060 \pm 0.519$

Tabella 4.2: Valore medio degli spessori dei campioni K01, K1, Na01 e Na1

Come si può notare dalla Tabella 4.2 i valori medi ottenuti sono superiori per i rivestimenti prodotti nelle soluzioni a concentrazione inferiore (K01 e Na01) rispetto a quelle

più concentrate (K1 e Na1). In particolare, per i campioni K01 si sono ottenute delle deviazioni standard più basse rispetto a quelle dei campioni Na01, il che fa concludere che i rivestimenti relativi alla prima famiglia di campioni siano più uniformi della seconda. Infine, le deviazioni standard dei campioni K1 e Na1 sono molto alte indicando un'elevata disomogeneità.

## 4.6. SEM

Nelle Figure 4.13, 4.14 e 4.15 vengono riportate le immagini delle morfologie superficiali osservate per i campioni K01, Na01, K1 e Na1 in corrente pulsata con diversi ingrandimenti.

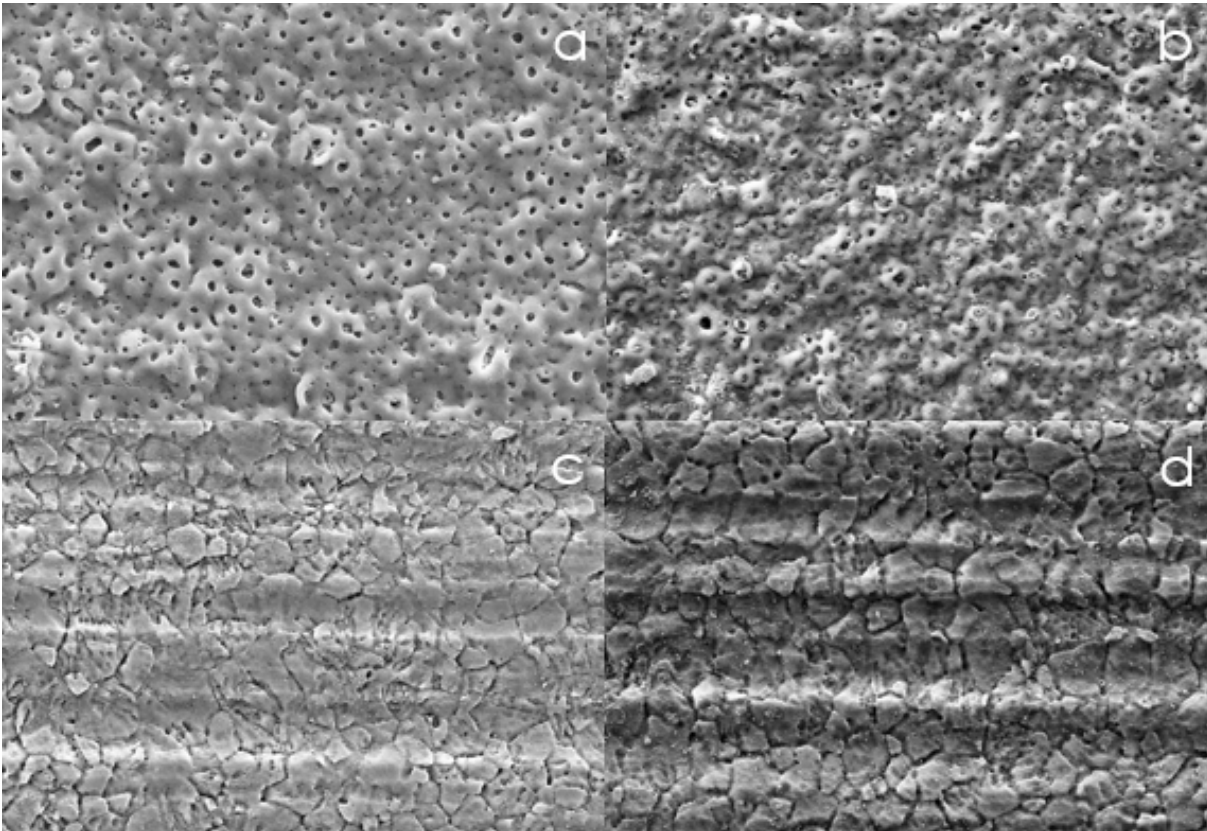


Figura 4.13: Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 con elettroni secondari e un ingrandimento 3000x

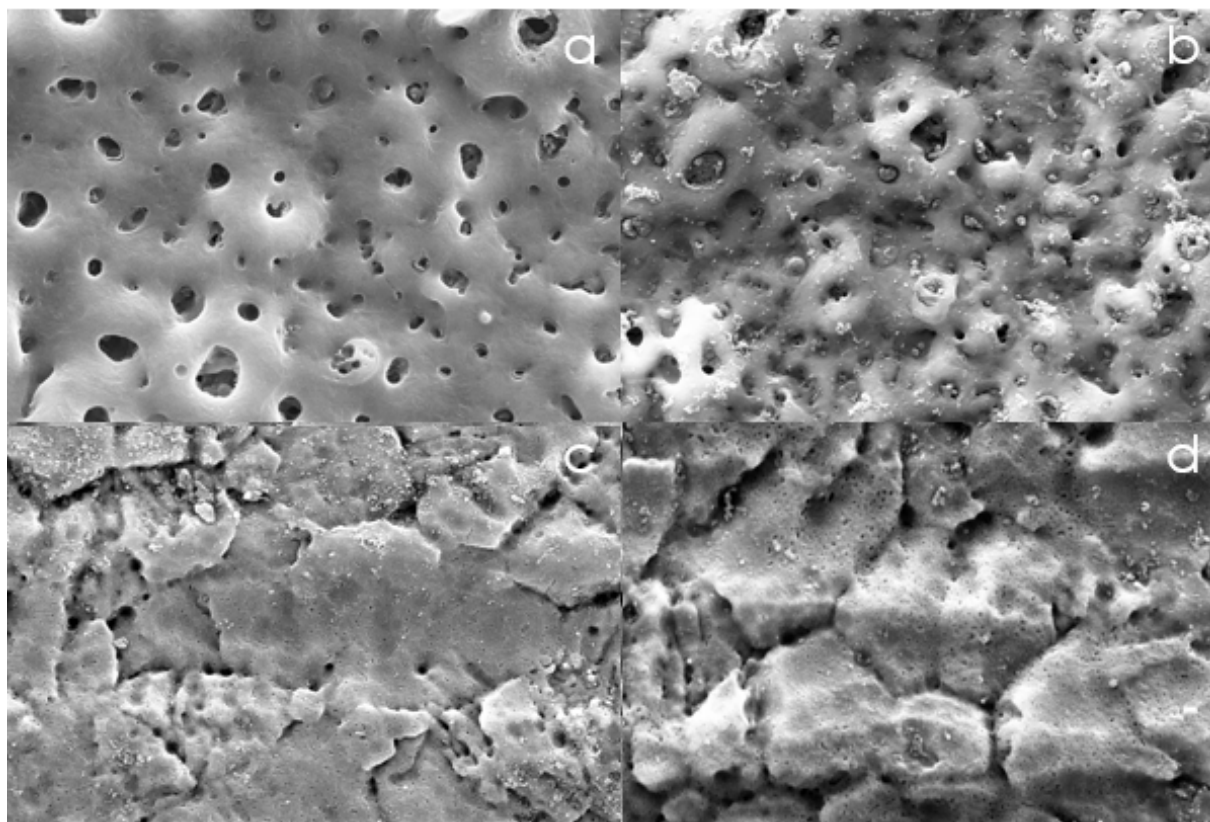


Figura 4.14: Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 con elettroni secondari e un ingrandimento 10000x

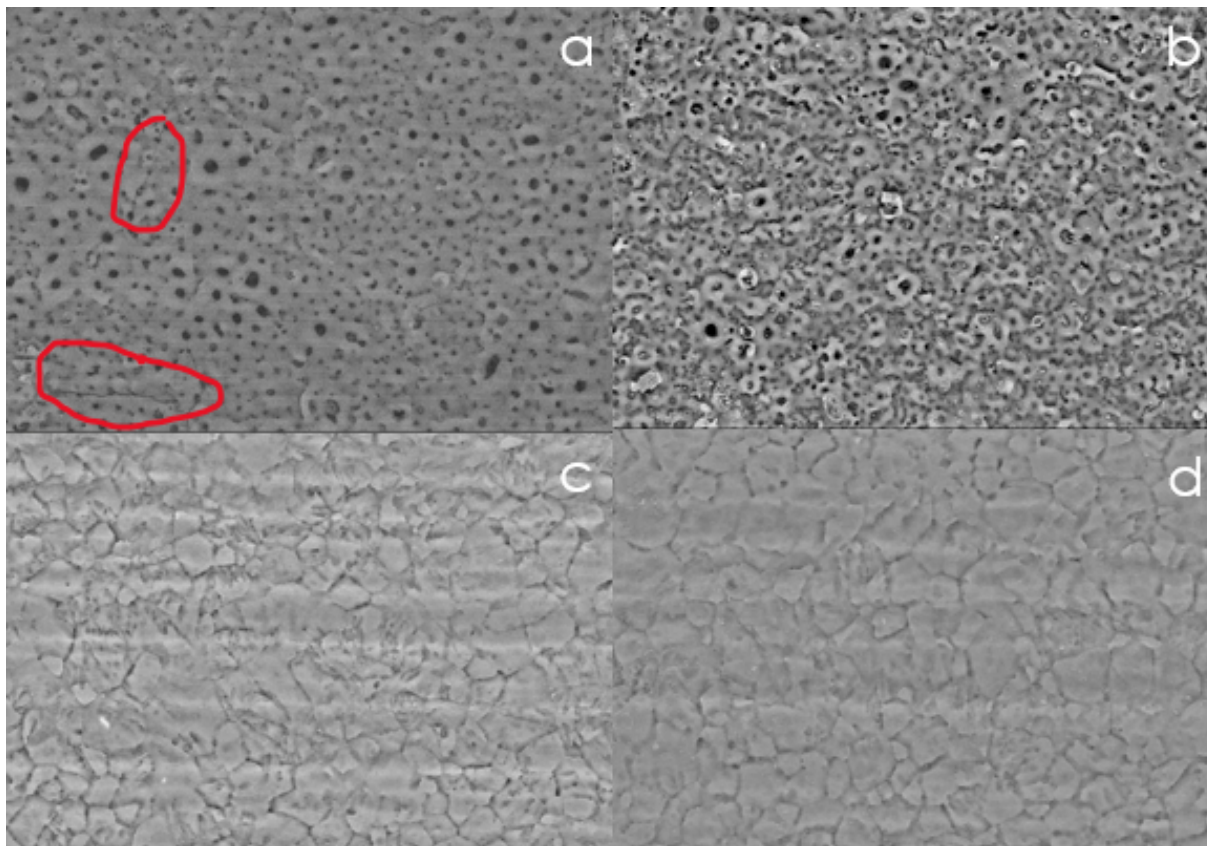


Figura 4.15: Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 con elettroni in *back scattering* e un ingrandimento 3000x

