



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA**

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova
Dipartimento di Ingegneria Industriale

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA INDUSTRIALE
INDIRIZZO: INGEGNERIA METALLURGICA
CICLO XXIV

**TRATTAMENTO SUPERFICIALE DI MATERIALI
METALLICI MEDIANTE PLASMA A PRESSIONE
ATMOSFERICA: OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO E
CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI**

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Paolo Bariani

Coordinatore d'indirizzo: Prof. Maurizio Magrini

Supervisore: Prof. Maurizio Magrini

Dottoranda : Silvia Gottardello

Indice

Abstract	1
Capitolo 1. Introduzione	5
1.1 Plasma: Definizione ed introduzione alla tecnologia	5
1.1.1 Generalità	5
1.1.2 Sviluppo della tecnica	7
1.2 Plasma: Classificazione ed impiego nell' industria	8
1.2.1 Classificazione	8
1.2.1.1 Plasma DC	12
1.2.1.2 Plasma RF	14
1.2.1.3 Plasma microwave	15
1.2.2 Confronto tra le diverse tecnologie	16
1.2.3 Principali applicazioni industriali della tecnologia del plasma a pressione atmosferica	17
1.3 Corrosione nei materiali metallici	19
1.3.1 Generalità	19
1.3.2 Termodinamica del processo di corrosione	22
1.3.3 Cinetica del processo di corrosione	25

1.3.4	<i>Forme di corrosione.....</i>	31
1.3.5	<i>Corrosione negli acciai inossidabili.....</i>	32
1.3.5.1	<i>Corrosione negli acciai inossidabili austenitici.....</i>	34
1.3.6	<i>Influenza del trattamento con plasma atmosferico sulla resistenza a corrosione di AISI 304L: risultati attesi.....</i>	35
1.4	Stagno: proprietà ed impiego nel processo di brasatura.....	36
1.4.1	<i>Proprietà e principali utilizzi dello Sn metallico.....</i>	36
1.4.2	<i>Utilizzo di leghe di Sn nei processi di brasatura.....</i>	37
1.4.3	<i>Influenza del trattamento con plasma a pressione atmosferica sulla composizione degli ossidi superficiali dello Sn: risultati attesi.....</i>	39

Capitolo 2. Parte Sperimentale.....43

2.1	Trattamenti superficiali.....	43
2.1.1.	<i>Trattamenti mediante PlasmaJetRD1004 Plasmatreat[®].....</i>	43
	<i>Parametri di impiego.....</i>	45
2.1.2.	<i>Gas utilizzati.....</i>	46
2.2.	Metodi analitici elettrochimici.....	46
2.2.1	<i>Prove di polarizzazione anodica.....</i>	46
	<i>Dettaglio strumentazione e parametri strumentali impiegati.....</i>	48
2.2.2	<i>Spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS).....</i>	49
	<i>Dettaglio strumentazione e parametri strumentali impiegati.....</i>	54

2.2.3 Prove elettrochimiche in regime statico (OCV).....	54
Dettaglio strumentazione impiegata.....	54
2.2.4 Analisi per riduzione elettrochimica sequenziale (SERA).....	54
Dettaglio strumentazione e parametri impiegati.....	55
2.2.5 Reagenti impiegati per la preparazione delle soluzioni utilizzate per le prove elettrochimiche.....	55
2.3. Analisi di superficie.....	55
2.3.1 Spettrometria di massa degli ioni secondari (SIMS).....	55
Dettaglio strumentazione e parametri impiegati.....	59
2.3.2 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS).....	59
Dettaglio strumentazione e parametri impiegati.....	66
2.4 Tecniche di osservazione.....	66
2.4.1 Microscopia ottica metallografica.....	66
Dettaglio strumentazione.....	69
2.4.2 Reagenti impiegati per la preparazione delle soluzioni utilizzate per gli attacchi chimici.....	69
2.4.3 Microscopio elettronico a scansione SEM.....	69
Dettaglio strumentazione e parametri impiegati.....	76
2.5 Materiali impiegati.....	76
2.5.1 Acciaio inossidabile AISI 304L: caratteristiche del materiale e preparazione dei provini.....	76
2.5.2 Stagno: caratteristiche del materiale e preparazione dei provini.....	77

Capitolo 3. Acciaio inossidabile AISI 304L: trattamenti e caratterizzazione prodotti_____79

3.1 Preparazione campioni e trattamento al plasma.....	79
3.2 Analisi della composizione superficiale.....	79
3.2.1. <i>Analisi SIMS.....</i>	79
3.2.2. <i>Analisi XPS.....</i>	83
3.3 Prove di resistenza alla corrosione.....	86
3.3.1 <i>Misure OCV.....</i>	86
3.3.2 <i>Curve di polarizzazione anodica.....</i>	88
3.3.3 <i>EIS.....</i>	91

Capitolo 4. Stagno: trattamento e caratterizzazione prodotti_____97

4.1 Struttura degli ossidi di Stagno.....	97
4.1.1 <i>SnO.....</i>	97
4.1.2 <i>SnO₂.....</i>	98
4.2 Preparazione campioni di Sn e trattamento al plasma.....	99
4.3 Osservazione superficie sottoposta a trattamento.....	100
4.3.1 <i>Osservazione al microscopio ottico.....</i>	100
4.3.2 <i>Osservazione al microscopio elettronico.....</i>	101
4.4 Comportamento dello stagno in soluzioni tampone di borato di sodio.....	103
4.5 Prove SERA.....	106

Capitolo 5. Conclusioni	111
5.1 Trattamento di acciaio inossidabile AISI 304L.....	111
5.2 Trattamento di Sn.....	112
 Capitolo 6. Bibliografia	 115

Abstract

Il trattamento di materiali mediante la tecnologia del plasma atmosferico è impiegato in molti settori della produzione industriale. I potenziali utilizzi della tecnica sono illimitati, infatti materiali polimerici, metallici e vetri vengono efficacemente puliti e attivati. Questo tipo di processo inoltre limita l'uso di solventi alogenati finora impiegati nell'industria per gli stessi scopi.

In questo lavoro è stato trattato lo strato passivo superficiale dell'acciaio inossidabile AISI 304L mediante plasma a pressione atmosferica generato da aria. In seguito al trattamento è stata valutata l'influenza della modifica allo strato superficiale in relazione alla resistenza a corrosione. La composizione del film di ossido superficiale è stata studiata tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e spettrometria di massa di ioni secondari (SIMS). Misure di polarizzazione anodica e spettroscopia di impedenza (EIS) sono state invece impiegate per valutare l'effettiva resistenza alla corrosione del materiale in seguito al trattamento. Il processo porta alla formazione di uno strato passivo che mostra una più alta resistenza alla corrosione rispetto all'ossido nativo. Il tempo di trattamento influenza sia la composizione chimica che lo spessore dello strato.

La disossidazione di superfici metalliche è un processo necessario in vista di determinati trattamenti industriali. In quest'ottica l'uso del plasma a pressione atmosferica contenente basse percentuali di H_2 può rivelarsi utile per la rimozione di ossido superficiale da particelle di Sn impiegate per la preparazione di paste brasanti. Campioni di Sn massivo sono stati trattati mediante plasma a pressione atmosferica generato da una miscela $N_2 - H_2$.

Nell'ambito di questo studio, l'analisi per riduzione elettrochimica sequenziale (SERA) si è rivelato un metodo semplice e preciso per determinare il tipo di ossido e valutarne le quantità relative presenti sulla superficie del materiale.

Le analisi sono state condotte in soluzioni tampone di NaB_4O_7 , applicando una corrente catodica ($-20 \mu\text{A}$) tra la superficie del materiale e un contro-elettrodo inerte (Pt). Il cambiamento del potenziale catodico della superficie ossidata è registrato in funzione del tempo. Le curve risultanti consistono in una serie di plateaux di potenziale caratteristici ciascuno di un tipo di ossido e indicano i risultati raggiunti con il trattamento superficiale. Nelle condizioni operative applicate, questo processo non porta ad una disossidazione completa del materiale, tuttavia il trattamento con il plasma atmosferico va ad influenzare la quantità relativa dei diversi ossidi presenti sulla superficie dello Sn massivo.

Treatment of materials by atmospheric-pressure plasma technology is used in all sectors of industrial production. The potential uses of this technology are almost unlimited: materials such as plastic, metal, glass or textiles are efficiently and effectively cleaned, activated or coated and the process is environmentally friendly.

In this work the passive oxide film modification of an AISI 304L stainless steel by a surface treatment carried out with an atmospheric-pressure plasma jet (APPI) generated by air was analysed. In addition, the influence of the surface modification on the corrosion properties of this steel was estimated. The passive surface film of stainless steel was examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by Secondary Ions Mass Spectrometry (SIMS) depth profiling before and after the plasma treatment. Potentiodynamic anodic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were employed to investigate the effects of the surface plasma treatments on the corrosion protection properties of the plasma treated samples. The plasma treatments allowed the formation of a passive layer, that exhibits higher

corrosion resistance than the native film. Time of treatment influenced both the chemical composition and the thickness of the layer.

Among the possible applications, the reduction of metallic oxides by plasma is often needed to prepare the surface of the substrates before treatment or deoxidise materials which contains metals. The particles of Sn metallic are very thermal sensitive and the use of atmospheric plasma with gas containing H₂ for the removal of surface oxide is a promising technique to increase the soldering process efficiency.

The Sn oxidized specimens are treated with an atmospheric plasma jet generated by N₂-H₂ mixture gas.

Sequential electrochemical reduction analysis (SERA) is a simple and relatively precise technique to measure quantitatively both the type and the thickness of oxide on tin surface.

The analysis was carried out in a borate buffer solution: a constant cathodic current (-20 μ A) is applied between the surface and an inert counter electrode (Pt). The change of cathode potential of the oxidized surface during reduction is recorded as a function of time relative to a reference electrode. The potential-time curve consists of a series of potential durations, which is characteristics of each type of oxides and indicate the results achieved in the atmospheric pressure plasma treatment.

The surface treatment under these operating conditions does not lead to a complete deoxidation of the material, however the plasma process influences the relative amount of oxides present on the surface.

1. Introduzione

1.1 Plasma: definizione ed introduzione alla tecnologia ^{[1] - [3]}

1.1.1 Generalità

Si definisce “plasma” un gas ionizzato composto da ioni, elettroni e specie neutre presenti sia allo stato fondamentale che eccitato. Da un punto di vista macroscopico il plasma è elettricamente neutro (la densità elettronica è bilanciata da quella degli ioni positivi) ma contenendo portatori di cariche libere risulta essere elettricamente conduttivo.

Viene creato fornendo energia ad un gas allo scopo di riorganizzarne la struttura elettronica e produrre specie eccitate e ioni. L'energia fornita può essere termica o prodotta da corrente elettrica o radiazioni elettromagnetiche.

Generalmente nella produzione industriale di plasma atmosferico si utilizza energia elettrica, il campo elettrico trasmette energia agli elettroni del gas, e mediante collisione questa viene poi trasmessa alle specie neutre.

Queste collisioni seguono leggi probabilistiche e si possono classificare in:

- collisioni elastiche: non cambia l'energia interna delle specie neutre ma aumenta leggermente la loro energia cinetica.
- collisioni anelastiche: quando l'energia degli elettroni è abbastanza alta, la collisione modifica la struttura elettronica delle specie neutre.

La maggior parte delle specie eccitate ha vita molto breve e ritorna molto velocemente allo stato fondamentale emettendo un fotone.

Sono presenti inoltre specie “metastabili”, anch’esse sono stati eccitati ma con un tempo di vita lungo in quanto il loro rilassamento per emissione di radiazione è impedito dal momento che non sono permesse le transizioni al rispettivo stato fondamentale: in questo caso il decadimento può avvenire solo per trasferimento di energia mediante collisioni.

Il passaggio di corrente attraverso un gas è descritto dalla cosiddetta “caratteristica statica”, (Fig. 1.1) curva che riporta la tensione di scarica V in funzione della corrente i

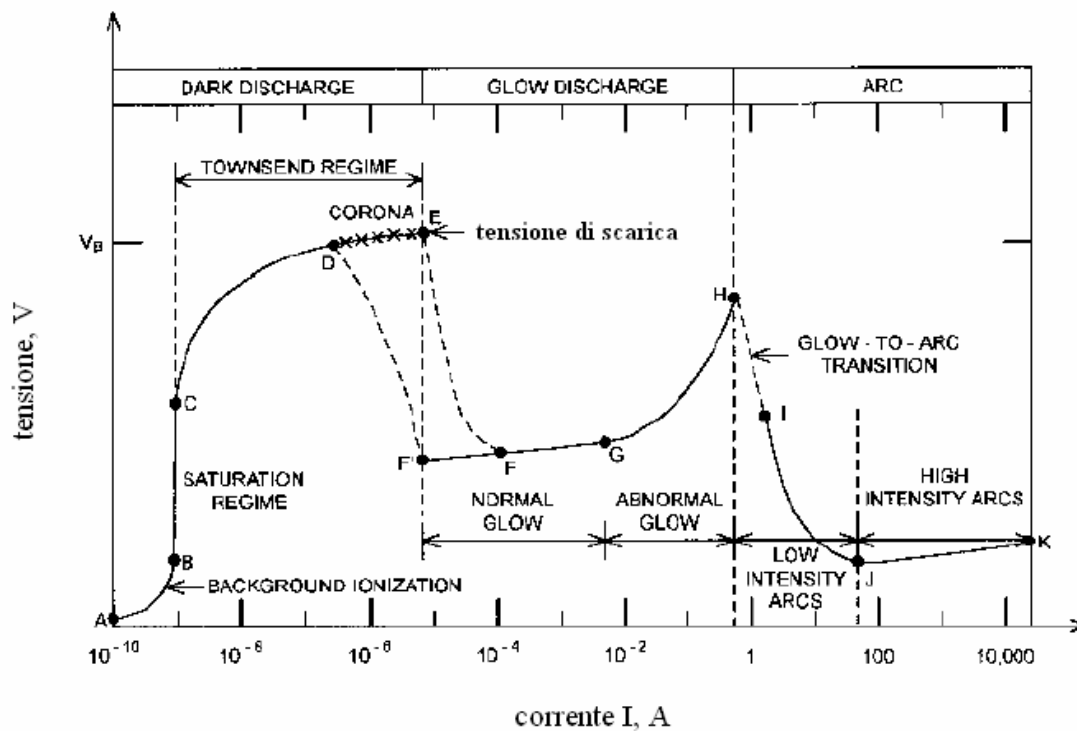


Fig. 1.1 Curva caratteristica della variazione della tensione elettrica al variare della corrente applicata.

I tre regimi principali (dark discharge, glow discharge, arco) differiscono per il grado di ionizzazione delle particelle e dunque per l’intensità della scarica generata, parametro fondamentale nella scelta del tipo di applicazione industriale da utilizzare.

1.1.2 Sviluppo della tecnica

Recentemente il trattamento di superfici con la tecnologia del plasma atmosferico sta riscuotendo un forte interesse nel campo della produzione industriale. Negli ultimi anni le applicazioni e gli utilizzi di questa tecnica sono stati numerosi, soprattutto nella produzione di materiali semiconduttori per la quale il plasma viene opportunamente utilizzato per migliorare la bagnabilità della superficie e funzionalizzarla.

Tuttavia la maggior parte dei processi basati su questa tecnologia ha richiesto per molto tempo la presenza del vuoto, lo sviluppo della tecnica ha ora permesso l'utilizzo in condizioni di pressione atmosferica rendendo il processo molto flessibile, ampliandone il campo di utilizzo e permettendone l'inserimento nelle linee di produzione già esistenti. La possibilità di lavorare in assenza di vuoto ha portato a modificare sostanzialmente le apparecchiature utilizzate rispetto al plasma a bassa pressione.

In particolare per ionizzare il gas sono richiesti potenziali più elevati. Il potenziale di ionizzazione dipende infatti dalla distanza tra gli elettrodi e dalla pressione secondo la legge di Paschen:

$$V_b = \frac{B \cdot (p \cdot d)}{\ln[A \cdot (p \cdot d)] - \ln \left[\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}} \right) \right]}$$

dove d è la distanza tra gli elettrodi, p la pressione, A e B costanti sperimentali e γ_{se} il coefficiente di emissione di elettroni secondari del catodo.

Dal diagramma in Fig. 1.2 risulta evidente come a pressione fissata (760 torr) per rimanere in un campo di potenziali ragionevoli, la distanza tra gli elettrodi deve essere piccola, tipicamente qualche millimetro. Una spiacevole problematica che si riscontra lavorando in assenza di vuoto è la scarsa uniformità del plasma che spesso comporta la disomogeneità del trattamento

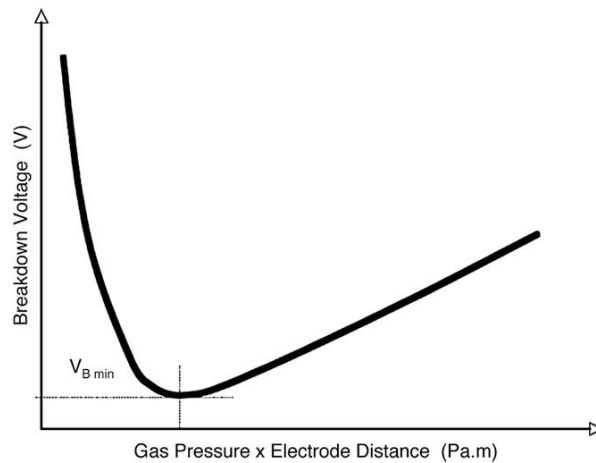


Fig. 1.2 Potenziale di ionizzazione in funzione della pressione e della distanza tra gli elettrodi p-d.

risultante. Tuttavia tale inconveniente è in via di superamento con l'evolversi della strumentazione.

1.2 Plasma: classificazione ed impiego nell' industria [4] - [8]

1.2.1 Classificazione

A seconda del tipo di sorgente energetica utilizzata, geometria, pressione di lavoro e quantità di potenza trasferita, le proprietà del plasma cambiano in termini di densità elettronica e temperatura.

In virtù della variazione di questi due parametri, si distinguono diverse categorie di sorgenti al plasma come visualizzato in Fig. 1.3.

Le differenti tipologie di plasma atmosferico si collocano tra il plasma prodotto per arco elettrico e quello prodotto per scarica a bagliore.

La definizione classica dei vari tipi di plasma prevede di distinguere tra:

- plasma in equilibrio termico locale, LTE (plasma termico)
- plasma non in equilibrio termico locale, non-LTE), più comunemente indicato come plasma freddo.

Il concetto di equilibrio termico locale è molto importante soprattutto per uno studio spettroscopico del plasma poiché la determinazione dei vari parametri (funzione di distribuzione delle particelle, temperatura) è basata sulle relazioni tra diverse temperature che differiscono a seconda del tipo di plasma.

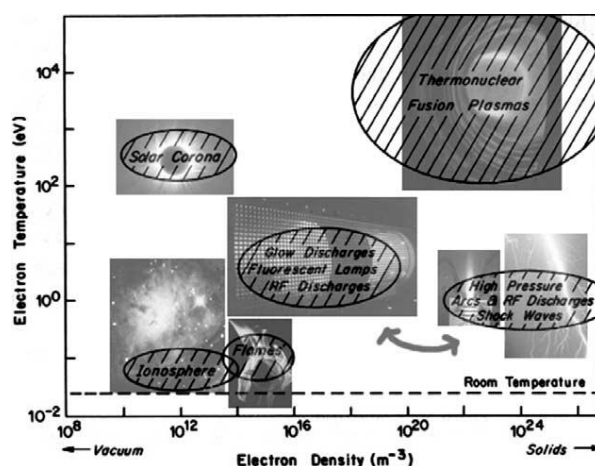


Fig. 1.3 Classificazione dei diversi tipi di plasma (temperatura degli elettroni vs densità elettronica)

Plasmi LTE

Il plasma LTE richiede che le transizioni e le reazioni chimiche siano governate da collisioni micro-reversibili e non da processi radiativi. Ciò significa che ciascun tipo di collisione deve essere bilanciata dal suo inverso (eccitazione/diseccitazione, ionizzazione/ricombinazione, bilancio cinetico). L'equilibrio termico locale richiede inoltre che il gradiente locale delle proprietà del plasma (T , densità, conduttività termica) sia abbastanza basso da lasciare che le particelle nel plasma raggiungano l'equilibrio. Per i plasma LTE la temperatura delle particelle pesanti (T_h) è vicina alla temperatura degli elettroni (T_e): $T_e \approx T_h$.

In accordo con il criterio di Griem, un plasma otticamente sottile può definirsi LTE se la densità elettronica segue:

$$n_e = 9 \cdot 10^{23} \left(\frac{E_{21}}{E_{H^+}} \right)^3 \left(\frac{kT}{E_{H^+}} \right) \quad (\text{m}^{-3})$$

dove:

- E_{21} rappresenta il dislivello energetico tra stato fondamentale e primo livello eccitato
- $E_{H^+} = 13.58 \text{ eV}$, energia di ionizzazione dell'atomo di H.
- T è la temperatura del plasma.

Il criterio mostra lo stretto legame che esiste tra la densità elettronica richiesta per un plasma LTE e l'energia del primo stato eccitato.

Si tratta di un plasma che presenta un'unica temperatura molto elevata (10000 K) ed è tipicamente utilizzato nelle tecniche di plasma spray, nello smaltimento di particolari rifiuti e nella saldatura.

Plasmi non-LTE

La deviazione dall'LTE è indotta dalla differenza di massa tra elettroni e particelle pesanti. Gli elettroni si muovono molto velocemente mentre le particelle pesanti possono essere considerate statiche: sono quindi gli elettroni a governare le collisioni e i fenomeni di transizione. Le deviazioni dall'LTE sono anche dovute ai forti gradienti nel plasma ed agli effetti di diffusione associati. E' stato dimostrato che la distribuzione LTE può essere parziale: in questo caso i plasmi si definiscono p-LTE (partial LTE). Nella descrizione mediante il modello a due temperature, a causa dell'enorme differenza di massa tra elettroni e particelle pesanti, la temperatura del plasma è fissata da T_h che è molto più bassa rispetto alla temperatura degli elettroni. ($T_e > T_h$).

Gli elettroni hanno una temperatura intorno ai 100000 K che permette loro di provocare la ionizzazione ma questi, a causa del rapido movimento, non

possono scambiare calore con le specie più pesanti (atomi, ioni) che hanno una temperatura intorno ai 300 K.

In tabella sono riassunte le principali caratteristiche dei plasmi LTE e non-LTE.

Tab. 1.1 Alcune caratteristiche dei plasmi LTE e non-LTE

Plasma LTE (plasma termici)	Plasma non-LTE (plasma freddi)
$T_e = T_h$	$T_e \gg T_h$
Alte densità elettronica 10^{21} - 10^{26} m^{-3}	Bassa densità elettronica $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$
Si hanno collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti. Queste danno luogo alle specie reattive del plasma mentre le collisioni elastiche riscaldano le particelle pesanti	Hanno luogo collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti che risultano poco riscaldate a causa dei pochi urti elastici.
Es. Plasma ad arco $T_e = T_h \approx 10000 \text{ K}$	Es. Scarica a bagliore $T_e \approx 10000 - 100000 \text{ K}$ $T_h \approx 300 - 1000 \text{ K}$

La suddivisione tra plasma LTE e non-LTE può essere riassunta nel diagramma di Fig 1.4 in cui si riporta la temperatura degli elettroni e delle specie pesanti in funzione della pressione. Infatti si ha un plasma LTE quando la T_e è uguale a quella delle specie più pesanti T_h mentre si ha un plasma non-LTE quando queste due temperature sono tra loro distanti. Il plasma a bassa pressione si trova nella zona non-LTE in quanto le temperature degli elettroni e delle specie pesanti sono molto lontane; con l'aumentare della pressione le collisioni diventano più intense e quindi tutte le particelle si riscaldano, la differenza tra T_e e T_h si riduce e ci si avvicina ad una condizione di LTE.

Nel caso particolare dell'atmospheric pressure plasma jet (APPJ) si distinguono:

- una zona centrale (core) LTE
- una zona periferica non-LTE dove la T delle particelle pesanti è molto più bassa di quella degli elettroni.

Limitatamente al caso del plasma a pressione atmosferica, è possibile classificare il plasma in relazione alle sorgenti di ionizzazione del gas. Queste

possono essere suddivise in tre categorie principali a seconda della loro modalità di eccitazione:

- plasmi generati in corrente continua (DC, direct current)
- plasmi che possono essere attivati mediante radiofrequenze (RF)
- plasmi a micro-onde.

Tra questi è abbastanza interessante lo sviluppo di microplasmi. La tendenza a miniaturizzare i sistemi a plasma è importante al fine di implementare sistemi portatili e ridurre i costi strumentali e delle operazioni.

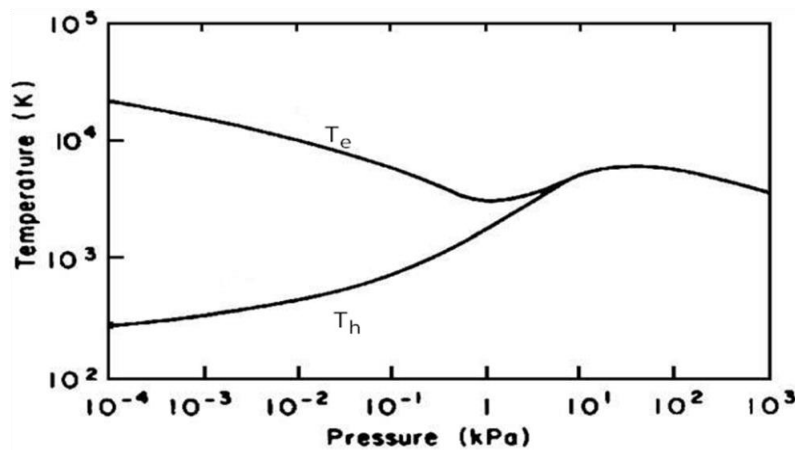


Fig. 1.4 Evoluzione della T del plasma (elettroni e particelle pesanti) con la pressione.

1.2.1.1 Plasma DC

Possono lavorare in continuo o ad impulsi. Tra le tipologie di plasma più diffuse appartenenti a questa categoria si hanno il plasma ad arco (trasferito/non-trasferito), plasma con scarica a corona e plasma con scarica a barriera dielettrica. Le torce per il plasma ad arco sono sempre costituite da tre elementi essenziali:

- catodo
- sistema di iniezione del gas
- ugello per indirizzare il plasma.

L'anodo può essere costituito dal campione stesso (arco trasferito) oppure dall'ugello (Fig. 1.5). Questa tecnologia si può definire LTE ed è prevalentemente utilizzata per il taglio e la saldatura di metalli. Sono state inoltre sviluppate anche torce DC che lavorano a bassa potenza così da poter essere impiegate per applicazioni a bassa temperatura, essendo queste non-LTE.

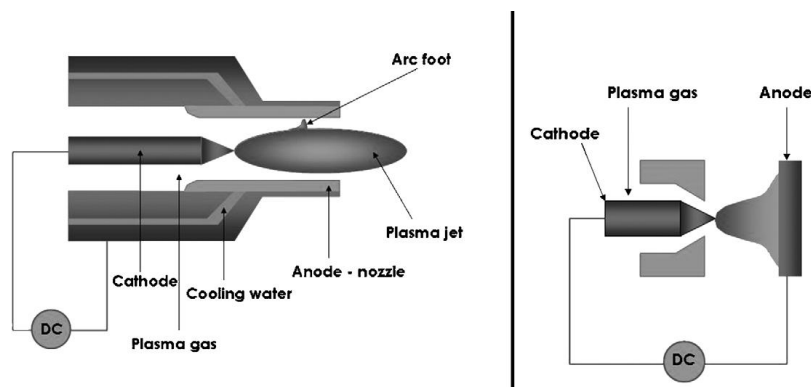


Fig. 1.5 Sistemi per la generazione di plasma ad arco elettrico, con arco non trasferito e arco trasferito

Il plasma con scarica a corona lavora a basse densità di corrente e può classificarsi come un plasma non-LTE. La strumentazione è costituita da un catodo filiforme, dal generatore di corrente e dall'anodo costituito dal componente che viene trattato. (Fig. 1.6).

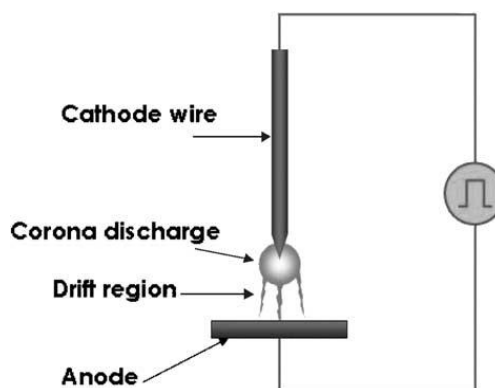


Fig. 1.6 Sistema per la generazione con scarica a corona

La zona trattata con questa tipologia di plasma risulta essere di ridotta estensione.

Il plasma con scarica elettrica a barriera (DBD) è costituito da due elettrodi metallici, piani e paralleli, che distano tra loro pochi millimetri. Il gas da cui si genera il plasma viene fatto passare tra i due elettrodi; la scarica si genera grazie ad una corrente sinusoidale o pulsata che porta alla generazione di micro-archi che hanno luogo grazie all'accumulo di elettroni sullo strato dielettrico con cui è ricoperto uno degli elettrodi. Grazie alla presenza di questo strato, i micro-archi si generano casualmente sia in termini di spazio che di tempo, e questo assicura una migliore omogeneità del trattamento rispetto al plasma con scarica a corona. Viene prevalentemente utilizzato per la pulizia delle superfici metalliche e si può classificare come plasma non-LTE.

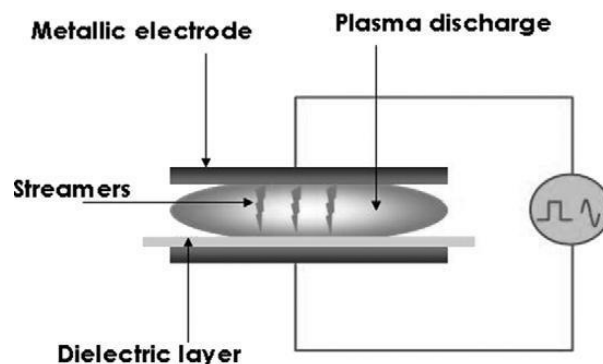


Fig.1.7 Sistema di generazione del plasma DBD.

1.2.1.2 Plasma RF

Il plasma generato con torce ad induzione è un plasma a radiofrequenze ad alta potenza. Viene generato ad una frequenza superiore a 1 MHz. Viene impiegato per analisi spettroscopiche e nello smaltimento di rifiuti, si tratta di una tipologia di plasma LTE e ad alta temperatura.

APPJ è il plasma RF a bassa potenza più diffuso. Il sistema è costituito da due elettrodi ravvicinati attraverso i quali fluisce il gas (Fig. 1.8). La ionizzazione del gas avviene applicando all'elettrodo più interno una potenza RF ad un potenziale di 100-150 V, il gas ionizzato esce poi dall'ugello alla velocità di circa 12 m/s. Le basse potenze consentono di ottenere una scarica stabile ed un trattamento più uniforme rispetto al plasma in corrente continua. E' un plasma non-LTE la cui temperatura in uscita dalla torcia è circa 150°C. Può essere utilizzato per trattare materiali facili a degradarsi alle alte temperature.

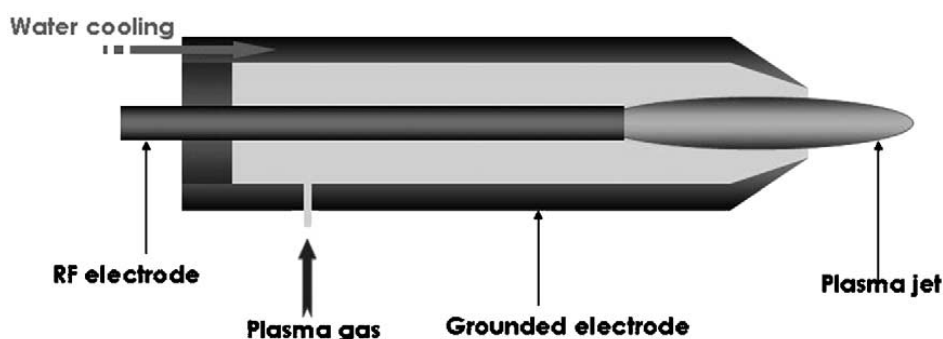


Fig. 1.8 APPJ

1.2.1.3 Plasma microwave

Tutte le sorgenti a microonde lavorano secondo lo stesso principio. Le microonde sono guidate lungo il sistema e trasmettono energia agli elettroni del plasma. A causa dell'elevata massa delle particelle pesanti, gli elettroni dopo la collisione elastica rimbalzano mentre le particelle pesanti rimangono ferme. Gli elettroni risultano così accelerati (acquisiscono energia cinetica) mentre le particelle pesanti vengono leggermente riscaldate.

Solo dopo molte collisioni elastiche (che seguono leggi probabilistiche), gli elettroni hanno sufficiente energia per produrre collisioni anelastiche e quindi ionizzanti. In questo tipo di strumentazione si individuano i seguenti componenti:

- sorgente di micro-onde
- sistema di guida delle micro-onde
- sistema di iniezione del gas da ionizzare
- sistema per inizializzare la ionizzazione.

1.2.2 Confronto tra le diverse tecnologie

I principali vantaggi che si ottengono lavorando a basse pressioni con la tecnica del plasma sono:

- bassi potenziali di ionizzazione
- temperatura degli elettroni bassa ma sufficiente a dissociare le molecole
- elevata concentrazione di ioni e radicali nel plasma
- capacità di operare in maniera stabile e uniforme anche con elevati volumi di gas

In Tab. 1.2 sono riportati i potenziali di ionizzazione e la densità di specie cariche per il plasma a bassa pressione e per le principali tipologie di plasma atmosferico.

Tab.1.2 *Potenziale di ionizzazione e densità delle specie cariche per le diverse tipologie di plasma.*

Sorgente	V (kV)	Densità (cm ⁻³)
Low pressure discharge	0.2-0.8	10 ⁸ -10 ¹³
Arch and plasma torch	10-50	10 ¹⁶ -10 ¹⁹
Corona	10-50	10 ⁹ -10 ¹³
Dielectric barrier discharge	5-25	10 ¹² -10 ¹⁵
Plasma Jet	0.05-0.2	10 ¹¹ -10 ¹²

Il plasma APPJ ha caratteristiche abbastanza simili a quello generato con sistemi a bassa pressione ed è quindi quello che meglio si presta alla sua sostituzione, in particolare in quei casi in cui la realizzazione del vuoto risulta essere problematica. Questo viene confermato dalla relazione tra temperatura del gas e temperatura degli elettroni (Fig. 1.3) per i diversi tipi di plasma. Si può osservare come solo il plasma APPJ e il plasma per scarica a corona abbiano temperature simili a quelle ottenibili a basse pressioni.

Le sorgenti di plasma atmosferico sono molto diverse in termini di struttura, potenza di alimentazione, temperatura del plasma e condizioni di lavoro; possono pertanto avere diverse applicazioni.