Qualitativamente dalle immagini soprastanti (Figura 4.13a) si può notare la presenza di pori distribuiti in modo relativamente omogeneo per i campioni K01. Per i campioni Na01 (Figura 4.13b), K1 (Figura 4.13c) e Na1 (Figura 4.13d) invece non vi è la presenza di pori definiti. Al contrario, per le ultime due soluzioni si nota una superficie con diversi grani, aspetto negativo dal punto di vista dell'uniformità e rugosità superficiale del rivestimento. I campioni K1 (Figura 4.14c) e Na1 (Figura 4.14d) mostrano inoltre una morfologia con pori quasi assenti.

Con l'ingrandimento 10000x si sono ottenute delle immagini che permettono di osservare la presenza di pori distribuiti in modo relativamente omogeneo anche per i campioni Na01 (Figura 4.14b).

Le immagini relative all'ingrandimento 3000x con elettroni in *back scattering* (Figura 4.15) confermano i risultati appena esposti, ma in aggiunta si può notare la presenza di cricche superficiali sui campioni K01 (Figura 4.15a segni in rosso).

### 4.6.1. Analisi quantitativa delle morfologie superficiali

Mediante un'analisi quantitativa effettuata utilizzando le immagini eseguita con elettroni in *back scattering* con ingrandimento 3000x, si sono ottenuti i seguenti risultati (Tabella 4.3).

Campioni	Porosità (%)	Diametro di Feret ( $\mu\text{m}$ )
<b>K01</b>	6.889 $\pm$ 2.318	0.650 $\pm$ 0.295
<b>K1</b>	4.816 $\pm$ 1.069	0.493 $\pm$ 0.099
<b>Na01</b>	9.841 $\pm$ 1.121	0.681 $\pm$ 0.059
<b>Na1</b>	5.555 $\pm$ 0.965	0.532 $\pm$ 0.087

Tabella 4.3: Risultati ottenuti dall'analisi quantitativa con i campioni K01, K1, Na01 e Na1

Dai risultati mostrati nella Tabella 4.3 si può notare per i campioni K01 come la porosità e il diametro di Feret si discostino in modo abbastanza sostanziale tra i replicati. Nel caso dei campioni Na01 i due parametri di interesse sono caratterizzati da deviazioni standard con valori contenuti indicando una buona ripetibilità dei risultati ottenuti. La porosità mostra i più alti valori medi. I campioni K1 e Na1 mostrano una porosità e un diametro medio con deviazioni standard abbastanza contenute. Il diametro medio di Feret, inoltre, risulta con valori inferiori rispetto i precedenti campioni, in particolare i K1.

A seguito dei risultati delle diverse prove e caratterizzazioni è stata selezionata la soluzione K01. Con questa infatti si sono ottenuti dei risultati abbastanza ripetibili, rivestimenti spessi, compatti, uniformi, con pori ben definiti, ma di diametro non troppo elevato.

## 4.7. Aggiunta del Fluoruro di potassio nella soluzione elettrolitica

Di seguito sono riportati i confronti delle correnti ottenute in corrente pulsata delle soluzioni K01, K01F007 e K01F014 per valutare il contributo dell'additivo fluoruro di potassio. Per la generazione della curva delle tensioni da impiegare nel trattamento in corrente pulsata, si sono fissati i transitori relativi alla soluzione K01 ottenuti in corrente continua

riportati nella Figura 4.4.

Successivamente verranno espone le caratterizzazioni effettuate sui campioni trattati con queste tre soluzioni.

#### 4.7.1. Andamento delle correnti nel tempo in corrente pulsata

Nella Figura 4.16 è riportato l'andamento delle correnti nel tempo delle soluzioni appena espone.

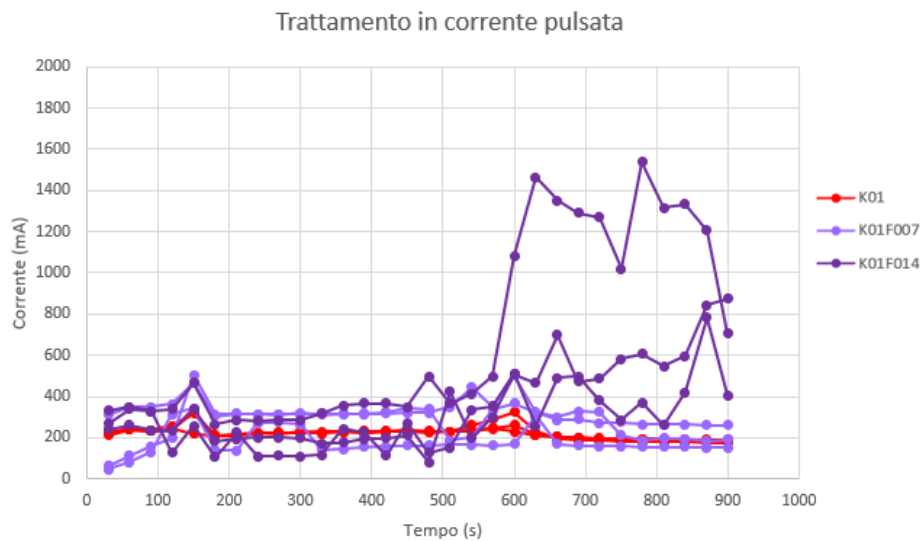


Figura 4.16: Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K01, K01F007 e K01F014

Si può notare come le correnti siano molto più basse e costanti nelle prove svolte con le soluzioni K01 e K01F007. Nelle prove con la soluzione K01F014, invece, nel tratto iniziale si sono ottenute delle correnti in linea con le altre due soluzioni, mentre nell'ultimo tratto si sono discostate notevolmente con valori molto superiori.

#### 4.7.2. Aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata

Nella Figura 4.17 viene mostrato l'aspetto macroscopico dei campioni trattati in corrente pulsata con le soluzioni di interesse. Si può notare come con i campioni K01 e K01F007 si siano ottenuti dei rivestimenti ben aderenti al substrato e uniformi. Con i campioni K01F014, invece, i rivestimenti sono risultati ben aderenti al materiale di base e per lo più uniformi; nel terzo replicato infatti si può notare un accumulo di materiale a livello dell'afferraggio.

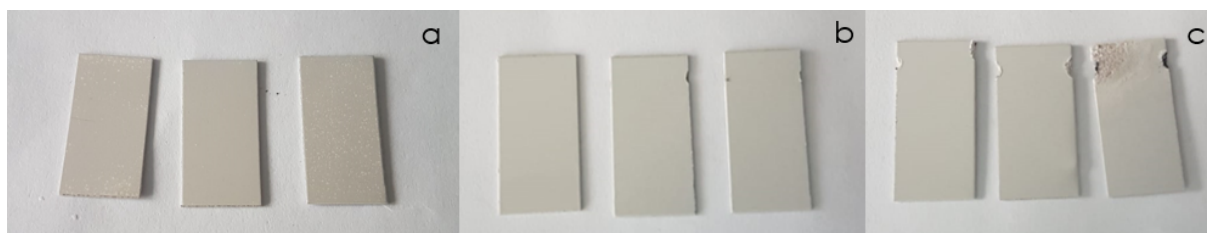


Figura 4.17: Aspetto macroscopico dei campioni (a) K01, (b) K01F007 e (c) K01F014 trattati in corrente pulsata

### 4.7.3. Misura dello spessore

E' stato misurato lo spessore dei campioni trattati in regime di corrente pulsata. I valori ottenuti sono riportati nella Tabella 4.4.

	Valore medio ( $\mu\text{m}$ )
<b>K01</b>	$6.040 \pm 0.676$
<b>K01F007</b>	$4.400 \pm 0.554$
<b>K01F014</b>	$7.120 \pm 0.681$

Tabella 4.4: Valor medio degli spessori dei campioni K01, K01F007 e K01F014

Come si può notare dalla Tabella 4.4 i valori medi ottenuti sono abbastanza alti. I rivestimenti ottenuti con i campioni K01F014 e K01F007 mostrano spessori rispettivamente leggermente superiori e leggermente inferiori di quelli ottenuti con i campioni K01. Le deviazioni standard sono invece in linea tra tutti i campioni.

### 4.7.4. SEM

Nelle Figure 4.18 e 4.19 vengono riportate le immagini delle morfologie superficiali ottenute con le soluzioni di interesse in corrente pulsata con diversi ingrandimenti.

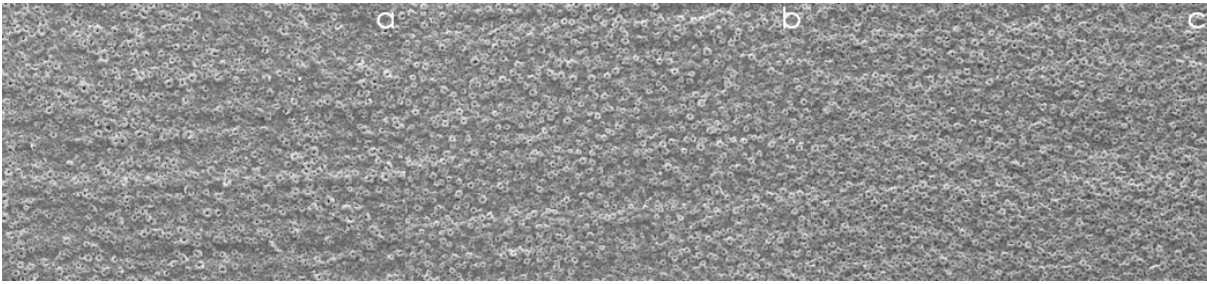


Figura 4.18: Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) K01F007 e (c) K01F014 con elettroni secondari e un ingrandimento 1000x

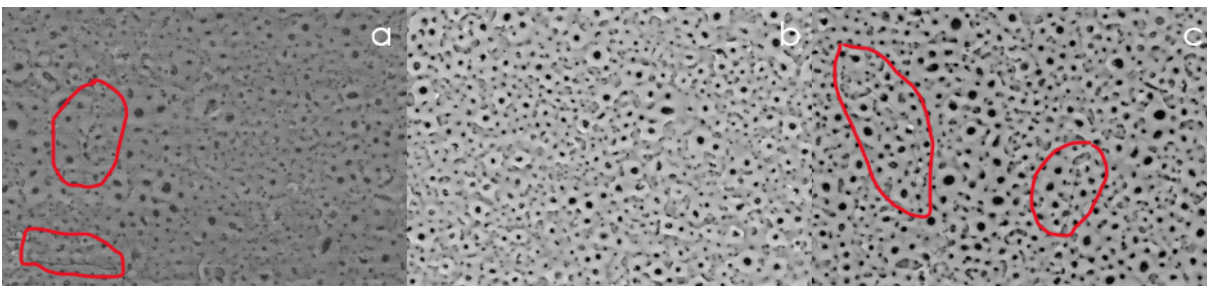


Figura 4.19: Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) K01F007 e (c) K01F014 con elettroni in *back scattering* e un ingrandimento 3000x

Qualitativamente dalle immagini soprastanti si può notare la chiara presenza di pori sulla superficie dei campioni trattati con tutte le soluzioni in esame. Queste infatti mostrano una morfologia superficiale molto simile.

Nelle Figure 4.19a e 4.19c (segni in rosso) si può notare la presenza di cricche superficiali, aspetto negativo rispetto i criteri caratterizzanti i rivestimenti ottenuti con la MAO.

#### 4.7.5. Analisi quantitativa delle morfologie superficiali

Mediante un'analisi quantitativa effettuata utilizzando le immagini eseguita con elettroni in *back scattering* con ingrandimento 3000x, si sono ottenuti i seguenti risultati (Tabella 4.5).



Campioni	Porosità (%)	Diametro di Feret ( $\mu\text{m}$ )
<b>K01</b>	6.889 $\pm$ 2.318	0.650 $\pm$ 0.295
<b>K01F007</b>	7.325 $\pm$ 0.702	0.965 $\pm$ 0.091
<b>K01F014</b>	13.059 $\pm$ 2.152	1.380 $\pm$ 0.213

Tabella 4.5: Risultati ottenuti dall'analisi quantitativa per i campioni K01, K01F007 e K01F014

Dai risultati mostrati nella Tabella 4.5 si può notare per i campioni K01 come la porosità e il diametro di Feret si discostino in modo abbastanza sostanziale tra i replicati. Con i campioni K01F007 si sono ottenuti dei valori di deviazione standard contenuti sia riguardo la porosità sia il diametro di Feret, indicando una buona ripetibilità dei risultati. I campioni K01F014 hanno mostrato delle deviazioni standard per lo più contenute per entrambi i parametri di interesse.

Si può notare come i campioni K01F014 abbiano causato la formazione di pori con il più grande diametro rispetto alle altre due tipologie di campioni.

#### 4.7.6. Test di corrosione in SBF

##### Confronto tra replicati

Nella Figura 4.20 vengono mostrati i replicati dei campioni K01 sottoposti ai test di corrosione.

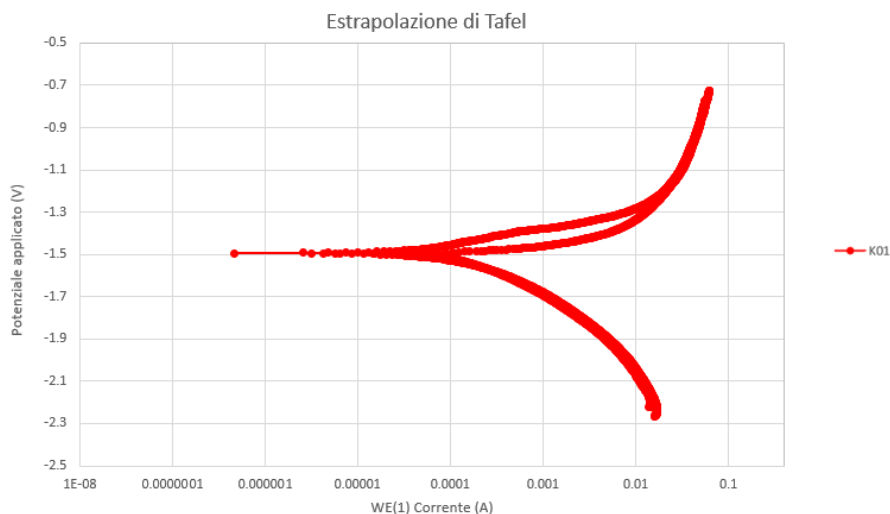


Figura 4.20: Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni K01

Si può notare come gli andamenti dei due campioni risultino abbastanza sovrapponibili sia dal punto di vista del potenziale applicato, sia per le correnti raggiunte. Nella Tabella 4.6 vengono riportati i valori di  $J_{corr}$ , del *corrosion rate*, dell' $E_{corr}$  e della resistenza di polarizzazione. Riguardo il potenziale di corrosione risulta importante selezionare il campione caratterizzato da un potenziale il più vicino possibile ad un valore nullo o positivo. Questo corrisponde infatti all'aver esaminato un campione meno incline alla corrosione.

Campioni	$J_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	CR (mm/anno)	$E_{corr}$ (V)	Resistenza di polarizzazione ( $\Omega$ )
K01 1	0.153	3.490	-1.456	227.100
K01 2	0.118	2.699	-1.492	105.350

Tabella 4.6: Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni K01

I risultati ottenuti nella Tabella 4.6 evidenziano come i valori dei primi tre parametri siano vicini per i replicati, mentre si discostino in modo più sostanziale rispetto la resistenza di polarizzazione. In generale la ripetibilità, a meno della resistenza di polarizzazione, è ritenuta abbastanza buona.

Nella Figura 4.21 vengono mostrati i replicati dei campioni K01F007 sottoposti ai test di corrosione.

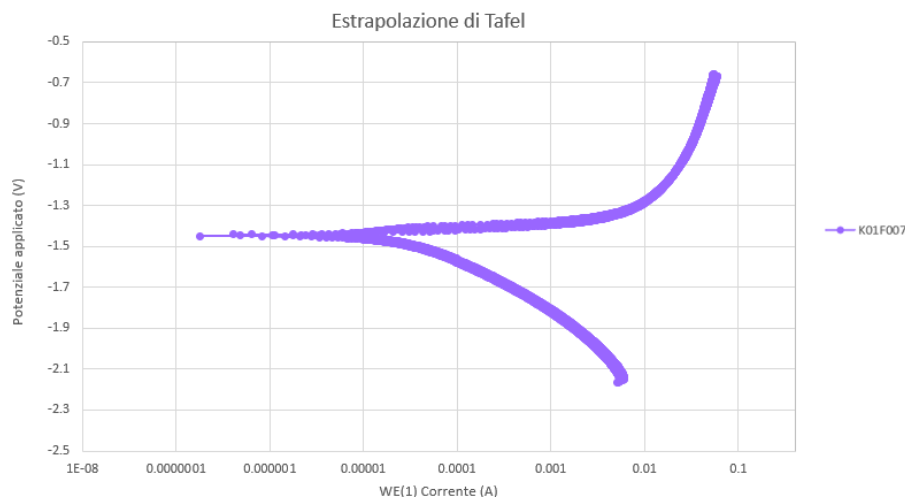


Figura 4.21: Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni K01F007

Si può notare come gli andamenti dei due campioni risultino sovrapponibili sia dal punto di vista del potenziale applicato, sia dei valori di corrente raggiunti.

Nella Tabella 4.7 vengono riportati gli stessi parametri della Tabella 4.6.

Campioni	$J_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	CR (mm/anno)	$E_{corr}$ (V)	Resistenza di polarizzazione ( $\Omega$ )
<b>K01F007 1</b>	0.014	0.312	-1.438	631.560
<b>K01F007 2</b>	0.031	0.715	-1.426	1672.300

Tabella 4.7: Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni K01F007

I risultati ottenuti nella Tabella 4.7 evidenziano come in particolare la resistenza di polarizzazione del secondo campione sia nettamente superiore rispetto al primo. In generale, la ripetibilità, a meno dell'ultimo parametro appena esposto, è ritenuta discreta.