1.2.3 Principali applicazioni industriali della tecnologia del plasma a pressione atmosferica

Gas cleaning

Il principio del trattamento al plasma è il seguente: le molecole tossiche sono decomposte per collisione con le specie ad alta energia provenienti dal plasma.

I contaminanti presenti nel gas sono vari:

- composti organici volatili (VOCs): monossido di carbonio, clorofluorocarburi (CFCs), idrofluorocarburi (HFCs), idroclorofluorocarburi (HCFCs).
- composti inorganici: ossidi di azoto (NO_x), anidride solforosa (SO_2).

Questi composti, immessi nell'atmosfera, causano problemi ambientali come l'espandersi del buco nell'ozono, effetto serra, smog (insieme di particelle solide e ozono che prende forma dalla reazione tra NO_x e VOCs sotto radiazioni UV).

La decomposizione porta a radicali liberi che si combinano a formare specie inoffensive. L'efficienza del processo è stimata dall'analisi del gas trattato mediante FT-IR, OES e GC.

Sintesi di gas

Dal momento che il plasma è un mezzo molto reattivo, può arrivare a sintetizzare vari prodotti che in uscita dal reattore verranno poi analizzati mediante GC-MS, mentre le quantità saranno determinate da FID per idrocarburi e TCD per H₂ e O₂.

Trattamento di materiali

Sono diversi i tipi di trattamento superficiale che possono essere eseguiti mediante plasma a pressione atmosferica: pulizia, incisione, attivazione, ricoprimento.

La pulizia superficiale consiste nella rimozione di contaminanti (oli, ossidi, agenti chimici e biologici) dalla superficie del substrato. Le superfici sono state sgrassate mediante solventi alogenati per molto tempo, tuttavia a causa dei regolamenti molto restrittivi e della tossicità dei solventi verso l'ambiente, sono state sviluppate tecniche alternative. I trattamenti al plasma impiegati per questo scopo sono condotti a basse temperature al fine di poter essere applicati anche ai materiali degradabili. Il meccanismo di pulizia non è stato ancora ben identificato, tuttavia sembra dipendere dal tipo di sorgente del plasma; le specie metastabili prendono parte al processo di distruzione dei contaminanti.

L'incisione consiste nella rimozione di materiale dalla superficie trattata al fine di creare delle scanalature. La velocità di incisione dipende da parametri come natura del substrato, composizione del plasma, condizioni di lavoro.

L'attivazione consiste nel funzionalizzare la superficie del materiale trattato per attribuirgli proprietà specifiche al fine di variare la sua energia superficiale. La composizione del plasma influenza in questo caso il materiale trattato. Generalmente l'attivazione è utile per preparare la superficie prima di altri trattamenti. Il plasma atmosferico può trattare diversi materiali, anche quelli che si degradano a basse temperature. L'attivazione superficiale rimane stabile anche per molto tempo: i campioni trattati possono essere conservati per lunghi periodi.

Nel caso del ricoprimento, il deposito effettuato con il plasma influenza le proprietà della superficie del materiale (barriera chimica, resistenza alla corrosione, conducibilità elettrica) mentre le proprietà massive del materiale (soprattutto meccaniche) rimangono invariate.

Tra le varie tecniche di ricoprimento al plasma le più diffuse sono APS (air plasma spray) e PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition).

I plasmi a pressione atmosferica sono inoltre impiegati nel trattamento di materiali massivi con applicazioni molteplici e varie (trattamento particelle fini e residui tossici) e come sorgenti per analisi spettroscopiche.

1.3 Corrosione nei materiali metallici [9] - [11]

1.3.1 Generalità

La corrosione di un metallo è un processo spontaneo che tende a riportare il materiale nel suo stato termodinamicamente più stabile. I metalli sono infatti reperibili in natura all'interno dei minerali in forma combinata e soprattutto in forma di ossidi, si trovano quindi in uno stato energetico molto più elevato dei loro corrispondenti minerali ed hanno tendenza naturale a ritornare allo stato energetico più basso.

Il processo di degradazione con passaggio dallo stato elementare allo stato di materiale ossidato avviene a seguito di attacco da parte dell'ambiente circostante.

La corrosione può essere definita secca o umida, a seconda dell'eventuale presenza di un elettrolita allo stato liquido.

La corrosione nei metalli è un fenomeno elettrochimico somma di due semireazioni:

- reazione di ossidazione (dissoluzione del metallo):

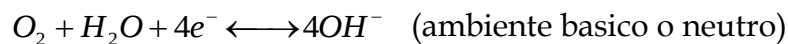


A seguito di questa reazione il metallo produce ioni (cationi) che passano in soluzione acquosa. E' definita reazione anodica e la zona sulla superficie del metallo dove ha luogo tale reazione è chiamata anodo.

- reazione di riduzione che dipende dalla natura dell'ambiente corrosivo è può prevedere:



- riduzione dell'ossigeno:



- riduzione di altri ioni metallici: $M^{Z+} + Ze^{-} \longleftrightarrow M$

Le zone sulla superficie del metallo dove avviene questa reazione sono definite catodo. A seguito della reazione catodica si ha un consumo di elettroni.

Il numero di elettroni prodotti dal processo anodico sarà uguale al numero di elettroni consumati dal processo catodico ed il passaggio di elettroni dall'anodo al catodo porterà ad avere un flusso netto di corrente dal catodo all'anodo all'interno del conduttore metallico.

Lo spostamento delle specie cariche al fine di bilanciare l'equilibrio all'interno della cosiddetta cella di corrosione (catodo, anodo, elettrolita e conduttore metallico) equivale alla presenza di una corrente elettrica che nella soluzione passa dall'anodo al catodo (Fig. 1.9).

Le correnti i_{an} e i_{cat} circolanti tra aree catodiche ed anodiche sono uguali e di segno opposto, la corrente complessiva che circola nella cella viene chiamata corrente di corrosione i_{corr} .

Le reazioni elettrochimiche di corrosione implicano la presenza di processi di ossidazione che liberano elettroni e di processi di riduzione che li consumano: tali reazioni devono essere contemporanee ed avvenire complessivamente alla stessa velocità per evitare l'accumulo di cariche elettriche nel metallo.

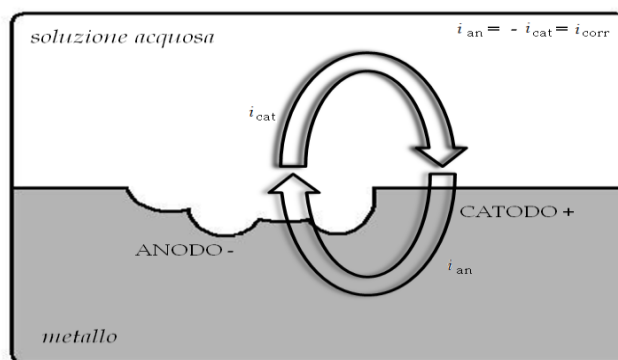


Fig. 1.9 Cella di corrosione.

La quantità di metallo uniformemente corrosa ad un anodo o elettrodepositata ad un catodo in una soluzione acquosa in un determinato periodo di tempo può essere calcolata usando l'equazione di Faraday:

$$\Delta m = \frac{M \cdot i_{corr}}{n \cdot F} \cdot \Delta t$$

dove M = peso molecolare del metallo (g/mol)

n = numero di ossidazione del metallo in soluzione

F = costante di Faraday

La misura della velocità di corrosione può essere effettuata in diversi modi, può essere valutata la perdita di peso per superficie esposta per unità di tempo oppure si può eseguire la misura della diminuzione di spessore del materiale per unità di tempo. Per la corrosione uniforme in ambienti acquosi, la velocità

di corrosione può anche essere espressa come densità di corrente per unità di superficie (A/cm^2).

1.3.2 Termodinamica del processo di corrosione

La possibilità di un dato metallo di corrodersi in un determinato ambiente viene valutata sulla base di considerazioni termodinamiche confrontando i potenziali elettrodi del metallo e del processo catodico. Dal momento che non è possibile misurare il potenziale di una singola semi-reazione, viene introdotto come riferimento l'elettrodo standard ad idrogeno. Per la misura viene utilizzata una cella galvanica $M/\varepsilon_1 // \varepsilon_2/H$ (Fig. 1.10) ottenuta accoppiando un metallo M in equilibrio con una soluzione ε_1 di un suo sale a concentrazione unitaria, con un particolare elettrodo di riferimento costituito da un filo di platino platinato immerso in una soluzione ε_2 di acido a concentrazione unitaria ($pH = 0$) su cui viene fatto gorgogliare idrogeno a pressione di 1 atmosfera. Questo viene definito elettrodo standard ad idrogeno SHE (Standard Hydrogen Electrode). Un ponte salino collega elettricamente le due soluzioni ε_1 e ε_2 e, nello stesso tempo, le mantiene fisicamente separate evitandone la contaminazione reciproca.

Alla superficie del metallo M si stabilisce la reazione: $M = M^{z+} + ze^-$ e, alla superficie del platino, la reazione: $2H^+ + 2e^- = H_2$. Le due reazioni, quando il circuito è aperto, si trovano in condizioni di equilibrio. La differenza di potenziale tra i morsetti M ed H rispettivamente a contatto con il metallo ed il platino, viene detto *potenziale di equilibrio* del metallo M rispetto al riferimento standard ad idrogeno SHE, il cui potenziale viene posto convenzionalmente pari zero a tutte le temperature. Se nella soluzione acquosa ε_1 la concentrazione degli ioni del metallo M è unitaria (1 mol/L) il potenziale di equilibrio (che in questo caso si indica come E^0) prende il nome di potenziale standard del metallo M alla temperatura considerata.

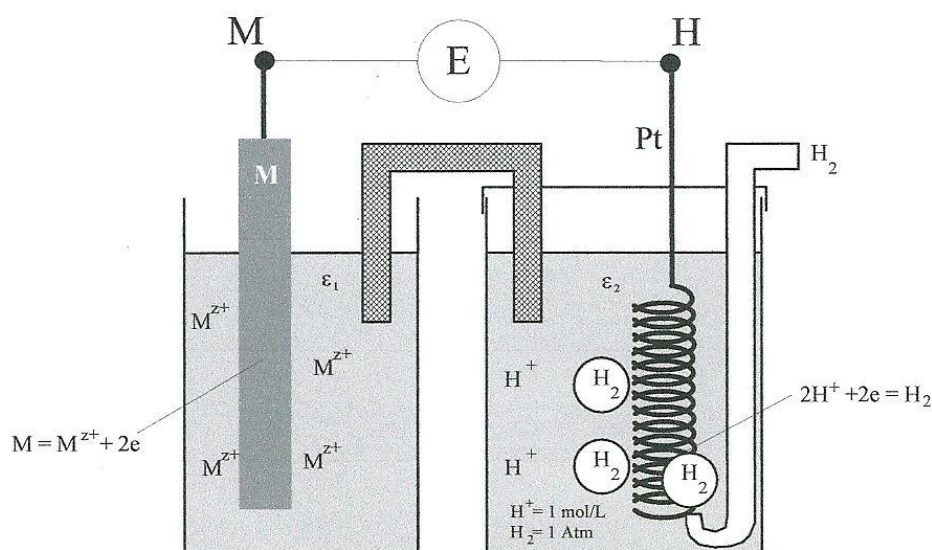


Fig. 1.10 Schema di catena galvanica per la misura del potenziale di equilibrio di un metallo generico rispetto all'elettrodo di riferimento standard ad idrogeno.

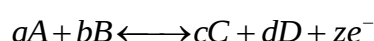
La successione dei valori E^0 dei potenziali standard dei vari elementi metallici, ordinati partendo dai potenziali negativi di valore assoluto più elevato, costituisce la cosiddetta *serie dei potenziali elettrochimici*. In questa scala gli elementi si dicono ordinati in ordine di *nobiltà* crescente, e all'elettrodo normale ad idrogeno compete la funzione di zero convenzionale della scala.

Tab.1.3 Principali elettrodi di riferimento

Elettrodo di riferimento	Descrizione	Reazione	E (V vs SHE)
Standard a idrogeno (SHE)	$H_2 (1 \text{ atm}) H^+ (a=1)$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
Calomelano	$Hg Hg_2Cl_2, KCl (\text{sat})$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0,244
Argento/cloruro di argento (0,1M)	$Ag AgCl, KCl (0,1M)$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,288
Argento/argento cloruro/acqua mare	$Ag AgCl, \text{acqua mare}$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,250
Rame/solfato di rame satturo	$Cu CuSO_4 (\text{sat})$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,318

Altri elettrodi di riferimento (Tab. 1.3) sono l'elettrodo a calomelano, SCE (*saturated calomel electrode*), mentre per misure di potenziale su strutture reali sono impiegati l'elettrodo di rame - solfato di rame saturo, CSE (*copper sulphate electrode*) nei terreni, l'elettrodo argento - argento cloruro (Ag/AgCl) in acqua di mare. Di questi si conosce il potenziale rispetto all'elettrodo standard ad idrogeno.

Nel caso generale di reazione elettrochimica qualsiasi del tipo:



il potenziale di equilibrio è dato dall'equazione di Nernst:

$$E_{eq} = E^o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}$$

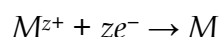
dove: E^o è il potenziale della reazione fatta avvenire in condizioni standard (*potenziale standard*) e cioè con attività unitaria per le specie in fase liquida e solida, e fugacità 1 atm per le specie gassose; R è la costante universale dei gas pari a 8,314 J/mol·K; T la temperatura assoluta in gradi kelvin; e, a_i sono le attività delle specie i-esime (nel caso di soluzioni diluite a è pari alla concentrazione) elevate al rispettivo coefficiente stechiometrico. L'argomento del logaritmo è il rapporto tra il prodotto delle attività delle specie ossidate e quello delle attività delle specie ridotte, ciascuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico.

Nel caso di un metallo M a contatto con una soluzione contenente i suoi ioni, quando la concentrazione degli ioni M^{z+} aumenta, anche il potenziale di equilibrio del metallo cresce; e viceversa, se diminuisce, anche il potenziale diminuisce. D'altra parte se, partendo da una condizione di equilibrio, viene imposto un aumento del potenziale del metallo, il sistema tende ad evolvere verso un nuovo equilibrio caratterizzato da una maggiore concentrazione degli

ioni M^{z+} in soluzione. Pertanto per potenziali maggiori di E_{eq} il metallo tende ad ossidarsi secondo la reazione:



e si trova in condizioni di *corrosione*. La differenza tra il potenziale a cui il metallo viene portato e quello di equilibrio ($E - E_{eq}$) misura questa tendenza. Se, invece viene imposto un potenziale inferiore a quello di equilibrio il sistema tende ad evolvere verso un nuovo equilibrio caratterizzato da una concentrazione in soluzione di ioni M^{z+} minore. Alla superficie del metallo si produrrà quindi un processo catodico di deposizione del metallo:



Pertanto un metallo che opera ad un potenziale inferiore a quello di equilibrio non ha alcuna tendenza ad ossidarsi. Al contrario i suoi ioni in soluzione tendono a depositarsi ed il metallo si trova in condizioni di *immunità*.

1.3.3 Cinetica del processo di corrosione

Sovratensione

La condizione termodinamica sopra descritta è un fattore necessario ma non sufficiente per dare il via al processo di corrosione. La reazione, infatti, potrebbe essere termodinamicamente possibile, ma così lenta da risultare irrilevante dal punto di vista tecnologico. E' quindi importante valutare anche l'aspetto cinetico. Quando la corrosione procede, gli elettroni, cominciano a fluire dalle zone anodiche a quelle catodiche e il potenziale nelle due zone tende a variare verso E_{eq} , a partire dai rispettivi potenziali. Questa variazione è detta

sovratensione ($\eta = |E - E_{eq}|$) e dipende dalla corrente che fluisce secondo la legge di Tafel:

$$\eta = \pm b \log \frac{i}{i_0}$$

dove b è un coefficiente che dipende dal metallo, dalla temperatura e da altri parametri fisici mentre i_0 è la corrente di scambio.

In condizioni di equilibrio (cioè per $E = E_{eq}$) il processo si svolge in forma bilanciata nei due sensi opposti anodico e catodico per cui: $i_a = i_c$. Questa velocità viene definita densità di corrente di scambio all'equilibrio, e la si indica con i_0 (Fig. 1.11).

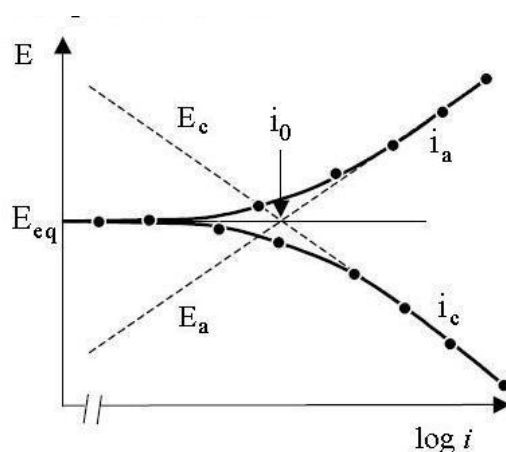


Fig. 1.11 Andamento schematico delle curve di polarizzazione in funzione del logaritmo della densità di corrente e determinazione grafica della densità di corrente di scambio

Così come il potenziale di equilibrio è la grandezza fondamentale per definire gli aspetti termodinamici di una reazione elettrochimica, la corrente di scambio i_0 lo è per definirne gli aspetti cinetici. Come il potenziale di equilibrio anche la corrente di scambio i_0 non può essere ricavata teoricamente ma solo determinata sperimentalmente. Se il metallo è portato a un potenziale E diverso da E_{eq} , le velocità del processo anodico e di quello catodico (misurate dalle densità di corrente i_a ed i_c scambiate alla superficie metallica in senso anodico o catodico, rispettivamente) saranno in generale diverse dalla corrente di scambio. Per ciascuno dei due processi, almeno nel caso dei metalli intermedi

ed inerti per i quali la sovratensione non è trascurabile, vale la legge di Tafel, che determina che la dipendenza del potenziale E dalla densità di corrente in senso anodico, o catodico, è di tipo logaritmico. In un grafico in scala semilogaritmica si ottengono quindi le due rette riportate di Fig. 1.11, che si possono esprimere come:

$$E_a = +b \log \frac{i_a}{i_0} \qquad E_c = -b \log \frac{i_c}{i_0}$$

Per potenziali $E > E_{eq}$ la superficie metallica scambierà con la soluzione una corrente risultante in senso anodico pari ad $i = i_a - i_c$; mentre per potenziali $E < E_{eq}$ la corrente risultante sarà in senso catodico pari a $i = i_c - i_a$.