Nella Figura 4.22 vengono mostrati i replicati dei campioni K01F014 sottoposti ai test di corrosione.

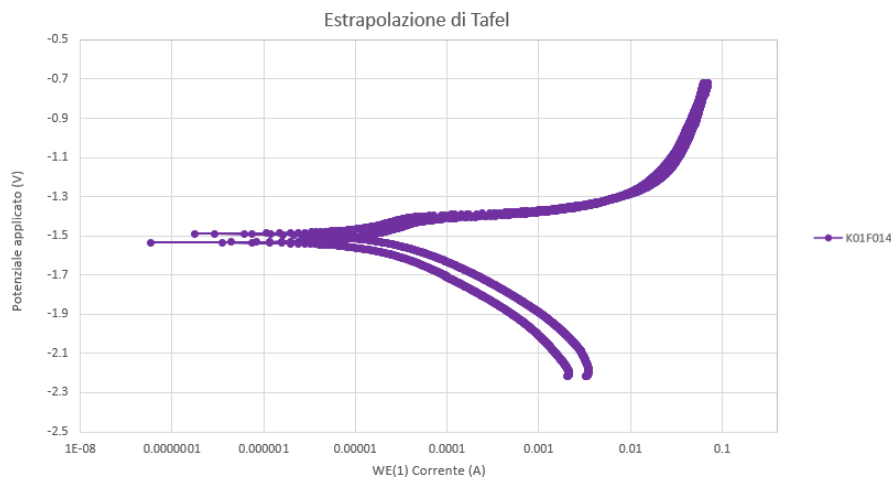


Figura 4.22: Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni K01F014

Si può notare come gli andamenti dei due campioni non risultino del tutto sovrapponibili dal punto di vista del potenziale applicato, mentre vengono raggiunti dei valori di corrente abbastanza simili tra loro.

Nella Tabella 4.8 vengono riportati gli stessi parametri della Tabella 4.6.

Campioni	$J_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	CR (mm/anno)	$E_{corr}$ (V)	Resistenza di polarizzazione ( $\Omega$ )
K01F014 1	0.028	0.641	-1.465	2274.900
K01F014 2	0.021	0.488	-1.520	2600.300

Tabella 4.8: Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni K01F014

I risultati ottenuti nella Tabella 4.8 evidenziano come si siano rilevati dei valori migliori dei parametri per il secondo campione, a meno del potenziale di corrosione che comunque risulta abbastanza simile tra i replicati. Ad ogni modo, la ripetibilità dei campioni è considerata abbastanza buona.

## Confronto tra campioni non trattati e trattati con MAO

Nella Figura 4.23 vengono mostrati gli andamenti dei campioni AZ31, AZ31 decapato e dei campioni K01, K01F007 e K01F014 sottoposti ai test di corrosione.

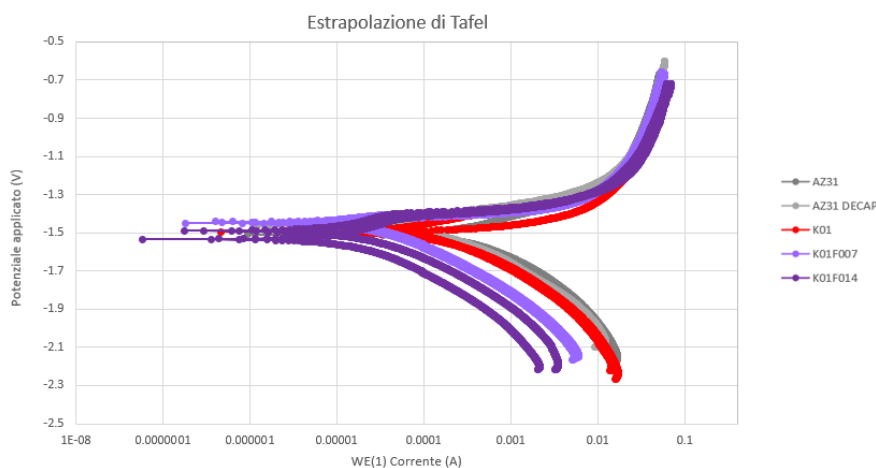


Figura 4.23: Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni AZ31, AZ31 decapato e dei campioni K01, K01F007 e K01F014

Si può notare come i campioni K01F007 e K01F014 abbiano permesso di raggiungere dei valori di corrente più bassi rispetto tutte le altre famiglie di campioni. Nella Tabella 4.9 vengono riportati i parametri analogamente alla Tabella 4.6 dei valori medi dei campioni di interesse.

Campioni	$J_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	CR (mm/anno)	$E_{corr}$ (V)	Resistenza di polarizzazione ( $\Omega$ )
<b>AZ31</b>	0.330	7.430	-1.490	123.400
<b>AZ31 DECAP</b>	0.140	3.140	-1.430	239.070
<b>K01</b>	0.136±0.024	3.090±0.560	-1.473±0.026	166.226±86.090
<b>K01F007</b>	0.022±0.012	0.514±0.285	-1.432±0.009	1151.930±735.910
<b>K01F014</b>	0.025±0.005	0.560±0.110	-1.490±0.040	2437.600±230.090

Tabella 4.9: Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni non trattati e trattati con MAO

Dai risultati ottenuti in Tabella 4.9 si può notare come i campioni realizzati con la soluzione K01F014 abbiano condotto a degli ottimi risultati rispetto la densità di corrosione

( $J_{corr}$ ), il *corrosion rate* (CR) e in particolare la resistenza di polarizzazione. Per quanto riguarda il potenziale di corrosione si è ottenuto il risultato più valido con i campioni K01F007 e AZ31 decapato.

L'aggiunta del fluoruro di potassio combinata alla tecnica MAO ha permesso la generazione di un rivestimento che sembra quindi aver portato benefici alle proprietà di corrosione del materiale di partenza, sia per i campioni K01F007 che per i K01F014. I campioni K01 hanno mostrato una densità di corrente di corrosione e un CR inferiori rispetto al campione AZ31, ma in linea con il campione AZ31 decapato. Allo stesso modo il potenziale di corrosione e la resistenza di polarizzazione risultano migliori rispetto il campione AZ31, ma peggiori rispetto il campione AZ31 decapato.

## 5 | Discussioni

La composizione della soluzione elettrolitica risulta essere uno dei parametri più influenti per la generazione di rivestimenti resistivi nella tecnica di *Micro Arc Oxidation*.

In letteratura si possono trovare soluzioni elettrolitiche con le più svariate combinazioni di elettroliti, così come numero e quantità di questi ultimi. In questo elaborato si è scelto di analizzare e selezionare gli elettroliti più adatti in modo da generare soluzioni semplici, ma efficaci in termini di non tossicità e sicurezza di impiego.

Nella scelta dei componenti facenti parte della soluzione si è deciso di focalizzarsi sugli idrossidi in quanto prevengono una dissoluzione eccessiva del metallo in corrispondenza dell'anodo [13]. In particolare, si è posta l'attenzione sulle due tipologie di idrossido (potassio e sodio) più impiegate nella tecnica MAO al fine di selezionare quella che avrebbe garantito un miglior contributo nella generazione di un rivestimento resistivo, spesso, compatto, senza la presenza di delaminazioni locali e/o cricche e con la presenza di pori con diametro contenuto.

In letteratura non è presente un chiaro confronto tra i due idrossidi e soprattutto non ci sono studi che permettano di stabilire quale risulti ottimale per la generazione di un rivestimento il più possibile resistivo.

Innanzitutto, a conferma di quanto sperimentato da Zhu et al. [71], si è notato come l'introduzione di idrossido di sodio abbia condotto ad un aumento della conducibilità rispetto alla soluzione di solo silicato. Le soluzioni contenenti idrossido di potassio però a parità di molarità con quelle con idrossido di sodio risultano più conducibili confermando quindi ciò che è stato trovato in letteratura [84]. Questo aspetto è considerato positivo in quanto se la soluzione risulta più conducibile, ci si aspetta che necessiterà di una minore erogazione di corrente nel trattamento in corrente continua, il che porterebbe dei benefici sotto un punto di vista energetico. In questo elaborato però, nonostante le soluzioni con idrossido di potassio fossero più conducibili, sono stati erogati dei valori di corrente in linea a quelli delle soluzioni costituite da idrossido di sodio.

Dai risultati esposti nel precedente capitolo si può notare come le soluzioni contenenti idrossido di potassio consentano l'ottenimento di un rivestimento più uniforme e aderente al substrato rispetto a quelle contenenti idrossido di sodio osservando l'aspetto macrosco-

pico così come la misura dello spessore. Per quest'ultimo punto, risulta infatti importante ottenere un rivestimento spesso, uniforme e senza deviazioni standard troppo elevate. Dalle misure effettuate si sono ottenuti dei valori medi di spessore superiori per i campioni trattati con le soluzioni contenenti idrossido di potassio.

La morfologia superficiale dei campioni K01 poi risulta caratterizzata da pori ben definiti, come quanto trovato da Joni et al. [68], con diametro contenuto, ma anche dalla presenza di qualche cricca superficiale. Ad ogni modo la morfologia superficiale dell'idrossido di sodio è caratterizzata dalla più alta percentuale di porosità, aspetto negativo per l'ottenimento di un rivestimento compatto.

Da ciò che è stato sperimentato in questo elaborato e da quanto appena riportato si è preferito selezionare l'idrossido di potassio. Un ulteriore elemento che ha permesso di direzionare la scelta verso questo elettrolita risiede nel fatto che molto spesso le prove effettuate con l'idrossido di sodio sono risultate difficoltose e hanno generato molti problemi di contatto con l'afferraggio in titanio.

In questo lavoro di tesi un altro accento è stato invece dato alla selezione della concentrazione ottimale di idrossido relativo ad un determinato *range* (0.05-0.1-1 M) in modo da garantire i criteri prima esposti riguardo la generazione di rivestimenti.