La sovratensione il cui significato fisico è quello della dissipazione di energia all'elettrodo per la realizzazione del processo elettrochimico, può assumere valori estremamente bassi, indici di cinetiche estremamente veloci, oppure può anche avere valori estremamente alti, indici di cinetiche estremamente lente e quindi tecnologicamente non significative.

Processo catodico

La cinetica del processo catodico dipende dal tipo di processo. Il processo catodico di scarica dell'idrogeno presenta come stadio più lento la ricombinazione dell'idrogeno atomico a idrogeno molecolare sulla superficie del metallo. Questa può essere più o meno veloce a seconda della tipologia di metallo: materiali, ad esempio, che tendono a formare idruri stabili porteranno a cinetiche catodiche lente, mentre metalli che catalizzano la ricombinazione porteranno a cinetiche rapide.

La cinetica del processo di scarica dell'ossigeno è invece controllata dall'approvvigionamento dell'ossigeno: esso, infatti, non è una specie carica e quindi il suo movimento verso il catodo avviene solo per meccanismi convettivo - diffusivi.

Entrambi i processi possono essere rappresentati dalla caratteristica catodica in un diagramma E vs $\log(i)$: il processo di scarica dell'idrogeno è rappresentato semplicemente con una retta di pendenza negativa, quello di scarica dell'ossigeno presenta invece una corrente limite per la quale crolla il potenziale (Fig. 1.12).

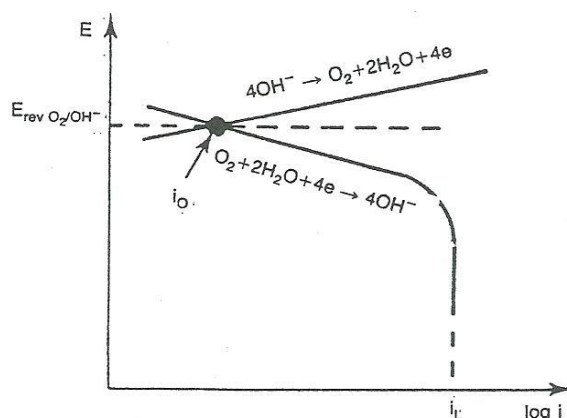


Fig. 1.12 Processo di riduzione catodica dell'ossigeno su di un generico metallo in soluzione neutra o alcalina.

Il valore della corrente limite i_L non dipende dalla natura del metallo, ma dal coefficiente di diffusione dell'ossigeno nella soluzione, dalla temperatura, dall'agitazione e dallo spessore dello strato di diffusione.

Processo anodico e passività

La cinetica del processo anodico dipende dal tipo di metallo considerato; si possono comunque individuare due tipologie di cinetiche anodiche:

- caratteristica dei metalli attivi: che è rappresentata semplicemente con una retta di pendenza negativa nel diagramma E vs $\log(i)$. In questi metalli, all'aumentare del potenziale, la corrente continua a salire linearmente.

- caratteristica dei metalli attivo-passivi, o passivabili: è presente un range di potenziali in cui il metallo è protetto dallo strato di ossido che si forma. Per questi metalli, tra cui rientrano anche gli acciai inossidabili, la caratteristica anodica assume un andamento del tipo rappresentato in Fig. 1.13.

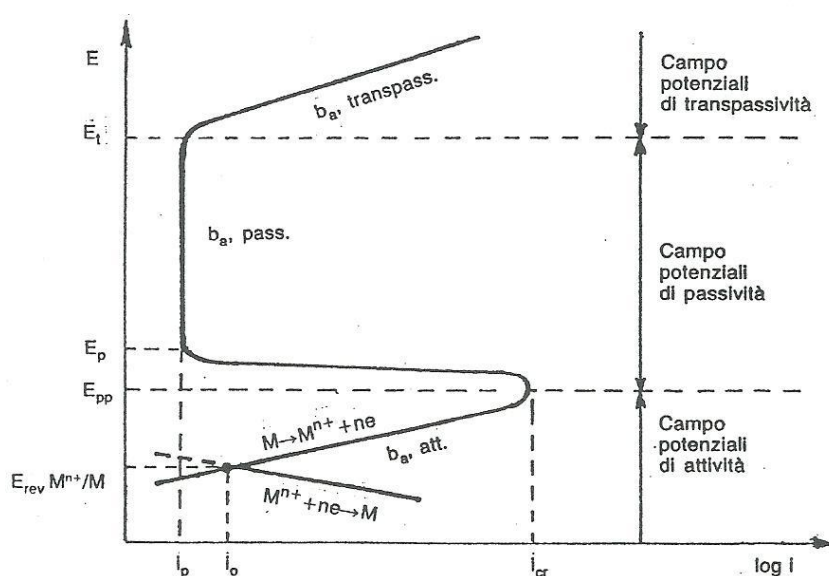


Fig. 1.13 Caratteristica anodica di un metallo attivo-passivo.

Il punto di intersezione tra la caratteristica catodica e quella anodica determina le condizioni di corrosione di un determinato metallo in un determinato ambiente; le coordinate di tale punto rappresentano infatti la corrente e il potenziale di corrosione. L'analisi della curva che caratterizza i metalli passivabili permette di vedere come la corrente anodica aumenta fino ad un valore massimo (i_{cr} corrispondente al valore del potenziale di passivazione primaria E_{pp}) per poi diminuire bruscamente ed entrare così nella zona di passivazione. In questa zona eventuali aumenti di potenziale non hanno effetto sulla corrente che rimane fissa al valore i_p . Questo fino al valore che viene chiamato potenziale di break-down o di transpassivazione E_t .

A questo potenziale la corrente riprende a salire e si entra nel campo dei potenziali di transpassività, in cui il metallo non è più protetto.

Il potenziale di ripassivazione E_{rp} è raffigurato in Fig.1.14. Se si mantiene il metallo ad un potenziale vicino al limite inferiore della zona di passivazione e si rimuove lo strato di ossido, si può osservare un rapido aumento di corrente, che tende però a tornare subito al valore di i_p , poiché la superficie tende a ripassivarsi spontaneamente. Ripetendo la stessa procedura a potenziali più anodici, la ripassivazione avviene con tempi sempre più lunghi, finché si raggiunge un valore della tensione per il quale la superficie non si passiva più:

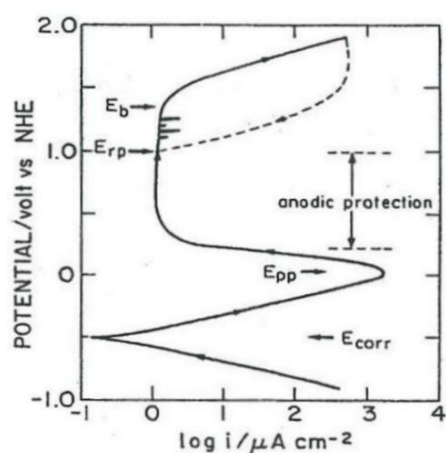


Fig. 1.14 Caratteristica anodica di un metallo attivo-passivo. Viene messo in evidenza il potenziale di ripassivazione E_{rp} .

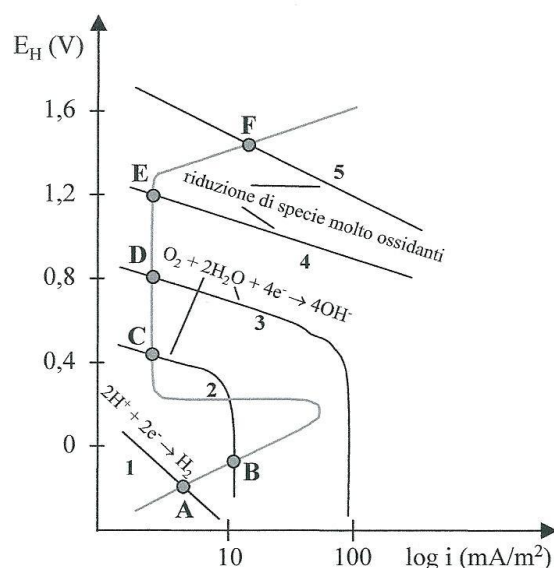


Fig. 1.15 Diagramma di Evans. Possibili condizioni di funzionamento di un materiale metallico attivo-passivo.

tale valore è detto potenziale di ripassivazione ed è inferiore rispetto a quello di transpassivazione (o breakdown E_b). Vi è quindi una regione di potenziali in cui un film anodico passivato non si può riformare se viene danneggiato. A determinare la condizione di protezione di un metallo grazie alla passivazione è comunque l'intersezione tra la caratteristica anodica e quella catodica. Il diagramma nel quale si ottiene tale intersezione e che riporta le caratteristiche dei processi anodico e catodico è detto diagramma di Evans (Fig. 1.15) ed individua le condizioni di funzionamento del sistema:

1.3.4 Forme di corrosione

Si possono distinguere diverse forme di corrosione in relazione alla localizzazione di aree anodiche e catodiche.

Si parla di corrosione generalizzata quando area catodica ed anodica coincidono e ricoprono tutta la superficie del metallo; è il processo che porta alla maggior quantità di materiale corrosivo in termini di tonnellaggio, ma è anche il meno pericoloso in quanto è possibile prevedere abbastanza facilmente l'evoluzione del fenomeno e prevenirlo.

Se area catodica ed anodica sono invece separate, ed in particolare le aree anodiche risultano piccole rispetto a quelle catodiche si ha generalmente corrosione localizzata che può manifestarsi in diverse forme come cricche o pits. Dati i rapporti d'area sfavorevoli, può essere un tipo di corrosione estremamente rapida.

Si ha corrosione selettiva quando l'attacco avviene su costituenti particolari del metallo o a bordo grano.

1.3.5 Corrosione negli acciai inossidabili [12] - [13]

Gli acciai inossidabili sono dei metalli attivo-passivi, la loro resistenza a corrosione è legata alla capacità di passivarsi, ricoprendosi con uno strato di ossido protettivo. La natura dello strato passivante, formato essenzialmente da ossidi/idrossidi di cromo garantisce la protezione del metallo anche quando localmente si verificano abrasioni o asportazioni della pellicola. Questo, naturalmente, solo qualora la composizione chimica dell'acciaio e la severità del danno siano di entità tale da consentire la riformazione dello strato.

Il film passivo può essere più o meno resistente in funzione della concentrazione di cromo nella lega e in relazione all'eventuale presenza di altri elementi leganti quali il nichel, il molibdeno, il titanio. La capacità di passivarsi degli acciai inox si esplica solo in ambienti adeguatamente ossidanti, in grado quindi di provocare la formazione dello strato protettivo; l'utilizzo di questi acciai in ambienti non in grado di formare lo strato passivante risulta perciò essenzialmente inutile. Per individuare il campo dei potenziali e dei pH in cui gli acciai inox sono in condizioni di protezione è sufficiente andare a considerare il diagramma di Pourbaix (E vs pH) del cromo (Fig.1.16):

Le proprietà di passivazione del cromo (e quindi di conseguenza degli acciai inox) sono connesse con la stabilità della specie ossidata $Cr(OH)_3$ in un campo di potenziali abbastanza vasto. La passività del cromo non è stabile in soluzioni molto acide (Cr^{++}, Cr^{+++}), o molto ossidanti ($Cr_2O_7^{--}, CrO_4^{--}$). Questo definisce il campo di utilizzazione pratica del cromo e delle sue leghe.

Da sottolineare come comunque il film passivante che si viene a formare sia in realtà uno strato dalla composizione piuttosto complessa. Si individuano tipicamente due strati, uno più interno, compatto e con funzioni protettive, costituito da ossidi e idrossidi di cromo e uno più esterno, che non protegge il materiale dalla corrosione, costituito da ossidi di ferro, da ossidi di altri elementi in lega, come ad esempio il manganese, e da ossidi misti con struttura a spinello (tipicamente si tratta di ossidi Fe-Cr-Ni). Anche lo stesso strato di

ossido di cromo è eterogeneo in quanto è costituito da più specie: Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$; il prevalere di questa o di quella dipende dalla tipologia di acciaio. In generale, comunque, si assume che lo strato più interno sia costituito essenzialmente da Cr_2O_3 e quello più esterno prevalentemente da Fe_2O_3 .

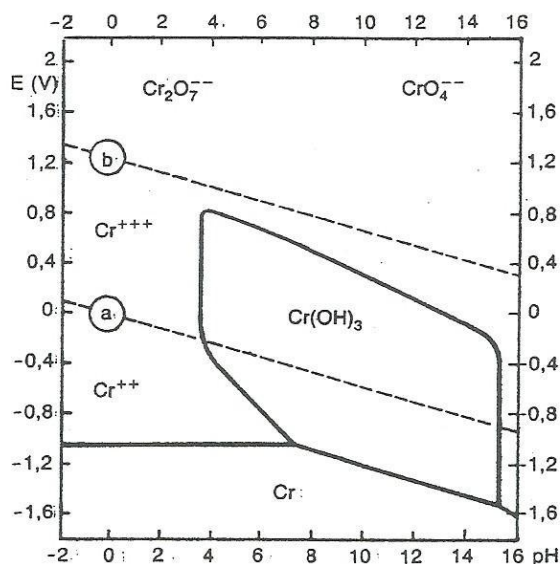


Fig.1.16 Diagramma di Pourbaix per il cromo.

Una delle principali problematiche nell'utilizzo degli acciai inox sta nel fatto che questi, come molti metalli attivo passivi, soffrono di problemi di pitting in ambienti contenenti ioni cloruro. La presenza degli ioni cloruro riduce il campo di stabilità della specie $\text{Cr}(\text{OH})_3$, riducendo così quindi il campo di passività. Questa riduzione è tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto degli ioni cloruro e può portare ad ottenere un'estensione assai moderata della zona di passività come è evidente dal diagramma di Pourbaix (Fig. 1.17) per il cromo in soluzione fortemente clorurata.

L'entità del pitting cresce all'aumentare del contenuto di ioni cloruro ma solo fino ad un certo punto; quando infatti i pits sono così ravvicinati da coprire tutta la superficie non si avranno più fenomeni di corrosione localizzata ma solo di corrosione generalizzata.

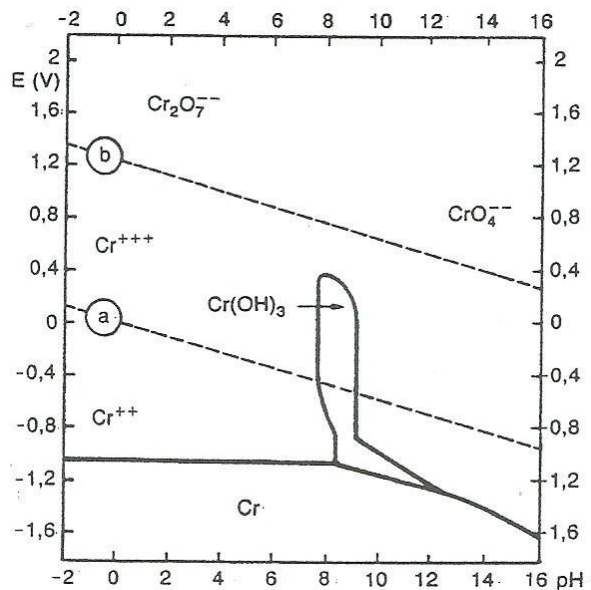


Fig. 1.17 Diagramma di Pourbaix per il cromo in soluzione fortemente clorurata.

1.3.5.1 Corrosione negli acciai inossidabili austenitici

Sono definiti austenitici in quanto la loro struttura rimane austenitica (CFC, tipo Fe- γ a tutte le normali temperature di trattamento termico ed anche a temperatura ambiente, la struttura cristallina CFC ne giustifica l'elevata formabilità. Normalmente hanno una migliore resistenza alla corrosione rispetto agli acciai ferritici e martensitici in quanto i carburi possono essere mantenuti in soluzione solida attraverso un raffreddamento rapido da elevate temperature. Tuttavia, se queste leghe devono essere saldate o raffreddate lentamente dalle alte temperature attraverso l'intervallo che va da 850 a 500°C (intervallo di sensibilizzazione), possono divenire suscettibili a corrosione intergranulare, a causa della precipitazione di carburi di cromo (Cr_{23}C_6) al bordo di grano. Questi carburi impoveriscono di cromo le zone adiacenti, Cr arriva ad essere minore del 12% necessario per il mantenimento delle condizioni di passività. Pertanto quando un acciaio inossidabile del tipo AISI 304 o AISI 316 in condizione sensibilizzata è esposto ad un ambiente aggressivo blandamente o fortemente ossidante, le regioni prossime ai bordi di grano

vengono severamente attaccate (Fig.1.18). Questa difficoltà può essere parzialmente superata sia abbassando il contenuto massimo di carbonio a circa 0.03% sia aggiungendo elementi come il titanio o il niobio che si combinano con il carbonio della lega.