Innanzitutto, si è evidenziato come all'incremento della concentrazione di idrossido si sia ottenuta una soluzione più conduttiva. Prendendo in considerazione l'erogazione di corrente in funzione della conducibilità della soluzione, si può notare come per le soluzioni più concentrate ci sia stata una minore necessità di erogare corrente. Nonostante ciò però, nelle prove in corrente pulsata si sono raggiunte delle scariche di corrente molto più evidenti rispetto alle soluzioni più diluite.

Le soluzioni con idrossido di sodio e potassio con molarità 0.05 M non hanno condotto ai risultati attesi sia per quanto riguarda le prove in corrente continua, sia quelle in corrente pulsata per cui non sono state prese in considerazione per le successive caratterizzazioni. Il motivo di quanto ottenuto potrebbe risiedere nel fatto che non si è impostato il corretto potenziale di regime nel trattamento in corrente continua; probabilmente se ne sarebbe dovuto impostare uno più alto del *range* di lavoro del generatore utilizzato. Allo stesso modo, sarebbe potuto essere necessario fornire un'erogazione di corrente troppo elevata che per il set-up disponibile in laboratorio non è stato possibile riprodurre. Tutto ciò potrebbe quindi essere imputato ai limiti della strumentazione impiegata.

Ad ogni modo, dai risultati riportati nel capitolo precedente si può notare come, aumentando la concentrazione degli idrossidi, i potenziali di *breakdown* e di *steady state* raggiunti nelle prove in corrente continua si riducano in accordo con il lavoro di Ko et al. [65] e si ottengano delle scariche di corrente consistenti nell'ultima parte della prova in corrente



pulsata. Queste sarebbero da attribuire al contatto leggermente instabile dello specifico set-up piuttosto che agli specifici parametri elettrici o alla soluzione.

Per quanto riguarda le soluzioni più diluite invece le scariche di corrente iniziali ottenute nelle prove in corrente pulsata sono giustificate in quanto il primo tratto di curva delle tensioni è il più pendente e non vi è ancora abbastanza resistenza sul campione. Nella fase finale invece la corrente che diminuisce progressivamente è giustificata dal fatto che il potenziale viene mantenuto costante e si è generato un rivestimento resistivo sul campione.

Nelle prove in corrente continua e in corrente pulsata un parametro importante da controllare è la temperatura della soluzione in quanto probabilmente a causa di questo parametro nei risultati si è riscontrata una certa variabilità tra replicati.

Riguardo gli spessori dei rivestimenti, questi risultano molto ridotti nelle soluzioni più concentrate (K1 e Na1) rispetto alle soluzioni più diluite (K01 e Na01) così come la percentuale di porosità e il diametro medio dei pori. L'ultimo parametro ottenuto è risultato in accordo con quanto sperimentato da Fattah-Allhoseini et al. [86], ma in disaccordo con quanto trovato da Ko et al. [65].

Infine, la morfologia superficiale dei campioni ottenuti con le soluzioni più concentrate risulta caratterizzata da grani anziché da porosità. Questo è un aspetto negativo per la rugosità superficiale del *coating*.

A valle di quanto appena esposto, si è quindi deciso di selezionare le soluzioni costituite dalla più bassa concentrazione di idrossido.

Un ultimo componente su cui ci si è voluto focalizzare riguarda il fluoruro di potassio. Si è infatti voluto valutare se l'aggiunta di questo additivo potesse condurre a risultati migliori rispetto la qualità del rivestimento generato.

E' stato scelto il fluoruro di potassio, in aggiunta a quanto riportato nel Paragrafo 3.2.2, poiché la soluzione ottimale tra quelle realizzate prima dell'aggiunta del fluoruro è risultata essere la K01. Si è quindi voluto rimanere coerenti e proseguire con il componente che contenesse il catione potassio.

Nelle soluzioni in cui è stato aggiunto il fluoruro di potassio in un *range* molto definito (0.07-0.14 M) si può notare come queste abbiano condotto ad un aumento della conducibilità rispetto la soluzione K01, concordando con quanto riportato nello studio di Liang et al. [91].

Durante le prove in corrente pulsata, per i campioni ottenuti con la soluzione più concentrata si sono ottenute delle scariche di corrente consistenti nell'ultimo tratto della prova, che ha causato l'accumulo di materiale a livello dell'afferraggio su uno dei replicati. Questo risultato è sempre da attribuire al set-up non ottimale impiegato in laboratorio.

La morfologia superficiale è caratterizzata da pori ben definiti e da una percentuale di porosità consistente per le soluzioni contenenti fluoruro di potassio, il che risulta negativo in quanto potrebbe influenzare la diminuzione della resistenza a corrosione del rivestimento. Con la soluzione più concentrata si sono ottenuti i campioni con i rivestimenti più spessi, con deviazioni standard contenute, aspetti positivi al fine di generare un rivestimento protettivo, e con pori del maggior diametro rispetto tutte le altre soluzioni fino ad ora analizzate.

Nonostante la maggior percentuale di porosità e il maggior diametro medio dei pori, nei test di corrosione mediante polarizzazione potenziodinamica si sono ottenuti dei risultati che hanno mostrato un incremento della resistenza di corrosione all'aumentare della concentrazione di fluoruro di potassio; questo può essere attribuito al consistente spessore del rivestimento generatosi così come riportato da Ryu et al. [92]. Inoltre, si è ottenuta anche una diminuzione della densità di corrente di corrosione e del *corrosion rate*, tutti aspetti positivi per la generazione di un *coating* maggiormente resistivo. Questi risultati sono in accordo con lo studio di Wang et al. [37].

Si può quindi evidenziare come l'aggiunta del fluoruro di potassio nella massima concentrazione utilizzata (0.14 M) abbia consentito un aumento dello spessore del rivestimento, della percentuale di porosità, del diametro medio dei pori e della resistenza a corrosione a conferma di quanto trovato in letteratura [37].

A valle di tutto ciò che è stato esposto e sperimentato, si è evidenziato come la soluzione K01F014 abbia condotto ai migliori risultati riguardo la maggior parte delle prove e caratterizzazioni effettuate. In particolare, nei test di corrosione si è evidenziato un netto miglioramento delle proprietà dei *coating* ottenuti tramite MAO con la detta soluzione. Questo è stato un punto decisivo nella scelta della soluzione ritenuta ottimale.

## 6 | Conclusioni

In ambito clinico sta crescendo sempre più l'esigenza di utilizzo di impianti metallici biodegradabili che possano supportare il tessuto nei primi tempi di trattamento, per poi diminuire progressivamente il loro supporto durante la fase di rigenerazione o riparazione del tessuto, consentendone una corretta guarigione.

Al magnesio e alle sue leghe è rivolta una notevole attenzione in quanto risultano possedere un'elevata biodegradabilità e biocompatibilità. Nonostante ciò, uno dei principali limiti di questo materiale riguarda la difficoltà del controllo della sua velocità di corrosione in ambiente fisiologico. Questa infatti risulta notevole e causa un incremento del pH locale e la generazione di un elevato volume di idrogeno gassoso nei pressi dell'impianto che potrebbe portare alla necrosi dei tessuti.

Lo scopo di questa tesi è quello di esplorare la possibilità di sfruttare trattamenti elettrochimici di modifica superficiale per conferire alle leghe di magnesio, in particolare alla AZ31, migliore durabilità e resistenza a corrosione dal punto di vista fisiologico. Si vuole quindi ottenere la generazione di un *coating* resistivo, spesso, compatto e uniforme in modo da proteggere e isolare il substrato rallentandone la prima fase di corrosione. Si vogliono inoltre evitare delaminazioni locali, la presenza di cricche e un diametro dei pori e percentuale di porosità consistenti in quanto causano una diminuzione della resistenza a corrosione del rivestimento realizzato.

La tecnica impiegata è la *Micro Arc Oxidation* caratterizzata da specifiche condizioni di processo, da parametri elettrici e dalla composizione degli elettroliti facenti parte della soluzione. Proprio su quest'ultima si è posto l'accento e in particolare sull'effetto dei principali componenti sulla qualità del rivestimento.

Nella scelta dei componenti sono state selezionate le due tipologie di idrossidi più impiegate nella tecnica MAO, ovvero potassio e sodio, al fine di selezionare quello che avrebbe dato un contributo maggiore nella formazione di un rivestimento che rispettasse i criteri prima esposti. Tra i due, si è potuto constatare come le soluzioni contenenti idrossido di potassio abbiano permesso la formazione di un *coating* più spesso, più uniforme e maggiormente aderente al substrato rispetto alle soluzioni con idrossido di sodio. La morfologia

superficiale ha mostrato una percentuale di porosità e un diametro dei pori contenuti, anche se nei campioni K01 si sono evidenziate delle cricche superficiali. Nonostante ciò, a fronte di tutti gli altri vantaggi esposti la scelta della tipologia di idrossido è ricaduta sul potassio.

Successivamente si è posta attenzione sulla concentrazione ottimale di idrossido da impiegare in un *range* ben definito (0.05-0.1-1 M). Le soluzioni con idrossido con molarità 0.05 M sono state scartate dopo le prove in corrente pulsata. Dai risultati ottenuti si è evidenziato come tutte le prove e le caratterizzazioni abbiano condotto alla scelta delle soluzioni più diluite nella generazione di un rivestimento di migliore qualità rispetto i criteri precedentemente esposti, in particolare rispetto l'uniformità e la compattezza dello spessore.

Infine, si è deciso di valutare l'influenza del fluoruro inserito nella soluzione elettrolitica. Si è deciso di scartare il fluoruro di sodio e di porre interesse nel fluoruro di potassio in un determinato *range* (0.07-0.14 M). Dai risultati ottenuti si è evidenziato come l'aggiunta e l'incremento della concentrazione di questo additivo abbiano consentito un aumento dello spessore del rivestimento, della percentuale di porosità, del diametro medio dei pori e della resistenza a corrosione.