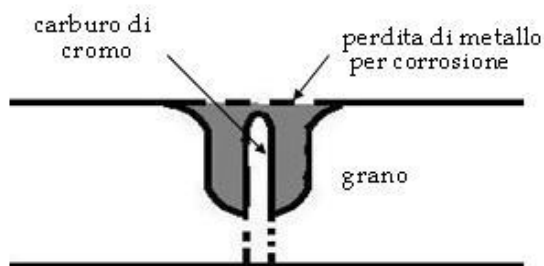


Fig. 1.18 *Sezione trasversale di acciaio inossidabile sensibilizzato soggetto a corrosione intergranulare.*

1.3.6 Influenza del trattamento con plasma atmosferico sulla resistenza a corrosione di AISI 304L: risultati attesi

Diversi tipi di trattamento superficiale sono stati sviluppati al fine di migliorare la resistenza a corrosione degli acciai modificando la composizione del film passivo.

Si ipotizza che il trattamento mediante plasma a pressione atmosferica possa essere un metodo efficace nell'intervenire sulla composizione della superficie al fine di incrementare la quantità di ossidi presenti e migliorare la resistenza a corrosione del materiale.

La modificazione del film passivo è stata caratterizzata mediante tecniche di analisi di superficie quali XPS e SIMS, mentre sono state eseguite prove di

polarizzazione anodica, OCV e spettroscopia elettrochimica di impedenza per valutare la resistenza a corrosione in soluzioni acquose di NaCl e H₂SO₄.

1.4 Stagno: proprietà ed impiego nel processo di brasatura [14], [15]

1.4.1 Proprietà e principali utilizzi dello Stagno metallico

Le proprietà più importanti che hanno determinato l'utilizzo dello Sn (Tab. 4.1) come metallo puro sono:

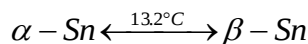
- notevole resistenza agli agenti atmosferici
- resistenza agli acidi ed agli ambienti corrosivi
- ottime proprietà di deformabilità ed in particolare malleabilità a freddo

Tab. 4.1 Principali proprietà dello Sn

Proprietà (a 20°C)	Sn = 99.99
Temperatura di fusione [°C]	231.9
Calore di fusione [kJ/kg]	60.7
Aumento di volume alla fusione [%]	2.7
Calore specifico [kJ/kg · K]	0.23
Conducibilità termica [W/m · K]	66.99
Conducibilità elettrica riferita all'argento [%]	13.8

Si ottiene soprattutto dalla cassiterite e dalla stannite, nello stato solido può presentare due forme allotropiche. Sotto i 13,2°C è stabile la forma allotropica α , detta *stagno grigio*, (densità 5,769 g/cm³) che presenta una struttura simile alla struttura del diamante. Al di sopra dei 13,2°C invece è stabile la forma

allotropica β , detta anche *stagno bianco* (densità 7,265 g/cm³) che presenta struttura cristallina tetragonale.



In condizioni normali tuttavia questa trasformazione non ha luogo poichè è molto difficile provocarne l'inizio e per la sua estrema lentezza.

Viene comunque favorita in caso di contatto a bassa temperatura con Sn già in fase di modificazione oppure a causa della presenza, poco frequente, di alcune impurezze quali Zn, Al, Mg, Co, Mn e Te. D'altro canto, numerose delle più comuni impurezze quali Bi, Sb, Pb ma anche Au, Ag e Ni si oppongono alla trasformazione e se presenti in concentrazione sufficiente la inibiscono anche per prolungati e ripetuti mantenimenti a temperature molto basse.

La principale applicazione dello Sn puro industriale riguarda la stagnatura del ferro ed in particolare la produzione della banda stagnata a caldo (60 ÷ 100 µm) o elettrolitica (15 ÷ 20 µm).

Il metallo trova larghi impieghi nelle industrie alimentari, della carta, e nei processi di saldatura.

1.4.2 Utilizzo di leghe di Sn nei processi di brasatura

La brasatura è un metodo di giunzione di due o più metalli tramite la fusione di un terzo metallo di apporto che è la lega brasante. Il metodo consiste nel riscaldamento delle parti che devono essere unite fino al raggiungimento della temperatura di fusione della lega brasante. Tale temperatura è sempre inferiore rispetto alla temperatura di fusione dei metalli di base stessi. A tale temperatura la lega brasante fusa è in grado di bagnare i metalli stessi creando, dopo il raffreddamento, l'unione delle parti.

Un distinzione può essere fatta tra brasatura dolce e brasatura forte. Si parla di brasatura dolce quando la temperatura di fusione della lega brasante è inferiore ai 400°C, mentre si definisce brasatura forte il processo in cui la lega brasante ha temperatura di fusione superiore a 400°C. In caso di brasatura dolce l'adesione che si verifica è piuttosto debole, e difficilmente il prodotto finale riesce a sopportare sforzi di trazione, flessione o torsione.

La lega brasante deve essere in grado di penetrare a livello intermolecolare nel metallo stesso, creando quindi uno strato superficiale intermedio tra lega e metallo che una volta raffreddato rappresenta la giunzione degli stessi.

Le leghe brasanti sono solitamente a base di Ag e sono composte anche da Cu, Zn e Sn. Questi elementi, presenti in percentuali diverse, generano leghe brasanti che hanno temperature di fusione diverse tra loro. In alcune leghe, al fine di favorire la bagnabilità o la tenacità del giunto, possono essere presenti anche Mn o Ni. Anche se in alcuni settori è vietato a causa della sua nocività per l'essere umano, esistono ancora e sono commercializzate leghe a base di argento con cadmio.

Tab. 4.2 Leghe per saldatura contenenti Sn

Tipo di lega	Composizione chimica media			Intervallo di fusione [°C]
	Sn %	Pb%	Altri %	
Leghe del piombo	5	95		270-312
	20	80		183-277
	50	50		183-216
	63	37		183-183
	70	30		183-192
Sn-Ag	95		Ag=5%	221-245
Sn-Sb	95		Sb=5%	233-240

Le leghe brasanti possono essere fornite sottoforma di fili, barrette, nastri, polveri, paste, anelli, preformati, ma anche come leghe rivestite di disossidante o fili con anima di disossidante.

Disossidanti

I disossidanti variano a seconda dei vari tipi di metalli d'apporto. Hanno grande importanza nella saldatura a basso apporto di calore e nella brasatura:

- La loro presenza impedisce la formazione di ossidi sul metallo base durante il preriscaldamento e la saldatura cosicchè il metallo d'apporto può bagnare bene il pezzo.
- Impediscono la formazione di ossidi sul metallo d'apporto e sciolgono o riducono in certi casi gli ossidi di superficie.
- Riducono le tensioni superficiali del metallo d'apporto rendendone più facile la colata.
- Possono contenere ioni metallici che vengono ridotti durante l'operazione di saldatura e si legano immediatamente al metallo base facilitando così il legamento dello stesso.

1.4.3 Influenza del trattamento con plasma a pressione atmosferica sulla composizione degli ossidi superficiali dello Sn: risultati attesi [16] - [23], [6]

La tecnica di brasatura denominata *Reflow soldering* è attualmente il principale processo per la produzione di circuiti stampati elettronici (PCB).

Le principali leghe utilizzate in questo processo sono leghe a base stagno sotto forma di pasta brasante. Il principale problema che si riscontra

nell'applicazione della tecnica è la rimozione dello strato ossidato dalla superficie delle particelle di stagno costituenti la pasta ed inoltre si rende necessaria l'attuazione di un trattamento al fine di impedire la formazione di un nuovo strato di ossido sulla superficie poichè questo renderebbe la brasatura inefficace. Con l'aumento delle restrizioni imposte dalla Comunità Europea in ambito ambientale è necessario trovare delle alternative ai processi di trattamento in fase acquosa delle leghe metalliche usate nella preparazione delle paste. Negli ultimi anni sono state proposte diverse soluzioni per ottenere la pulizia e la disossidazione a secco delle superfici metalliche mediante processi al plasma a bassa pressione. Tuttavia, l'utilizzo di queste apparecchiature porta ad elevati costi di esercizio a causa dell'impiego di componenti in grado di effettuare il vuoto. I processi di trattamento al plasma che usano sorgenti operanti a pressione atmosferica risultano molto meno costosi, di conseguenza molte ricerche sono state sviluppate negli ultimi dieci anni in questa direzione. Tra le possibili applicazioni sviluppate, la riduzione degli ossidi metallici mediante plasma è spesso richiesta per preparare la superficie del substrato metallico prima di un trattamento o per disossidare materiali contenenti metalli. Il plasma atmosferico è in grado di generare alte concentrazioni di specie attive in grado di attaccare film sottili con velocità dell'ordine dei 10 μ /min ad una temperatura del gas inferiore a 150°C cosicchè i substrati termicamente sensibili non sono soggetti a danneggiamenti. Poiché le particelle di leghe di Sn sono estremamente sensibili alla temperatura, l'utilizzo di un plasma atmosferico con gas contenente H₂ per la rimozione di ossidi può rivelarsi una tecnica promettente per aumentare l'efficienza dei processi di brasatura. La pulizia superficiale ottenuta con questa tecnica elimina inoltre i problemi ambientali legati all'utilizzo dei trattamenti di pulizia effettuati con solventi alcalini ed acidi in ambiente acquoso e non presenta come ulteriore svantaggio la dissoluzione del metallo sottostante.

In alcuni recenti lavori è stata dimostrata la rimozione degli ossidi superficiali di CuO e TiO₂ dai rispettivi substrati metallici mediante l'utilizzo di plasma atmosferici di Ar o He contenenti il 5% di H₂.

L'applicazione del plasma nella rimozione degli ossidi di particelle di Sn per brasatura non è mai stata studiata. Vi sono altresì studi effettuati con plasma a bassa pressione di miscele di gas e fluorocarburi per il trattamento di leghe di Sn. In questi studi si sono ottenuti degli strati superficiali costituiti da fluoruri metallici e polimeri fluorurati. L'uso del plasma atmosferico con una miscela di gas riducenti (p.es. N₂-H₂) in combinazione con fluorocarburi si può rivelare efficace sia per la rimozione degli strati ossidati da particelle di Sn sia per produrre uno strato superficiale, simile a quello ottenuto con altre tipologie di plasma, che possa assicurare una buona saldabilità per molto tempo.

In questo lavoro il trattamento mediante miscela di N₂-H₂ viene sperimentato inizialmente su materiale massivo. I risultati ottenuti vengono valutati mediante osservazione con microscopio ottico metallografico e microscopio a scansione elettronica. La caratterizzazione dell'ossido presente in superficie prima e dopo il trattamento viene effettuata mediante prove di analisi per riduzione elettrochimica sequenziale.

2. Parte sperimentale

2.1 Trattamenti superficiali

2.1.1 *Trattamenti mediante PlasmaJetRD1004 Plasmatreat®*

Il plasma viene generato da una scarica ad alto voltaggio all'interno dello strumento e trasportato da una corrente d'aria sulla superficie del pezzo da trattare. Il trattamento viene realizzato da un flusso di plasma privo di potenziale che fuoriesce da un foro laterale in fondo alla pistola. Questo flusso viene poi deflesso e centrato all'asse dello strumento grazie alla rotazione della parte inferiore della pistola; in questo modo il raggio arriva perpendicolarmente al campione da trattare.

Il materiale da trattare non è soggetto all'applicazione di alcun potenziale, di conseguenza materiali polimerici e metalli possono essere ugualmente trattati con questo tipo di tecnologia. Le caratteristiche tecniche del plasma sono riassunte in Tab. 2.1.

La tecnica viene ampiamente utilizzata per la pulizia superficiale ed il suo impiego è possibile anche su materiali sensibili ad alte temperature ed in presenza di forme complesse. Il sistema è costituito da una pistola singola in cui la parte inferiore è in grado di ruotare (Fig. 2.1 a).

La pistola è montata su di un sistema di movimentazione (Fig. 2.1 b) che ne permette lo spostamento a velocità controllata sia lungo la direzione verticale

Tab 2.1 Caratteristiche di PlasmaJetRD1004 Plasmatreat®

working frequency	16-20 kHz
electrode voltage	5-10 kV
plasma generator, high voltage unit	at least FG1001 with 1 kW
connecting cable plasma jet	EMV-protected pipe: D = Ø28 mm; L _{max} = 2.5 m to high voltage unit
connecting cable motor	protected pipe: D = Ø17 mm; L _{max} = 2.5 m
jet rotation	> 2000 rpm
treatment width	up to 50 mm
speed relative to surface	approx. 22m/min with a treatment width of 40 mm
efficient distance to surface regarding to jet exit	4 to 15 mm
weight	4.2 kg
working gas	oil free and water free compressed air (2 m ³ /h)

che in quella orizzontale. La velocità con cui avviene la scansione della superficie è determinata dalla velocità orizzontale.

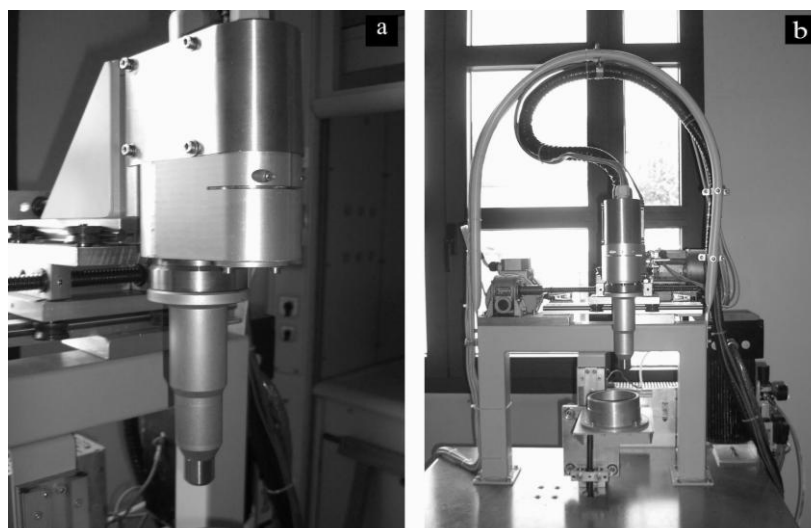


Fig. 2.1 Pistola singola(a) e sistema di movimentazione (b)

L'energia necessaria a generare il plasma viene fornita da un generatore ad alto voltaggio FG1001, generatore base per le tecnologie Plasmatreat® (Fig. 2.2) le cui caratteristiche sono riassunte in Tab. 2.2



Fig. 2.2 Generatore ad alto voltaggio FG1001 Plasmatre[®]

Tab. 2.2 Caratteristiche del generatore FG1001 Plasmatre[®]

input voltage	230V, 50-60Hz
fuse protection	16A, T
total performance	1000 VA
performance regulation	infinitely variable via potentiometer 600-1000VA
output voltage	Max. 1000 V _{ss}
output frequency	16-20 kHz
permissible environmental temperature	0°C to +35°C
case dimensions	520 x 210 x 530 mm
weight	38 kg
colour	similar to RAL 7035
connectable plasma jets	all systems with max. 1000W plasma performance

Parametri di impiego

Per l'acciaio inossidabile sono stati effettuati trattamenti con la pistola dello strumento in movimento sul campione. In dettaglio:

- Trattamento a $v = 2 \cdot 10^{-3}$ m/s
- Trattamento a $v = 4 \cdot 10^{-3}$ m/s.

Per entrambi i tipi di trattamento, la distanza tra la punta della pistola e il campione è stata mantenuta a 3 cm.

Per lo stagno sono stati effettuati diversi trattamenti , variando di volta in volta la distanza del campione dalla pistola e variando la durata del trattamento. Per queste misure la pistola è stata mantenuta ferma sul campione.

2.1.2 Gas utilizzati

Il plasma è stato attivato mediante *aria compressa* alla pressione di 1.5 bar nel trattamento dell'acciaio inossidabile, mentre per il trattamento sullo stagno è stata impiegata una *miscela* $N_2(99\%)-H_2(1\%)$, SIAD.

2.2 Metodi analitici elettrochimici

2.2.1 Prove di polarizzazione anodica ^[9], ^[24]

Si segue la risposta in termini di corrente che si ottiene applicando all'elettrodo di lavoro un potenziale che varia linearmente nel tempo. La cella è schematizzata in Fig. 2.3.

Il campione (working electrode) viene immerso nella soluzione di attacco scelta e all'interno della cella, il potenziale viene valutato sulla base dell'elettrodo di riferimento (SCE +0.244 V vs SHE) mentre il contro-elettrodo (Pt) chiude il circuito. Si determina il potenziale di libera corrosione a cella aperta, senza passaggio di corrente. Viene poi variata la corrente in modo tale che il potenziale aumenti linearmente con una velocità di scansione impostabile manualmente. Nella fase di elaborazione, i dati registrati vengono diagrammati in un grafico E vs Log | i | ottenendo le relative curve di Tafel.

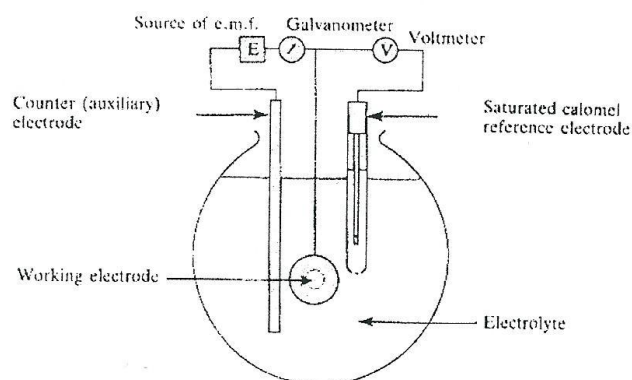


Fig. 2.3 Cella di lavoro del potenziostato

La legge di Tafel teorica è descritta da una coppia di rette che si intersecano nel punto (E_{rev}, i_0) . La retta con pendenza negativa è detta ramo catodico, quella con pendenza positiva ramo anodico. Tuttavia la cinetica di un processo ossido-riduttivo (e quindi di un processo corrosivo) spesso non è rappresentata dalle semplici rette di Tafel: per le reazioni di riduzione dell'ossigeno entrano ad esempio in gioco fenomeni diffusivi che controllano la cinetica del processo, mentre per il metallo che si corrode si possono avere fenomeni di passivazione. Di conseguenza per ogni reazione redox si parla non di rette di Tafel bensì di curve di Tafel. Da queste curve si possono però chiaramente estrapolare le rette, come illustrato nel grafico in Fig. 2.4:

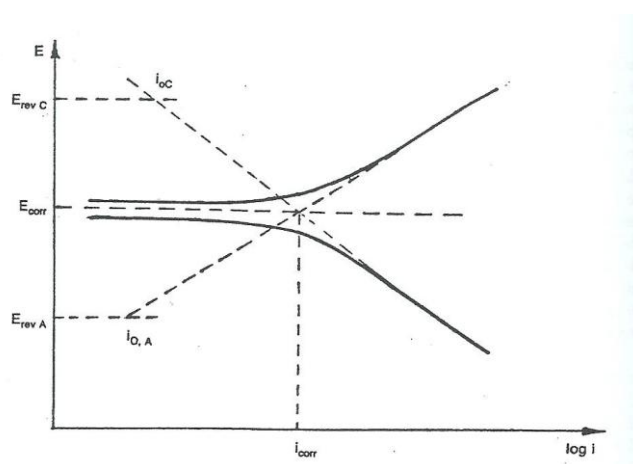


Fig. 2.4 Curve di Tafel e relative rette estrapolate

Da questi diagrammi si ricavano E_{corr} e i_{corr} (dalla quale poi si può ricavare la velocità di corrosione secondo la legge di Faraday). Una superficie metallica che sta corrodendosi assume un potenziale E_{corr} intermedio tra il potenziale reversibile della reazione catodica E_{cat} e quello della reazione anodica E_{an} . Questo valore intermedio si ottiene intersecando le rette estrapolate dal ramo catodico e da quello anodico della curva. L'ascissa del punto di intersezione è i_{corr} .

La tecnica consente di valutare il comportamento del sistema in condizioni operative quasi stazionarie in quanto ci si sposta lentamente a partire dal potenziale di libera corrosione verso potenziali anodici oppure catodici. Vengono eseguite misure di tipo voltammetrico utilizzando velocità di scansione molto basse. Poiché la velocità di variazione del potenziale imposto è molto bassa, si può pensare che la curva ottenuta sia, punto per punto, la registrazione di corrente stazionaria relativa ai vari potenziali. Il potenziostato applica tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro un potenziale che viene via via modificato in modo tale che la differenza di potenziale tra i due elettrodi vari in modo lineare nel tempo secondo la velocità impostata. Quando al variare del potenziale applicato non si evidenzia un netto aumento della corrente questo sta ad indicare che i fenomeni corrosivi di maggiore entità non si sono verificati. Nel caso degli acciai inossidabili l'inizio di tali fenomeni coincide con la rottura dello strato di ossido superficiale.

Dettaglio strumentazione e parametri strumentali impiegati

Potenziostato AMEL 551 accoppiato con un generatore di funzioni AMEL 567 interfacciato con pc con software di gestione "Softassist".

2.2.2 Spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS) [25]

La cella utilizzata per le misure di impedenza EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) è la stessa impiegata per le curve di polarizzazione. Viene applicata una differenza di potenziale oscillante intorno al potenziale di libera corrosione tra il campione (working electrode) ed il contro elettrodo di platino immersi nella soluzione di prova. La relativa risposta in frequenza viene analizzata per determinare l'impedenza dello strato superficiale. L'elettrodo di riferimento utilizzato è SCE.

In seguito alla determinazione del potenziale di libera corrosione, viene applicata una differenza di potenziale oscillante tra l'elettrodo di lavoro ed il contro elettrodo. la cella viene collegata ad un potenziostato che mantiene il valore medio del potenziale intorno al valore corrente del potenziale di libera corrosione. L'analizzatore di frequenza a cui è collegato il circuito della cella misura la corrente. Si definisce θ l'angolo di fase tra $V(t)$ e $I(t)$ ed impedenza il rapporto, dipendente dalla frequenza angolare ω :

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}$$

L'impedenza può essere rappresentata come un numero complesso a causa dello sfasamento θ registrato tra la fase del potenziale E e quella della corrente I . Quindi essa è costituita da una parte reale e una immaginaria, entrambe dipendenti dalla frequenza ω e si può scrivere come:

$$Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + iZ_{imm}(\omega)$$

Le misure vengono effettuate variando la frequenza dell'oscillazione (frequenza ν in Hertz o frequenza angolare ω in rad/sec con $\omega=2\pi\nu$).

Il comportamento di un elettrodo può essere rappresentato come:

- Diagramma di Nyquist : opposto della parte immaginaria $-Z_{imm}(\omega)$ vs parte reale $Z_{re}(\omega)$.
- Diagramma di Bode (fase): angolo di sfasamento θ vs frequenza della perturbazione (entrambi in scala logaritmica).
- Diagramma di Bode (Z): modulo dell'impedenza vs frequenza della perturbazione (entrambi in scala logaritmica).

Il comportamento di un campione viene in genere interpretato ipotizzando un circuito equivalente, cioè un insieme di elementi in serie e parallelo la cui impedenza abbia un andamento analogo a quello rilevato. I modelli che vengono utilizzati per interpretare i dati sperimentali sono sistemi complessi ma costituiti in genere da pochi tipi di componenti elementari: resistenze, condensatori, induttanze, elementi diffusivi ed elementi a fase costante.

In Tab. 2.3 sono riportati i principali elementi utilizzati nei circuiti equivalenti:

Tab 2.3 Elementi utilizzati nei circuiti equivalenti

	<i>Impedenza</i>	<i>Parametri</i>
Resistenza	R	R
Capacità	$-\frac{1}{i\omega C}$	C
Induttanza	$i\omega L$	L
Warburg	$\frac{1}{Y_0 \sqrt{i\omega}}$	Y_0
CPE	$\frac{1}{Y_0 \sqrt{(i\omega)^n}}$	$Y_{0,n}$

Oltre agli elementi R,C, e L si utilizzano gli elementi W e CPE (indicato anche con la lettera Q). Il primo detto Warburg è la rappresentazione di un processo

diffusivo e il parametro Y_0 contiene sia il coefficiente di diffusione che altri parametri elettrochimici del sistema. L'elemento CPE (Constant Phase Element) è sempre legato alla diffusione, ma la sua interpretazione fisica non è ben definita; si incontra spesso nel caso di ricoprimenti e si può legare alla loro difettosità e rugosità. In effetti il suo comportamento, per certi valori limite di n , è equivalente a quello degli elementi precedenti: per $n=-1$ equivale ad un'impedenza, per $n=0$ ad una resistenza, per $n=0.5$ ad un elemento diffusivo e per $n=1$ ad una capacità.

Per comprendere in modo semplice come il comportamento di un elettrodo possa essere trattato in termini di circuito equivalente, si suppone che l'elettrodo, quando non è attraversato da alcuna corrente faradica, può essere considerato come un semplice condensatore, la cui capacità C è la capacità del doppio strato elettrico all'interfaccia metallo soluzione.

Quando l'elettrodo è invece percorso da corrente, il circuito equivalente più semplice che si può avere è quello chiamato circuito di Randles (caratteristico dei fenomeni di corrosione controllati dalla semplice attivazione) che è riportato in Fig. 2.5

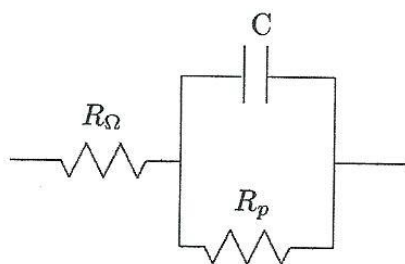


Fig. 2.5 Circuito equivalente di Randles

Nel circuito R_{Ω} rappresenta la resistenza della soluzione ed è detta anche resistenza non compensata (poiché non è in parallelo con il condensatore) mentre R_p rappresenta la resistenza a polarizzazione che coincide in pratica con la pendenza della curva E vs I ricavata in condizioni di stato stazionario. In

questo caso il diagramma di Nyquist è un semplice semicerchio come quello rappresentato in Fig. 2.6:

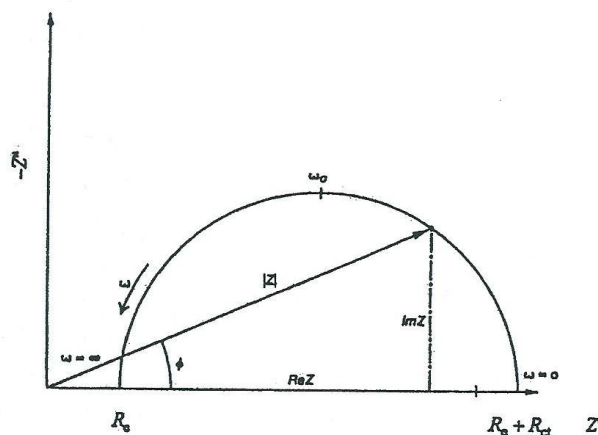


Fig. 2.6 Diagramma di Nyquist nel caso del circuito ideale di Randles

Le estrapolazioni a frequenza infinita e a frequenza nulla danno rispettivamente R_{Ω} e $R_{\Omega} + R_p$.

In realtà il circuito di Randles è valido solo per descrivere il comportamento di pochi sistemi elettrochimici estremamente semplici. Quando ad esempio il processo di corrosione è controllato dalla diffusione all'interno dell'elettrolita, bisogna includere nel circuito l'elemento Warburg come in Fig. 2.7:

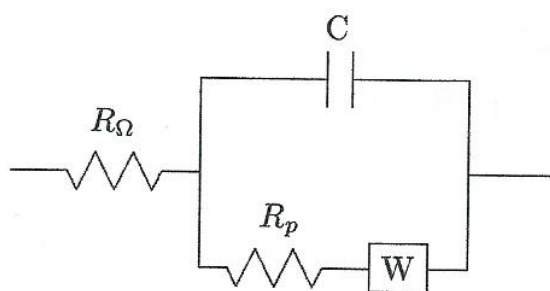


Fig. 2.7 Circuito equivalente di uno strato semplice con parziale controllo diffusivo

Bisogna sottolineare come in verità gli spettri di impedenza siano molto complessi e difficili da interpretare: nei diagrammi di Nyquist non si ha quasi mai l'andamento ideale a semicerchio e l'interpretazione, così come la ricerca

della resistenza a polarizzazione, è molto complessa. Nei diagrammi di Nyquist si possono avere, ad esempio, dei comportamenti pseudo-induttivi alle basse frequenze, che però possono essere causati da un artefatto sperimentale, cioè il materiale inizia a corrodersi durante la prova. Di conseguenza, in realtà, si deve scegliere un circuito equivalente che approssima il comportamento reale.

Due circuiti equivalenti abbastanza utilizzati per rappresentare gli strati passivanti sono quelli riportati in Fig. 2.8. Nel circuito a) R_Ω è la resistenza della soluzione, R_1 è la resistenza attraverso i percorsi conduttivi (come ad esempio i pits passanti) dello strato passivante, il parallelo tra R_2 e Q_1 rappresenta l'impedenza caratteristica dello strato passivante mentre Q_2 rappresenta l'impedenza della porosità. Nel circuito b) R_{coat} e C_{coat} vanno a costituire l'impedenza dello strato passivante (il contributo ad alte frequenze) e R_{corr} e Q_{dl} sono la resistenza a corrosione e l'impedenza del doppio strato elettrico, che danno il proprio contributo alle basse frequenze.

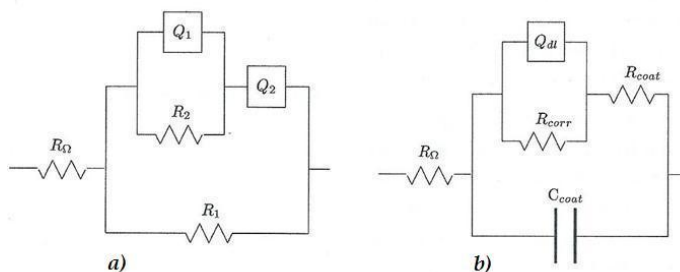


Fig. 2.8 Circuiti equivalenti che descrivono strati passivati.

Stabilito il circuito equivalente che rappresenta la situazione, si possono trovare i parametri (quindi i vari R , C , Q ecc) che meglio fittano i punti sperimentali misurati e con i quali si erano costruiti i diagrammi di Nyquist.

Dettaglio strumentazione e parametri strumentali impiegati

Potenzio stato Solatron Schlumberger 1255 HF Frequency Response Analyser (FRA), collegato ad un potenziostato- galvanostato EG &G Princeton Applied Research (PAR) mod. 273 collegato ad un pc IBM compatibile; viene usato il protocollo di comunicazione fornito dall'interfaccia IEEE 488 ed il software commerciale a disposizione che consente la programmazione della misura, l'acquisizione in tempo reale dei dati e la successiva elaborazione.

2.2.3 Prove elettrochimiche in regime statico (OCV)

E' stato misurata la variazione del potenziale di libera corrosione in funzione del tempo in un sistema a circuito aperto.

Dettaglio strumentazione impiegata

Potenzio stato AMEL 7060 interfacciato con pc dotato di software "Junior Assist".

2.2.4 Analisi per riduzione elettrochimica sequenziale (SERA) [26], [27]

Nella tecnica di analisi per riduzione elettrochimica sequenziale, è applicata una corrente catodica costante tra la superficie del metallo ed un contro elettrodo inerte. Il cambiamento di potenziale che ha luogo durante il processo di riduzione per la superficie di un metallo ricoperta da ossidi è registrato in funzione del tempo. Le curve E vs t consistono in una serie di plateaus caratteristici di ciascun tipo di ossido ridotto.

Dettaglio strumentazione e parametri impiegati

Potenziostato AMEL 551 accoppiato con un generatore di funzioni AMEL 567 interfacciato con pc con software di gestione "Softassist".

E' stata applicata una corrente di $-20\ \mu\text{A}$ ed è stata valutata la variazione del potenziale di riduzione in funzione del tempo al fine di valutare le differenze di composizione dell'ossido superficiale per il materiale puro e per il materiale ossidato.

2.2.5 Reagenti impiegati per la preparazione delle soluzioni utilizzate per le prove elettrochimiche

H_2SO_4	Carlo Erba ISO-For analysis 96%
H_3BO_3	Carlo Erba minimum essay 99.5%
NaCl	Sigma-Aldrich max 0.00002 Al
NaB_4O_7	Carlo Erba tit.min. 98%
Ar	SIAD 99,9995%

2.3 Analisi di superficie

2.3.1 Spettroscopia di massa degli ioni secondari (SIMS) [28]

La spettroscopia SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) è una delle tecniche più utilizzate per lo studio delle superfici; soprattutto per la sua sensibilità (ordine dei ppm). Presenta uno spessore minimo analizzabile inferiore al nanometro che consente di analizzare rivestimenti superficiali anche molto sottili. La tecnica si basa sul bombardamento della superficie del campione con

un fascio primario di ioni (tipicamente Cs^+ , Ar^+ , N_2^+ , O_2^+) con energia compresa tra 0,1 e 20 KeV. Gli ioni forniscono, attraverso una serie di collisioni in cascata, l'energia necessaria a causare uno "sputtering" degli atomi della superficie. Il 90% degli atomi estratti provengono dallo strato atomico più esterno. Le collisioni che causano l'espulsione degli atomi avvengono in realtà ad energie molto minori rispetto all'energia del fascio primario; le energie delle particelle espulse variano tra 50 e 100 eV. La loro carica non è legata a quella degli ioni del fascio primario ma agli scambi di carica tra i livelli elettronici di valenza di questi ultimi e quelli del solido. Solo una piccola parte delle particelle espulse è ionizzata (ioni secondari) ed è questa ad essere analizzata con uno spettrometro di massa per determinare il rapporto massa/carica.

Lo strumento è schematizzato in Fig. 2.9:

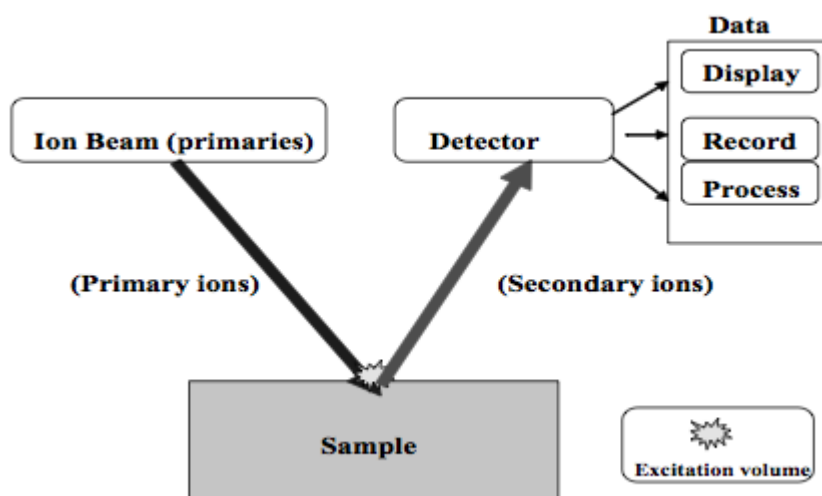


Fig. 2.9 Schema a blocchi dello strumento per misure SIMS

Durante lo sputtering gli ioni del fascio primario vengono impiantati sulla superficie del campione, alterando la composizione della struttura; tuttavia dopo un certo sputtering si crea un equilibrio tra atomi impiantati ed estratti.