Si è quindi deciso di selezionare la soluzione K01F014 come ottimale.

Come possibile sviluppo futuro di questo lavoro di tesi si potrebbe effettuare un accoppiamento tra la tecnica MAO e un trattamento idrotermico facente altrettanto parte delle tecniche di rivestimento per conversione. In letteratura viene infatti riportato come il trattamento idrotermico in seguito alla MAO favorisca la riduzione della profondità e grandezza dei pori, il che porterebbe ad un miglioramento della resistenza di corrosione del *coating*, in particolare della resistenza di corrosione di *pitting* [28].

## Bibliografia

- [1] Lenntech. Proprietà chimiche del magnesio - Effetti sulla salute del magnesio - Effetti ambientali del magnesio. URL <https://www.lenntech.it/periodica/elementi/mg.htm>.
- [2] Wikipedia. Magnesio, . URL <https://it.wikipedia.org/wiki/Magnesio>.
- [3] Kojima Y. et al. Platform science and technology for advanced magnesium alloys. *Materials Science Forum - MATER SCI FORUM*, 350-351:3–18, 08 2000. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.350-351.3.
- [4] Friedrich H. et al. Research for a “new age of magnesium” in the automotive industry. *Materials Processing Technology*, 117:276–281, 11 2001. doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00780-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00780-4).
- [5] Gray J.E. et al. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys And Compounds*, 336:88–113, 04 2002. doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01899-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01899-0).
- [6] Bisztyga-Szklarz M. et al. Properties of Microplasma Coating on AZ91 Magnesium Alloy Prepared from Electrolyte with and without the Borax Addition. *Materials*, 15, 02 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/ma15041354>.
- [7] Ballam L. et al. Improving the Corrosion Resistance of Wrought ZM21 Magnesium Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation and Powder Coating. *Materials*, 14, 04 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/ma14092268>.
- [8] Song G. et al. A Possible Biodegradable Magnesium Implant Material. *Advanced Engineering Materials*, 4, 2007. doi: 10.1002/adem.200600252.
- [9] Witte F. et al. Evaluation of the skin sensitizing potential of biodegradable magnesium alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, 86A:1041–1047, 09 2008. doi: <http://dx.doi.org/10.1002/jbm.a.31713>.

- [10] Acquesta A. et al. Valutazione della degradazione della lega di magnesio AZ31 rivestita con polidopamina per impianti bio-riassorbibili. *Rivestimenti e Tribologia*, 2019.
- [11] Hornberger H. et al. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia*, 8:2442–2455, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.012>.
- [12] Gu Y. et al. Long-term corrosion inhibition mechanism of microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications. *Materials and Design*, 46:66–75, 04 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.056>.
- [13] Narayanan T.S.N. et al. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. *Progress in Materials Science*, 60:1–71, 03 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.08.002>.
- [14] Vitale J. et al. Magnesium deficiency and cardiovascular disease. *The Lancet*, 340, 1992.
- [15] Staiger M.P. et al. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review. *Biomaterials*, 27:1728–1734, 03 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>.
- [16] RedazioneMU. Il Magnesio e le sue leghe, 2013. URL <https://www.meccanicaneews.com/2013/06/27/il-magnesio-e-le-sue-leghe/>.
- [17] Moretti L. CARATTERIZZAZIONE DI PROFILI ESTRUSI IN LEGA DI MAGNESIO ZM21 CARICATA CON CARBURO DI SILICIO. Master's thesis, ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITA' DI BOLOGNA, 2012.
- [18] Zhang L. et al. Advances in microarc oxidation coated AZ31 Mg alloys for biomedical applications. *Corrosion Science*, 91:7–28, 02 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.001>.
- [19] Gu X.N. et al. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Mater. Sci. China*, 4:111–115, 05 2010. doi: 10.1007/s11706-010-0024-1.
- [20] Demir A.G. et al. Biodegradable magnesium coronary stents: material, design and fabrication. *International Journal of Computer Integrated Manufacturing*, 27: 936–945, 09 2013. doi: <https://doi.org/10.1080/0951192X.2013.834475>.

- [21] Wen Z. et al. Corrosion behaviors of Mg and its alloys with different Al contents in a modified simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 488:392–399, 08 2009. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.147>.
- [22] Pezzato L. *PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION COATINGS ON GHT ALLOYS*. PhD thesis, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA, SCUOLA DI DOTTORATO IN INGEGNERIA INDUSTRIALE INGEGNERIA CHIMICA, MECCANICA E DEI MATERIALI, 2014-2015.
- [23] Blawert C. et al. Anodizing Treatments for Magnesium Alloys and Their Effect on Corrosion Resistance in Various Environments. *Advanced Engineering Materials*, 8: 511–533, 06 2006. doi: [10.1002/adem.200500257](https://doi.org/10.1002/adem.200500257).
- [24] Guo H.F. et al. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. *Applied Surface Science*, 252:7911–7916, 11 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.067>.
- [25] Hussein R.O. et al. Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO). *INTECH*, 02 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/57171>.
- [26] Yerokhin A.L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122:73–93, 12 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7).
- [27] Hussein R.O. et al. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasmaelectrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. *Surface Coatings Technology*, 206:1990–1997, 09 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.060>.
- [28] Chang L. et al. Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment. *Corrosion Science*, 72:118–124, 03 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.017>.
- [29] Verdier S. et al. Formation, structure and composition of anodic films on AM60 magnesium alloy obtained by DC plasma anodising. *Corrosion Science*, 47:1429–1444, 07 2004. doi: [10.1016/j.corsci.2004.07.038](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.038).
- [30] Shi L. et al. Effect of additives on structure and corrosion resistance of ceramic coatings on Mg–Li alloy by micro-arc oxidation. *Current Applied Physics*, 10:719–723, 05 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.10.011>.

- [31] Darband G.B. et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5:74–132, 03 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>.
- [32] Zhao L. et al. Growth characteristics and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure magnesium for biomedical applications. *Corrosion Science*, 52: 2228–2234, 03 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.008>.
- [33] Polo C.I. Mortara F. Ottimizzazione di trattamenti per migliorare la resistenza alla corrosione della lega di magnesio AZ31 per applicazioni biomedicali. Master's thesis, Politecnico di Milano, CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA BIOMEDICA, 2019-2020.
- [34] H. Dong. Surface Engineering of Light alloys. Publishing Limited, 05 2010. ISBN 9781845699451.
- [35] Arrabal R. et al. AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles. *Applied Surface Science*, 254:6937–6942, 04 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.100>.
- [36] Narayanan T.S.N et al. Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications. Publishing Series in Biomaterials, 01 2015. ISBN 9781782420774.
- [37] Wang L. et al. Effect of potassium fluoride on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation films formed on AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 480:469–474, 07 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.01.102>.
- [38] Matykina E. et al. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Electrochimica Acta*, 54:6767–6778, 11 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.06.088>.
- [39] Duan H. et al. Electrochemical corrosion behavior of composite coatings of sealed MAO film on magnesium alloy AZ91D. *Electrochimica Acta*, 51:2898–2908, 03 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.08.026>.
- [40] Shang W. et al. Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 474:541–545, 04 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.135>.



- [41] Pacelli E. Savino F. Trattamenti di modifica superficiale per rallentare la dissoluzione della lega di magnesio AZ31 in applicazioni cardiovascolari. Master's thesis, Politecnico di Milano, CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA BIOMEDICA, 2016-2017.
- [42] Cao F.H. et al. Plasma electrolytic oxidation of AZ91D magnesium alloy with different additives and its corrosion behavior. *Materials and Corrosion*, 58:696–703, 10 2007. doi: <https://doi.org/10.1002/maco.200704050>.
- [43] Han I. et al. Changes in anodized titanium surface morphology by virtue of different unipolar DC pulse waveform. *Surface and Coatings Technology*, 201:5533–5536, 02 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.07.102>.
- [44] Durdu S. et al. Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 509:8601–8606, 08 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.059>.
- [45] Lv G.H. et al. Effects of current frequency on the structural characteristics and corrosion property of ceramic coatings formed on magnesium alloy by PEO technology. *Journal of Materials Processing Technology*, 208:9–13, 11 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.125>.
- [46] Mu W. et al. Characterization and properties of the MgF<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 202:4278–4284, 05 2008. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.022>.
- [47] Su P. et al. Effects of cathode current density on structure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on ZK60 Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 475:773–777, 05 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.08.030>.
- [48] Wang H.M. et al. Corrosion resistance and microstructure characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ31 magnesium alloy. *Surface Engineering*, 26:385–391, 07 2010. doi: <https://doi.org/10.1179/026708410X12506873242822>.
- [49] Durdu S. et al. Characterization of AZ31 Mg Alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Vacuum*, 88:130–133, 02 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.01.009>.
- [50] Da Forno A. et al. Effect of the electrolytic solution composition on the performance of micro-arc anodic oxidation films formed on AM60B magnesium alloy. *Surface*