La serie di collisioni in cascata che portano allo sputtering e all'impianto di ioni esterni nel campione è schematizzata in Fig 2.10:

Le analisi vengono svolte in vuoto e la qualità del vuoto è molto importante: se infatti sono presenti particelle estranee sulla superficie queste vengono comunque sputterate e analizzate rendendo più complesso interpretare i risultati.

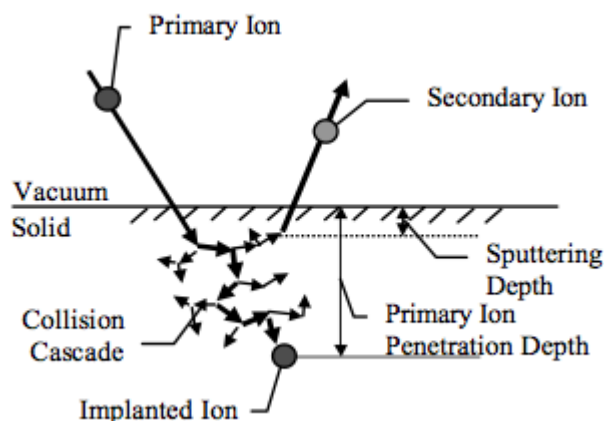


Fig. 2.10 Schematizzazione delle collisioni in cascata che portano allo sputtering

La sensibilità della tecnica nell'individuare un certo elemento è legata al meccanismo di formazione degli ioni secondari che dipende dalla probabilità di ionizzazione di quell'elemento. Questa probabilità, e quindi la sensibilità della tecnica, sarà aumentata se sulla superficie del materiale si trovano degli atomi molto elettronegativi (come ad esempio l'ossigeno) che stimolano l'emissione di ioni positivi, oppure molto elettropositivi (come metalli alcalini e alcalino-terrosi) che stimolano l'emissione di ioni negativi. A svolgere questa funzione sono chiamati anche gli ioni del fascio primario, impiantati sulla superficie del campione, che aumentano di molti ordini di grandezza la resa del processo di ionizzazione. Dovendo studiare la presenza sulla superficie di una certa specie atomica bisogna tener conto di questo "effetto matrice" ovvero dell'influenza dell'intorno chimico sulla probabilità di ionizzazione e la formazione di clusters.

Esistono essenzialmente due tipi di spettroscopia di massa degli ioni secondari:

- SIMS statico, con cui si studiano gli strati più esterni senza modificare la struttura e la composizione interna. Si utilizza una quantità molto

limitata di ioni primari con densità di corrente intorno a $10^{-9}\text{A}/\text{cm}^2$.

L'ipotesi fondamentale è che ogni ione impatta la superficie su di un sito non danneggiato. Lavorando in questo modo si riesce a limitare l'analisi praticamente ad un monostrato di atomi sulla superficie.

- SIMS dinamico, con cui il materiale viene eroso, usando fasci ionici con densità di corrente di qualche mA/cm^2 e con cui si vanno a costruire dei profili di concentrazione in funzione della profondità.

La corrente i_i , relativa ad un certo ione i -esimo, filtrata in base alla massa o all'energia, può essere diagrammata:

- contro il tempo per dare profili di concentrazione
- contro la massa per dare spettri di massa
- contro l'energia per dare spettri di energia

E' possibile costruire anche immagini tridimensionali relative alla composizione. Quando si analizzano poi gli spettri bisogna tener conto della possibilità di avere delle specie aventi dei rapporti massa/carica simili: la riga di un certo atomo può risultare ad esempio sovrapposta a quella di un cluster. In questo caso, per distinguere i due contributi, si può ricorrere ad un filtro di energia, almeno quando i due spettri in energia sono diversi. La capacità comunque di distinguere tra specie con rapporti massa su carica simili dipende dalla "sensibilità in massa" dello spettrometro utilizzato.

Un problema può essere costituito dal caricamento del campione, se questo è isolante, ad opera sia degli ioni del fascio primario sia di quelli secondari; infatti può cambiare la distribuzione energetica degli ioni secondari e si può ridurre di molto l'intensità dei segnali. L'impiego di un neutralizzatore (electron gun), che fornisce elettroni a bassa energia, consente di mantenere l'elettroneutralità.

Dettaglio strumentazione e parametri impiegati

Spettrometro di massa a settore magnetico CAMECA IMS-4f, che lavora con un fascio primario di ioni Cs^+ di energia pari a 14.5 keV. Sono state analizzate superfici di area circolare con diametro pari a 60 μm da cui sono stati raccolti ioni secondari $^{12}\text{C}^-$, $^{18}\text{O}^-$, $^{52}\text{Cr}^-$, $^{56}\text{Fe}^-$, $^{58}\text{Ni}^-$. La misura della profondità viene effettuata misurando il cratere formato in seguito all'analisi con un profilometro TECNOR P10 e assumendo come costanti le velocità di sputtering.

2.3.2 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) [29], [30]

Quando un sistema viene colpito con un flusso di fotoni aventi sufficiente energia ($h\nu$) è possibile osservare un'emissione indotta di elettroni. Tale fenomeno è chiamato fotoemissione e gli elettroni prendono il nome di fotoelettroni. In tale processo fisico un fotone viene assorbito da un elettrone del sistema in esame e, se il fotone possiede energia superiore ad un dato valore, l'elettrone eccitato si troverà in uno stato non legato, fuoriuscendo dal sistema con una certa energia cinetica. Il bilancio energetico è

$$h\nu = BE + E_k + w$$

dove $h\nu$ rappresenta l'energia del fotone, ed E_k l'energia cinetica che avrà l'elettrone estratto. BE indica l'energia di legame (binding energy) e w la funzione lavoro dello spettrometro, fattore di correzione che tiene conto dell'intorno elettrostatico nel quale l'elettrone è generato e misurato.

In generale un flusso di fotoni aventi energia sufficiente può estrarre elettroni da gusci atomici diversi e da atomi di diverse specie, ognuna delle quali avrà BE diverse. Ciò implica che anche utilizzando una radiazione incidente monocromatica si avrà una fotoemissione a diverse energie e poiché i livelli

energetici occupati dagli elettroni sono quantizzati questo implica in una distribuzione di energie consistenti in una serie di picchi.

La tecnica XPS utilizza una radiazione incidente avente energia dell'ordine dei KeV che permette quindi lo studio degli elettroni appartenenti ai gusci più interni degli elementi costituenti il campione. Questi elettroni avranno energie di legame caratteristiche per ogni elemento a cui appartengono e ne permettono il riconoscimento, inoltre tutte le energie di legame sono influenzate da svariati fattori tra i quali lo stato chimico dell'elemento da cui il fotoelettrone viene emesso. La tecnica in esame permette quindi oltre all'individuazione qualitativa delle specie appartenenti al campione, la loro valutazione in termini quantitativi, e di ottenere informazioni sullo stato di ossidazione ed eventuali interazioni chimiche con l'intorno.

Il processo di fotoemissione comporta la formazione di una lacuna elettronica nel livello da cui viene emesso il fotoelettrone. Si può parlare di decadimento di una lacuna quando questa viene riempita da parte di un elettrone, in stato legato, proveniente da livelli energetici superiori. Successivamente il processo può continuare con l'emissione di un altro elettrone e se l'energia liberata dalla transizione di decadimento viene ceduta a quest'ultimo, tale fenomeno è denominato emissione *Auger*. Nel caso in cui, invece, l'energia liberata dalla transizione non venga ceduta ad un altro elettrone, questa verrà liberata sotto forma di un fotone avente determinata energia (fluorescenza di raggi X). I due processi di decadimento della lacuna sono tra loro competitivi, in quanto entrambi avvengono a carico della stessa lacuna elettronica (Fig. 2.11); è stato però osservato che l'emissione di fotoelettroni Auger è prevalente nel caso di atomi leggeri ($Z \leq 35$) mentre la fluorescenza è prevalente per gli atomi pesanti. Va notato che nel caso di emissione Auger i corrispondenti elettroni genereranno un segnale sullo spettro XPS. La presenza di picchi Auger, anch'essi caratteristici di un dato elemento e, usualmente, di un certo stato chimico, facilita l'interpretazione degli spettri XPS ed il riconoscimento delle specie presenti.

La tecnica XPS è detta di “superficie”. La profondità di assorbimento dei fotoni X è generalmente nell’ordine dei μm ; nel cammino di uscita dal campione, però, i fotoelettroni possono subire, oltre a degli urti elastici, anche delle interazioni di tipo anelastico che ne diminuiscono l’energia e attenuano il flusso in uscita. Tali processi sono particolarmente importanti in quanto limitano la profondità dalla quale i fotoelettroni possono giungere in superficie senza subire *scattering* garantendo la sola risposta di superficie (da profondità non superiori a qualche nm). In ogni caso, in uno spettro XPS, tutti gli elettroni subiscono una certa

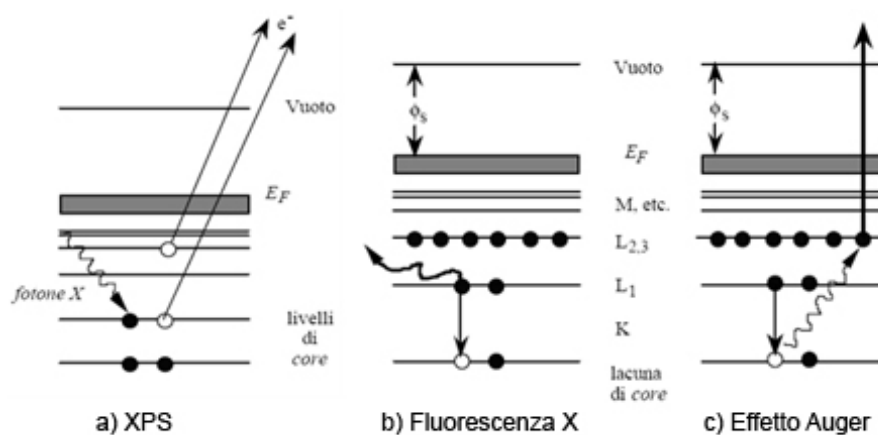


Fig. 2.11 Rappresentazione dei fenomeni xPS, fluorescenza e Auger

diffusione dovuta ai fenomeni anelastici e danno origine, perdendo una parte della loro energia cinetica, ad un significativo segnale di fondo.

In uno spettro XPS viene normalmente riportata una distribuzione di fotoelettroni in funzione del valore di BE (o più raramente di energia cinetica) e per un’analisi accurata vengono raccolti due tipi di spettri su cui procedere con l’indagine. In primo luogo si raccoglie quello che viene definito spettro di *Survey* (Fig. 2.12), registrato a bassa risoluzione ma in tutto il campo di energie disponibili. Questo spettro risulta adatto ad una prima indagine di tipo qualitativo, rende possibile infatti un rapido riconoscimento delle specie presenti nel campione, tramite confronto delle BE dei picchi con spettri presenti in letteratura, e l’eventuale individuazione di specie contaminanti indesiderate. Successivamente vengono raccolti gli spettri di tipo *Multiplex* dei picchi

giudicati più importanti che, raccolti ad alta risoluzione, permettono una più accurata analisi qualitativa e quantitativa.

Nello spettro è riconosciuta la struttura “primaria”, composta dai picchi di origine fotoelettronica diretta e dai picchi dovuti al fenomeno Auger. Nel primo caso i picchi vengono indicati utilizzando una nomenclatura spettroscopica, che prevede di riportare l’elemento a cui appartengono, seguito dalle indicazioni del numero quantico principale n e dalla lettera indicante il numero quantico secondario l (s,p,d,f... per $l=0,1,2,3...$), infine al pedice viene riportato il valore di

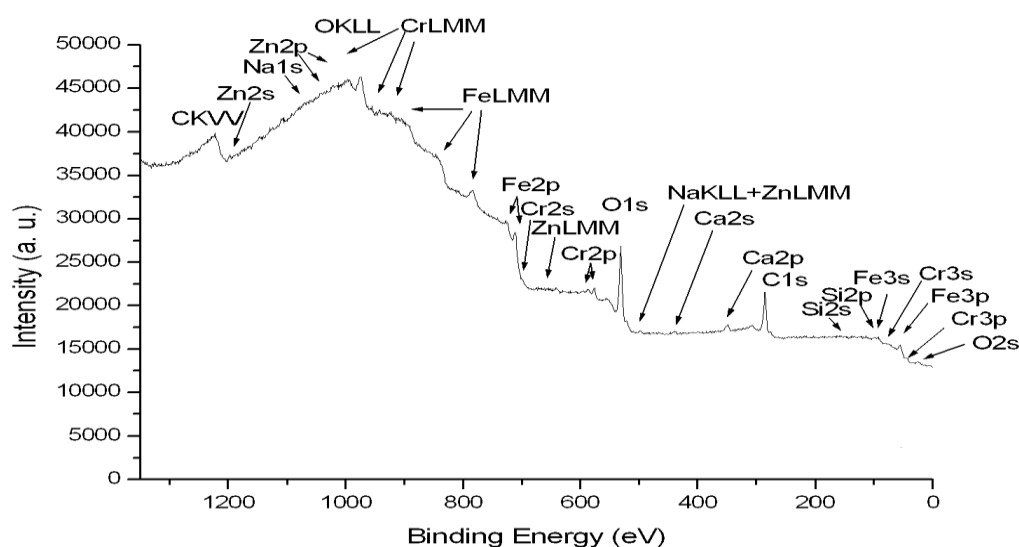


Fig. 2.12 Spettro survey dell'acciaio inossidabile AISI 304L

j cioè il momento angolare totale. Nel caso di picchi Auger questi vengono indicati con la notazione classica dei raggi X secondo la quale il numero quantico principale va sostituito con le lettere K, L, M... maiuscole per $n=0, 1, 2...$ mentre le varie combinazioni possibili per l e j (numero quantico secondario e momento angolare totale) sono indicate con 1,2,3... Si arriva così ad avere una notazione costituita, oltre che dall'elemento che dà origine al picco, da tre lettere che indicano rispettivamente il sottoguscio della lacuna iniziale, quello da cui deriva l'elettrone che va a colmare il vuoto ed infine il livello di espulsione del secondo elettrone. Oltre ad una struttura primaria nello spettro XPS vi è anche una struttura detta “secondaria”, composta da: picchi dovuti alla

sorgente che vengono definiti *satellite* e *fantasma*; picchi formati da processi multielettronici che danno origine a picchi di *shake-up* o *shake-off* (Tab. 2.4).

La posizione del picco nella tecnica XPS, non risulta di grande importanza per la determinazione di un elemento, ma anche perché è in grado di indicare la presenza di eventuali interazioni con l'intorno chimico. Quando uno dei picchi di uno spettro d'insieme viene esaminato in condizioni di più elevata risoluzione di energia, si trova che la posizione del massimo dipende in piccola misura anche dall'intorno chimico dell'atomo responsabile del picco. Questo indica che le variazioni del numero di elettroni di valenza e tipo di legami che essi formano influenzano le energie di legame degli elettroni interni.

Tab.2.4 Fenomeni che portano alla formazione di una struttura secondaria nello spettro XPS e loro descrizione.

<i>Fenomeno</i>	<i>Causa</i>	<i>Effetto</i>
Picchi satellite	non monocromaticità della sorgente	Elettrone che da uno stesso livello energetico viene emesso con diverse energie cinetiche
Picchi fantasma	Presenza di impurezze sulla sorgente	Emissione dalla sorgente anche alle frequenze degli inquinanti
Shake-up	Il fotoelettrone trasferisce energia ad un elettrone di valenza provocandone l'eccitazione	Picchi con valore di BE più alta
Shake-off	Il fotoelettrone trasferisce energia ad un elettrone di valenza provocandone la ionizzazione	Picchi con valore di BE più alta

Le energie di legame aumentano se lo stato di ossidazione diventa più positivo. Questo spostamento chimico (chemical shift) può essere spiegato assumendo che l'attrazione del nucleo per un elettrone interno viene diminuita dalla presenza degli elettroni esterni. Quando uno di questi elettroni viene rimosso, la carica effettiva sentita dagli elettroni interni risulta aumentata e ne consegue

quindi un aumento dell'energia di legame. La variazione dei valori rilevati di BE può essere dovuta al fatto che la rimozione di un elettrone dalla superficie, causata dall'impatto con un fascio di particelle neutre, porta alla formazione di cariche positive residue. Questo fenomeno può risultare un problema notevole ed inficiare i risultati dell'analisi. Infatti se consideriamo il formarsi di una superficie carica positivamente, dopo il rilascio di un fotoelettrone, questa sarà in grado di interagire con i fotoelettroni successivi diminuendone l'energia cinetica e conseguentemente aumentando la BE osservata. Tale fenomeno si ripete in egual modo per tutte le emissioni fotoelettroniche i cui segnali risulteranno quindi spostati di un'identica quantità. Sarà quindi necessario, per ovviare a questo inconveniente, scegliere un valore di riferimento in base al quale effettuare una calibrazione idonea. La tecnica XPS non permette un'analisi quantitativa in termini assoluti, ma di tipo relativo. E' infatti possibile effettuare una misura di concentrazione relativa ad un atomo rispetto al numero totale di atomi presenti nel volume analizzato. Ciò è dovuto al fatto che per avere un'analisi qualitativa assoluta sarebbe necessario avere il valore esatto di alcuni parametri strumentali che invece non sono conosciuti, tali parametri però si possono ragionevolmente considerare costanti per una stessa analisi, a maggior ragione per picchi con BE non molto diverse tra loro, permettendo quindi l'analisi quantitativa di tipo relativo. Allo scopo di ottenere il valore di concentrazione relativa viene misurata l'area sottesa ai picchi elementari in esame e messa in relazione percentuale con l'area sottesa totale raccolta. Normalmente viene scelto il picco più intenso di ogni elemento, che va comunque corretto per un parametro empirico fornito dalla casa produttrice dello strumento.