- and Coatings Technology*, 205:1783–1788, 05 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.043>.
- [51] Sundararajan G. et al. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology*, 167:269–277, 04 2003. doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00918-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00918-0).
- [52] Zhang J. et al. Electrochemical behavior of biocompatible AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Mater Sci*, 47:5197–5204, 03 2012. doi: [10.1007/s10853-012-6403-5](https://doi.org/10.1007/s10853-012-6403-5).
- [53] Liu Y.P. et al. Adsorption orientation of sodium of polyaspartic acid effect on anodic films formed on magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 257:7579–7585, 06 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.130>.
- [54] Chang L. et al. Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. *Transactions of Nonferrous Materials Society of China*, 21:307–316, 02 2011. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60714-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60714-0).
- [55] Gu Y.H. et al. Residual stress in pulsed dc microarc oxidation treated AZ31 alloy. *Surface Engineering*, 28:498–502, 11 2013. doi: <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000002>.
- [56] Arunnellaiappan T. et al. Influence of frequency and duty cycle on microstructure of plasma electrolytic oxidized AA7075 and the correlation to its corrosion behavior. *Surface and Coatings Technology*, 280:136–147, 10 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.043>.
- [57] Gu Y. et al. Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid. *Applied Surface Science*, 258:6116–6126, 06 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.016>.
- [58] Hwang I.J. et al. Correlation between current frequency and electrochemical properties of Mg alloy coated by micro arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 206:3360–3365, 03 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.041>.
- [59] Zhang P. et al. Relationship between porosity, pore parameters and properties of microarc oxidation film on AZ91D magnesium alloy. *Results in Physics*, 12: 2044–2054, 03 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.095>.
- [60] Srinivasan P.B. et al. Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphatebased plasma electrolytic oxidation

- coated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 256:3928–3935, 04 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.052>.
- [61] Tang Y. et al. The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205:1789–1792, 12 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.05.016>.
- [62] Chen H. et al. Effect of the Pulse Duty Cycle on Characteristics of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on AZ31 Magnesium Alloy. *Chinese Physics Letters*, 26, 2009. doi: [10.1088/0256-307X/26/9/096802](https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/9/096802).
- [63] Barchiche C.E. et al. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods. *Electrochimica Acta*, 53:417–425, 01 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.030>.
- [64] Ghasemi A. et al. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204: 1469–1478, 01 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.069>.
- [65] Ko Y.G. et al. Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 205:2525–2531, 12 2010. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.055>.
- [66] Hwang D.Y. et al. Corrosion resistance of oxide layers formed on AZ91 Mg alloy in KMnO<sub>4</sub> electrolyte by plasma electrolytic oxidation. *Electrochimica Acta*, 54: 5479–5485, 09 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.04.047>.
- [67] Zhang R.F. et al. Influence of sodium silicate concentration on properties of micro arc oxidation coatings formed on AZ91HP magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 206:5072–5079, 08 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.018>.
- [68] Joni M.S. et al. Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation (MAO) on AZ31B Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 661:237–244, 03 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.169>.
- [69] Qin Y. et al. Effect of NaOH concentration on microstructure and corrosion resistance of MAO coating on cast Al-Li alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31:913–924, 04 2021. doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65549-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65549-8).

- [70] Fan C. et al. Optimization of Micro-arc Oxidation Parameters for Preparing AlN Complex Ceramic Coatings on 1060 Al Substrate. *Journal of Physics: Conference Series*, 1732, 10 2020. doi: 10.1088/1742-6596/1732/1/012122.
- [71] Zhu Y. et al. Investigation of corrosion resistance and formation mechanism of calcium-containing coatings on AZ31B magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 487:581–592, 09 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.049>.
- [72] Zhang R.F. Influence of sodium borate concentration on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on magnesium alloys. *Applied Surface Science*, 258:6602–6610, 06 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.088>.
- [73] Wu D. Influence of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface. *Applied Surface Science*, 255:7115–7120, 05 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.02.087>.
- [74] Lim T.S. et al. Electrochemical corrosion properties of CeO<sub>2</sub>-containing coatings on AZ31 magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation. *Corrosion Science*, 62:104–111, 09 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.043>.
- [75] Mohedano M. et al. Cerium-based sealing of PEO coated AM50 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 269:145–154, 05 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.003>.
- [76] Mohedano M. et al. Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO<sub>2</sub> particles on AM50 magnesium alloy. *Materials Design*, 86:735–744, 12 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.132>.
- [77] Rehman Z.U. et al. Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO<sub>2</sub> nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 726:284–294, 12 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.301>.
- [78] Toorani M. et al. Microstructural, protective, inhibitory and semiconducting properties of PEO coatings containing CeO<sub>2</sub> nanoparticles formed on AZ31 Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*, 352:561–580, 10 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.053>.
- [79] Toorani M. et al. Ceria-embedded MAO process as pretreatment for corrosion protection of epoxy films applied on AZ31-magnesium alloy. *Journal of Alloys and*

- Compounds*, 785:669–683, 05 2019. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.257>.
- [80] Xiong Y. et al. Characteristics of CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>-HA composite coating on ZK60 magnesium alloy. *Journal of Materials Research*, 32:1073 – 1082, 02 2017. doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.48>.
- [81] Yagi S. et al. Formation of self-repairing anodized film on ACM522 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. *Corrosion Science*, 73:188–195, 08 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.035>.
- [82] Salami B. et al. The effect of sodium silicate concentration on microstructure and corrosion properties of MAO-coated magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2:72–77, 03 2014. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jma.2014.02.002>.
- [83] Cheng Y.L et al. Comparison of corrosion resistance of microarc oxidation coatings prepared with different electrolyte concentrations on AM60 magnesium alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46:17–23, 11 2013. doi: <https://doi.org/10.1179/174327809X409222>.
- [84] chimica. Differenza tra idrossido di sodio e idrossido di potassio. URL <https://it.sawakinome.com/articles/chemistry-science-nature/difference-between-sodium-hydroxide-and-potassium-hydroxide.html>.
- [85] Wikipedia. Idrossido di potassio, . URL [https://it.wikipedia.org/wiki/Idrossido\\_di\\_potassio](https://it.wikipedia.org/wiki/Idrossido_di_potassio).
- [86] Fatta-Allhoseini A. et al. Effect of KOH Concentration on the Microstructure and Electrochemical Properties of MAO-Coated Mg Alloy AZ31B. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24:3444–3452, 08 2015. doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1645-4>.
- [87] Wikipedia. Idrossido di sodio, . URL [https://it.wikipedia.org/wiki/Idrossido\\_di\\_sodio](https://it.wikipedia.org/wiki/Idrossido_di_sodio).
- [88] White L. et al. Enhanced mechanical properties and increased corrosion resistance of a biodegradable magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation (PEO). *Materials Science and Engineering: B*, 487:39–46, 06 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.02.005>.

- [89] Chen J. et al. Comparative study of the effects of MAO coating and Ca-P coating on the biodegradation and biocompatibility of  $Mg_{69}Zn_{27}Ca_4$  metal glass. *Materials Technology*, 37:21–27, 08 2020.
- [90] Lin X. et al. In vivo degradation and tissue compatibility of ZK60 magnesium alloy with micro-arc oxidation coating in a transcortical model. *Materials Science and Engineering: C*, 33:3881–3888, 10 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.05.023>.
- [91] Liang J. et al. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 252:345–351, 10 2005. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.007>.
- [92] Ryu H.S. et al. Effects of KF, NaOH, and KOH Electrolytes on Properties of Microarc-Oxidized Coatings on AZ91D Magnesium Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 06 2009. doi: 10.1149/1.3158552.
- [93] Chen J. et al. Influence of KF Concentration on Thickness and Energy Consumption of Micro-Arc Oxidation Coatings on LY12 Aluminum Alloy Substrate. *Advanced Materials Research*, 430-432:462–465, 06 2012. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.430-432.462.
- [94] Echeverry-Rendon M. et al. Novel coatings obtained by plasma electrolytic oxidation to improve the corrosion resistance of magnesium-based biodegradable implants. *Surface Coatings Technology*, 354:28–37, 11 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.007>.
- [95] Lv Y. et al. Effect of Electrolyte Constituent on Morphology and Composition of the Microarc Oxidation Coating on Magnesium Alloy. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 186, 2018. doi: 10.1088/1755-1315/186/2/012025.
- [96] Sun S. et al. Surface Treatment of Zn-Mn-Mg Alloys by Micro-Arc Oxidation in Silicate-Based Solutions with Different NaF Concentrations. *Materials (Basel)*, 14, 08 2021. doi: <https://doi.org/10.3390/ma14154289>.
- [97] Chen Y. et al. Improving the corrosion resistance of micro-arc oxidation coated Mg–Zn–Ca alloy. *RSC Advances*, 10:8244–8254, 02 2020. doi: <https://doi.org/10.1039/C9RA10741J>.
- [98] Zhai D. et al. Effect of NaF additive on the micro/nano-structure and properties of the microarc oxidation coating on Ti6Al4V alloy. *Modern Physics Letters B*, 33, 2019. doi: <https://doi.org/10.1142/S0217984919502658>.

- [99] Venkateswarlu K. et al. Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti. *Ceramics International*, 39:801–812, 01 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.001>.
- [100] Fazal B.R. et al. Acid Pickling/polishing of AZ31 Magnesium Alloy. *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 49:231–237, 06 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2016.49.3.231>.
- [101] Krishna L.R. et al. Aqueous Corrosion Behavior of Micro Arc Oxidation(MAO)-Coated Magnesium Alloys: A Critical Review. *The Minerals, Metals Materials Society*, 66:1045–1060, 04 2014. doi: 10.1007/s11837-014-0952-9.
- [102] Fischer. DUALSCOPE® FMP100. URL [https://www.helmut-fischer.com/fileadmin/content/1-filebase/3-products/2-pdf/2-portable/it/BROC\\_FMP100-150\\_it\\_WEB.pdf](https://www.helmut-fischer.com/fileadmin/content/1-filebase/3-products/2-pdf/2-portable/it/BROC_FMP100-150_it_WEB.pdf).
- [103] SEM. SEM: i vari tipi di elettroni, rilevazione e informazioni ottenute, 2017. URL [https://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/sem\\_vari\\_elettroni\\_rilevazione\\_informazioni\\_ottenute](https://www.microscopiaelettronicaadabanco.it/sem_vari_elettroni_rilevazione_informazioni_ottenute).
- [104] Kokubo T. et al. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27:2907–2915, 05 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [105] Atrens A. et al. Understanding the Corrosion of Mg and Mg Alloys. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pages 515–534, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13426-2>.





## Elenco delle figure

1.1	Schema rappresentativo del processo MAO: 1) Bagno elettrolitico; 2) Sorgente di potenza in corrente alternata (AC) o corrente continua (DC); 3) Catodo; 4) Anodo; 5) Agitatore [22] . . . . .	7
1.2	Andamento della tensione rispetto il tempo durante il processo di <i>Micro Arc Oxidation</i> su una lega di magnesio a cui è applicata una densità di corrente costante di 100 mA/cm <sup>2</sup> . Prima freccia=raggiungimento tensione di <i>breakdown</i> , seconda freccia=raggiungimento tensione di regime [28] . . . . .	8
1.3	Crescita dello spessore del <i>coating</i> all'aumentare del tempo di trattamento. (1) rivestimento esterno, (2) substrato, (3) rivestimento interno denso, (4) rivestimento esterno poroso di maggior spessore rispetto a (1) [34] . . . . .	10
1.4	Suddivisione degli strati del <i>coating</i> al termine del processo MAO. (E) Strato esterno, (F) Strato interno [35] . . . . .	11
1.5	Andamento della corrente rispetto il tempo durante il processo di <i>Micro Arc Oxidation</i> sulla lega AZ31 con diverse concentrazioni di KF [37] . . . . .	12
1.6	Aspetto morfologico di un campione di lega di magnesio sottoposto a MAO con diversi voltaggi finali: a) 350 V b) 420 V c) 450 V e con una densità di corrente di 100 mA/cm <sup>2</sup> [28] . . . . .	13
1.7	Rappresentazione schematica del parametro duty cycle [56] . . . . .	18
3.1	Campioni in lega di magnesio AZ31B di dimensioni 20*10 mm e spessore 0.5 mm . . . . .	31
3.2	Campioni in lega di magnesio AZ31B (a) pre e (b) post trattamento di pulitura . . . . .	32
3.3	Set-up sperimentale della MAO . . . . .	33
3.4	<i>Dualscope</i> FMP100 della Fischer [102] . . . . .	39
3.5	Sonda dello strumento <i>Dualscope</i> FMP100 della Fischer [102] . . . . .	40
3.6	SEM ZEISS modello EVO50 con microanalisi EDS Bruker Quantax 200 . . . . .	41
3.7	Set-up sperimentale impiegato durante la prova di polarizzazione potenziodinamica . . . . .	43

4.1	Andamento delle tensioni delle soluzioni Si005, K005 e Na005 in corrente continua . . . . .	46
4.2	Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni Si005, K005 e Na005 .	47
4.3	Andamento delle tensioni delle soluzioni K01 e Na01 in corrente continua .	48
4.4	Scelta dei transistori per le soluzioni K01 e Na01 . . . . .	49
4.5	Andamento delle tensioni delle soluzioni K1 e Na1 in corrente continua . .	49
4.6	Scelta dei transistori per le soluzioni K1 e Na1 . . . . .	50
4.7	Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K01 e Na01 . . . . .	51
4.8	Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K1 e Na1 . . . . .	52
4.9	Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K01 e K1 . . . . .	52
4.10	Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni Na01 e Na1 . . . . .	53
4.11	Aspetto macroscopico dei campioni (a) Si005, (b) K005 e (c) Na005 trattati in corrente pulsata . . . . .	54
4.12	Aspetto macroscopico dei campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 trattati in corrente pulsata . . . . .	55
4.13	Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 con elettroni secondari e un ingrandimento 3000x . . . . .	56
4.14	Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 con elettroni secondari e un ingrandimento 10000x . . . . .	57
4.15	Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) Na01, (c) K1 e (d) Na1 con elettroni in <i>back scattering</i> e un ingrandimento 3000x . . . .	58
4.16	Andamento delle correnti nel tempo per le soluzioni K01, K01F007 e K01F014	60
4.17	Aspetto macroscopico dei campioni (a) K01, (b) K01F007 e (c) K01F014 trattati in corrente pulsata . . . . .	61
4.18	Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) K01F007 e (c) K01F014 con elettroni secondari e un ingrandimento 1000x . . . . .	62
4.19	Morfologie superficiali osservate per i campioni (a) K01, (b) K01F007 e (c) K01F014 con elettroni in <i>back scattering</i> e un ingrandimento 3000x . . . .	62
4.20	Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni K01 . . . . .	64
4.21	Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni K01F007 . . . . .	65
4.22	Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni K01F014 . . . . .	66
4.23	Estrapolazione di Tafel riguardante i campioni AZ31, AZ31 decapato e dei campioni K01, K01F007 e K01F014 . . . . .	67

## Elenco delle tabelle

1.1	Vantaggi e svantaggi del magnesio impiegato in ambito biomedicale . . . . .	3
1.2	Composizione chimica della lega AZ31 [21] . . . . .	5
3.1	Elenco delle soluzioni elettrolitiche realizzate . . . . .	35
3.2	Parametri impostati per il trattamento in corrente pulsata . . . . .	37
4.1	Conducibilità e pH delle soluzioni . . . . .	45
4.2	Valore medio degli spessori dei campioni K01, K1, Na01 e Na1 . . . . .	55
4.3	Risultati ottenuti dall'analisi quantitativa con i campioni K01, K1, Na01 e Na1 . . . . .	59
4.4	Valor medio degli spessori dei campioni K01, K01F007 e K01F014 . . . . .	61
4.5	Risultati ottenuti dall'analisi quantitativa per i campioni K01, K01F007 e K01F014 . . . . .	63
4.6	Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni K01 . . . . .	64
4.7	Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni K01F007 . . . . .	65
4.8	Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni K01F014 . . . . .	66
4.9	Valori medi dei parametri ottenuti dall'estrapolazione di Tafel per i campioni non trattati e trattati con MAO . . . . .	67



## Ringraziamenti

Vorrei dedicare questo spazio per ringraziare tutti coloro che mi hanno accompagnato nel mio percorso universitario.

Alla Comunità Politecnica che mi ha permesso di maturare attraverso nuove esperienze e rapporti, consentendomi di crescere e migliorare la mia persona.

Ai miei professori, per l'impegno e la dedizione che hanno dimostrato nel trasmettermi le loro preziose conoscenze didattiche e di vita.

Un ringraziamento speciale vorrei dedicarlo al Professore Roberto Chiesa, mio relatore di tesi, per avermi guidato in questo percorso a me nuovo.

Inoltre vorrei ringraziare sentitamente la Dottoressa Monica Moscatelli e l'Ingegnere Matteo Pavarini per essermi stati di supporto durante tutto il lavoro da svolgere. Mi hanno aiutato e direzionato correttamente al fine di svolgere al meglio il mio progetto di tesi.

Alla mia famiglia che in tutti questi anni mi ha sempre sostenuto lasciandomi libera di scegliere il mio percorso di studi senza nessun tipo di pressione. Vorrei ringraziarvi anche per aver sopportato le mie giornate di sessione in cui lo sclero era all'ordine del giorno. Devo dire grazie a voi se sono riuscita a raggiungere questo importante traguardo ed è per questo che ve lo dedico. Vi voglio tanto bene.

Ai miei cucciolotti Simba e Tyler che con la loro costante voglia di giocare e di ricevere coccole hanno reso le mie sessioni di studio più piacevoli e meno stressanti.

Alle mie amiche che grazie ai pettegolezzi e risate davanti ad un aperitivo mi hanno permesso di affrontare il mio percorso e le mie sessioni con maggior serenità. Bastava un loro messaggio divertente per migliorare le mie giornate.

Agli amici del Pres e "di Desio" che con le serate in compagnia mi hanno permesso di svagarmi dallo studio e di divertirmi non pensando a nulla se non a loro.

Ringrazio i miei compagni di corso: le facce con cui ho condiviso centinaia di ore in facoltà, a lezione, ai seminari, al bar dell'ateneo, le attese agli appelli, le ansie pre-esame. Senza di voi arrivare alla laurea non sarebbe stata la stessa cosa: sarebbe stato tutto molto più

noioso.

Vi ringrazio con tutto il cuore e un filo di tristezza, perché questi anni, in qualche modo, appartengono, da oggi, al mio passato.

Alla mia amica Giulia che da 18 anni mi è sempre stata vicina nel bene e nel male. Ci siamo molto supportate in questo percorso universitario e quando ho avuto dubbi su qualsiasi cosa sapevo di poter contare su di lei.

Ci siamo sfogate insieme quando gli esami non andavano come avremmo voluto, mentre siamo state orgogliose l'una dell'altra quando siamo riuscite ad arrivare ai nostri obiettivi. Abbiamo sempre raggiunto i nostri traguardi di studio insieme sostenendoci a vicenda. Ti voglio bene.

Infine vorrei fare un ringraziamento speciale a Mattia, il mio fidanzato e il mio migliore amico. Sei stata la persona che più mi è stata vicina in questi 5 anni; mi hai sempre supportato nelle mie decisioni e mi hai anche fatto capire quando sbagliavo. Nelle mie giornate no, quando avevo i miei scleri tu ci sei sempre stato a tirarmi su di morale e farmi svagare un po' e per questo te ne sarò sempre grata.

Grazie per i costanti in bocca al lupo prima di ogni esame anche se erano alle 8 del mattino solo perchè sono molto scaramantica.

Grazie per avermi sopportato e aiutato pazientemente ogni volta che non riuscivo a gestire LaTeX dicendoti che saresti stato più bravo te a far funzionare il codice; sento infatti che parte dell'elaborato appartiene a te.

A parte gli scherzi ti ringrazio davvero per tutto e so che senza di te il mio percorso sarebbe stato molto più complicato.

*Grazie*