E' richiesto di operare in condizioni di ultra alto vuoto (Ultra High Vacuum, UHV $\approx 10^{-7}$ Pa), sia per evitare interazioni tra fotoelettroni uscenti e molecole di gas residuo, sia per prevenire l'accumulo di contaminante sulla superficie del campione durante l'esecuzione dell'analisi.

La radiazione, prodotta dalla sorgente, colpisce il campione posto in camera di analisi, dando luogo al fenomeno di fotoemissione. Gli elettroni così espulsi raggiungono un analizzatore elettrostatico a superfici emisferiche concentriche (CHA) dove vengono separati in base alle loro energie cinetiche. La corrente elettronica in uscita dall'analizzatore, dopo essere stata amplificata, viene registrata e porta all'acquisizione dello spettro.

La sorgente è normalmente costituita da un catodo che emette elettroni lenti, questi vengono accelerati e fatti collidere con un anodo, si vengono così a creare delle lacune elettroniche che vengono colmate da elettroni dei gusci più esterni dando luogo ad emissione di radiazioni X.

Gli anodi più comunemente usati come sorgenti sono in Alluminio e Magnesio. Per mantenere la condizione di UHV necessaria nella camera di analisi, nonché nella zona della sorgente, dell'analizzatore e del rivelatore, vengono sfruttate varie pompe di diversa natura. Innanzitutto una pompa rotativa genera un prevuoto portando la pressione a circa 10^{-1} Pa, successivamente si migliora il vuoto portandolo nella precamera di introduzione a circa 10^{-5} Pa (mediante una pompa turbo molecolare, cioè una turbina ruotante ad alta velocità) e nella camera d'analisi alla pressione di 10^{-7} Pa circa (utilizzando una pompa ionica, nella quale le molecole di gas reattivi vengono ionizzate e fatte reagire con atomi di titanio metallico in modo da produrre composti non volatili). Si può successivamente migliorare ulteriormente la qualità del vuoto nella camera d'analisi dello strumento tramite utilizzo di una pompa a sublimazione di titanio dove le molecole di ossigeno o umidità ancora presenti in camera vengono fatte reagire con atomi di titanio sublimati da un filamento attraversato da corrente elettrica.

Dettaglio strumentazione e parametri impiegati

X-Ray Photoelectron Spectroscopy Perkin Elmer Φ5600ci dotato di sorgente a doppio anodo (Al/Mg) e sorgente monocromatica con anodo di AlK_α (1486.6 eV). Gli spettri sono stati acquisiti sia in modalità survey raccogliendo il segnale in bassa risoluzione ogni 1.0 eV (pass energy 187.85 eV) sia in modalità multiplex in alta risoluzione (0.2 eV, pass energy 58.7 eV). Sono state analizzate aree circolari di 0.8 mm di diametro e per raccogliere il segnale in uscita è stato impiegato un CHA (Concentric Hemispherical Analyzer). Tutti gli spettri sono stati calibrati facendo riferimento al picco C1s al quale viene imposto un valore di BE pari a 285.0 eV. La deconvoluzione dei picchi è stata effettuata con il software XPS peak 4.1.

2.4 Tecniche di osservazione [29], [31]

2.4.1 Microscopia ottica metallografica

L'insieme dei "costituenti strutturali", la loro disposizione, forma e dimensione definiscono la struttura di un materiale metallico che può essere osservata al microscopio ottico metallografico.

Per poter essere osservati al microscopio ottico i campioni devono essere adeguatamente preparati. In particolare sono necessarie le fasi di:

- Levigatura eseguita a umido con carte abrasive di granulometria decrescente, utilizzando una lappatrice.
- Lucidatura meccanica chimica o elettrochimica. Tale fase è di elevata importanza perché permette di ottenere la finitura superficiale necessaria

all'osservazione al microscopio con l'eliminazione dei residui strati di metallo alterato dalle precedenti operazioni.

- Attacco chimico o elettrochimico. Viene effettuato sul campione lucidato allo scopo di mettere in evidenza, per mezzo del contrasto ottico, la struttura, la presenza di fasi diverse, la precipitazione di certi costituenti a bordo grano. L'attacco aggredisce alcuni costituenti specifici (richiedono una minore energia di attivazione per la reazione rispetto agli altri costituenti) e permette la loro individuazione. La scelta del tipo di attacco dipende fortemente dal tipo di metallo.

Un microscopio ottico è schematizzato come in Fig. 2.13

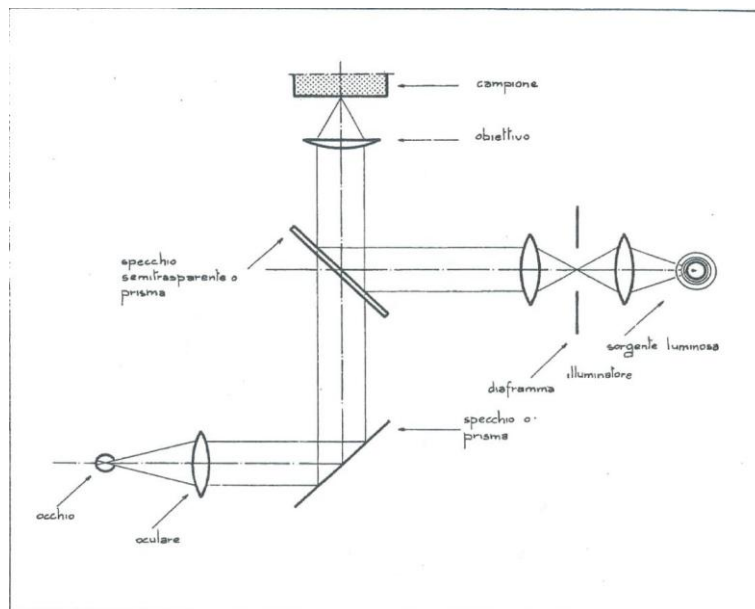


Fig.2.13 Schema microscopio ottico

In un microscopio ottico l'ingrandimento, definito come il rapporto tra la distanza tra due punti dell'immagine e la distanza tra gli stessi due punti misurata sulla superficie del campione, è compreso tra 50 e 1000. Si determina eseguendo il prodotto tra gli ingrandimenti dell'obiettivo e dell'oculare.

L'apertura angolare α è definita come il semiangolo formato dal cono di raggi che dalla superficie dell'oggetto entrano nella lente. Tipicamente si ha che $10^\circ < 2\alpha < 140^\circ$.

L'apertura numerica NA di una lente è definita come:

$$NA = n \sin \alpha$$

dove α è l'apertura angolare e n l'indice di rifrazione del mezzo posto tra l'oggetto e la lente (0,95 per obbiettivi in aria).

Il potere risolutivo si definisce come la minima distanza tra due punti dell'oggetto distinguibili e può essere calcolato come:

$$d = 0.61 \frac{\lambda}{NA}$$

dove λ è la lunghezza d'onda della luce incidente e al suo variare cambia il potere risolutivo. Dal momento che l'occhio umano può distinguere due punti solo se distano almeno 0,2 mm e che il potere risolutivo dei normali microscopi ottici non scende sotto i 2000 $\text{\AA}$, l'ingrandimento massimo ottenibile con un microscopio ottico è:

$$I_{\max} = \frac{d_{\text{immagine}}}{d_{\text{oggetto}}} = \frac{0.2 \text{ mm}}{2000 \text{ \AA}} = 1000$$

La profondità di campo è la massima distanza tra due diversi punti dell'oggetto contemporaneamente a fuoco e si può calcolare come:

$$PC = \frac{K}{I \cdot NA}$$

con K costante.

Vanno inoltre tenute in considerazione le aberrazioni ottiche, difetti dei sistemi ottici indipendenti dalla perfezione costruttiva delle lenti, ma conseguenza diretta delle leggi della riflessione e di rifrazione della luce su superfici sferiche.

Dettaglio strumentazione

Microscopio metallografico Leica DM 100. E' statao impiegato dopo le fasi di levigatura e lucidatura delle sezioni metallografiche sottoposte ad attacco chimico.

2.4.2 Reagenti impiegati per la preparazione delle soluzioni utilizzate per gli attacchi chimici

FeCl ₃	Fluka, >98%
HCl	Sigma-Aldrich puriss. p.a.
HNO ₃	Sigma-Aldrich reagent grade >90%
CH ₃ CH ₂ OH	Sigma Aldrich, denatured

2.4.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM) l'immagine viene prodotta operando una scansione della superficie del campione con un sottile fascio di elettroni e rappresentando sullo schermo di un tubo a raggi catodici l'intensità con cui gli elettroni vengono emessi in funzione della loro posizione. I campioni da esaminare devono essere sufficientemente conduttori o resi tali mediante deposito di uno strato metallico; un campione non conduttore si caricherebbe infatti elettricamente causando distorsioni nell'immagine. Lo schema generale della struttura di un SEM è quello rappresentato in Fig.2.14.

Un fascio di elettroni viene emesso da un filamento per effetto termoionico, accelerato dal campo elettrico esistente tra il filamento stesso (catodo) e l'anodo collegato a massa.

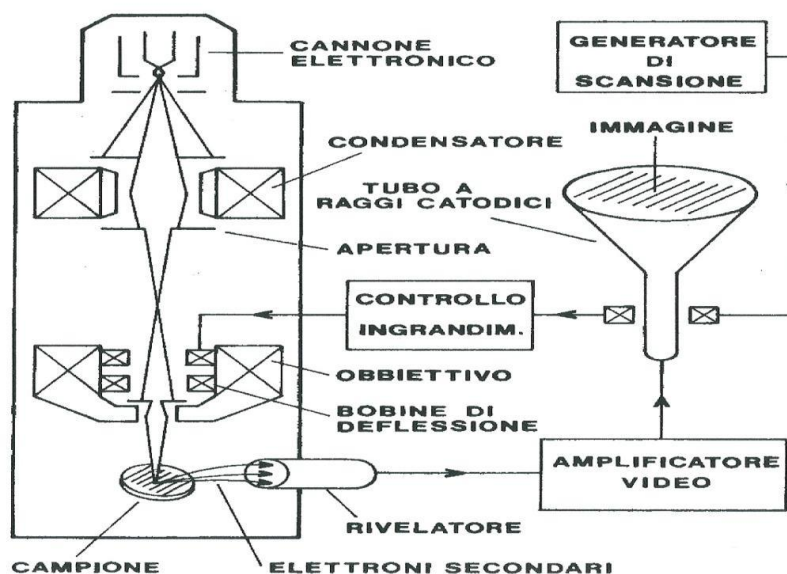


Fig. 2.14 Scema a blocchi di un SEM

Il fascio viene focalizzato in una colonna sotto vuoto (circa 10^{-5} torr) mediante un sistema di lenti elettromagnetiche (due lenti condensatrici e una obiettivo) in modo da ottenere un fascio finale di sezione molto piccola (10nm in strumenti standard, 1nm in strumenti ad alta risoluzione). Il fascio di elettroni focalizzati costituisce la sonda dello strumento; viene scansionata la superficie del campione per effetto di due coppie di bobine di deflessione incorporate nell'obiettivo che lo fanno muovere secondo righe parallele. Un sistema di movimentazione del porta campioni consente di spostare quest'ultimo rispetto alla sonda in modo da variare la zona del campione in esame.

Con un rivelatore viene raccolto il segnale la cui intensità è poi utilizzata per regolare la luminosità dello "spot" di un tubo a raggi catodici. La posizione dello spot sullo schermo viene comandata dallo stesso generatore che alimenta sia le bobine di deflessione della sonda che quelle di deflessione dello spot del tubo a raggi catodici. Si ottiene così un sincronismo tra la scansione del campione da parte della sonda e quella dello spot sullo schermo.

L'immagine al SEM è data quindi dall'analisi punto a punto delle particelle e/o radiazioni emesse a causa dell'interazione con il fascio di elettroni e il contrasto

è dovuto al diverso numero o energia delle particelle che arrivano al rivelatore. La tipologia di particelle che vengono rivelate determina la modalità operativa con cui si sta utilizzando il microscopio elettronico. Le particelle generate dall'interazione di un fascio di elettroni con un solido sono riassunte in Fig. 2.15

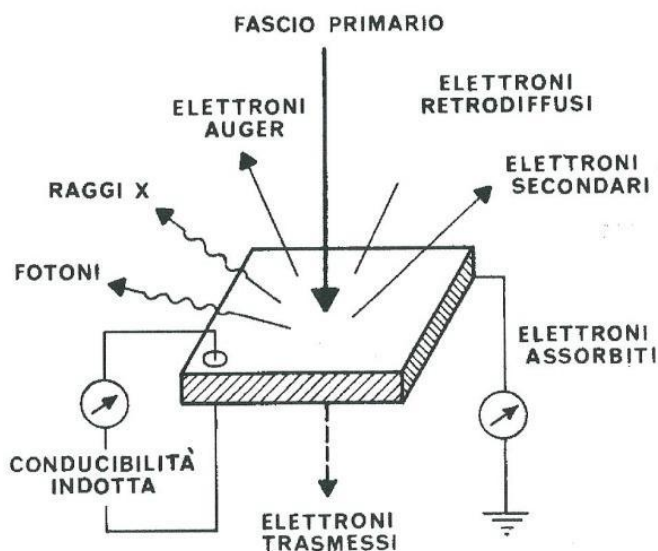


Fig. 2.15 *Interazione di un fascio elettronico con un solido.*

Quando un fascio di elettroni (fascio primario) di qualche decina di KeV colpisce la superficie del materiale da esaminare, una parte degli elettroni viene riflessa e torna indietro dopo aver subito urti elastici con il campo coulombiano degli atomi del campione; questi elettroni sono detti retrodiffusi (backscattered) e non hanno tipicamente subito perdite di energia (oppure queste sono molto piccole). Altri elettroni cedono invece parte della loro energia agli atomi del materiale, tramite urti anelastici con le nubi elettroniche che circondano gli atomi, i quali a loro volta emettono degli elettroni di energia non superiore ai 50KeV detti elettroni secondari.

Se il fascio primario ha energia sufficientemente elevata, esso può ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi colpiti che ritornano al loro stato fondamentale emettendo o fotoni X oppure elettroni Auger, anch'essi di energia quantizzata. Questi fenomeni di interazione accadono in un volume al di sotto

del punto di impatto del fascio, avente una forma a goccia, della lunghezza di circa $1\mu\text{m}$ come quello rappresentato in Fig. 2.16:

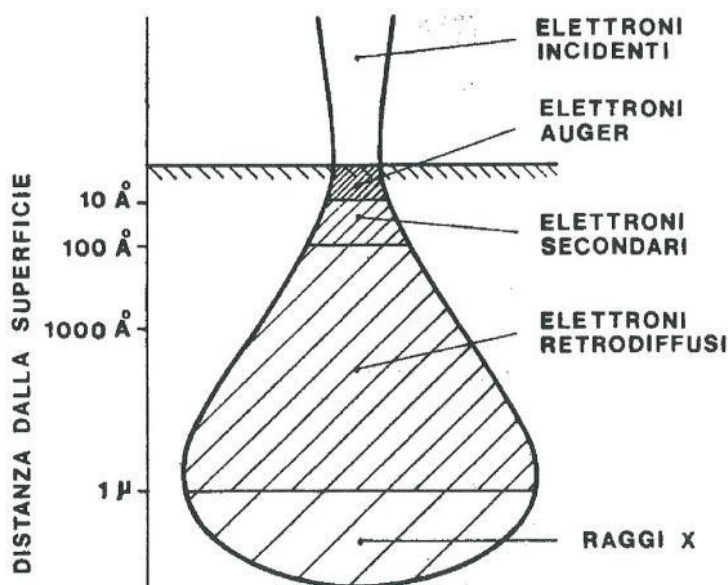


Fig. 2.16 *Rappresentazione schematica dei volumi di emissione delle varie radiazioni per il rame bombardato con elettroni da 30KeV*

Delle particelle generate possono venire rilevate solo quelle che riescono a sfuggire all'esterno del campione cioè tutti i raggi X, quasi tutti gli elettroni retro diffusi, mentre per gli elettroni secondari, vista la loro bassa energia, solo quelli contenuti nei primi 100 Å riescono a sfuggire. Le informazioni che si ottengono analizzando le diverse emissioni sono quindi tra loro assai differenti: gli elettroni backscattered provengono infatti dalla profondità di qualche micron mentre quelli secondari da pochi nanometri. Il modo in cui vengono rilevati gli elettroni è illustrato in Fig.2.17.

Una gabbia di Faraday, polarizzata positivamente rispetto al campione, attira gli elettroni secondari che vengono successivamente accelerati verso un cristallo scintillatore ricoperto da un sottilissimo strato di alluminio e mantenuto a circa $+10\text{ KeV}$.

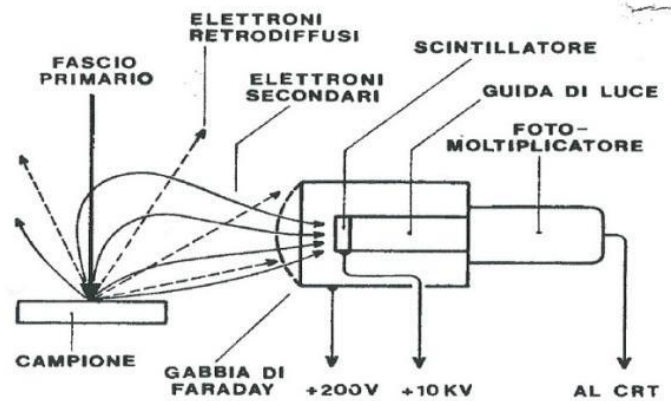


Fig. 2.17 Sistema di rilevazione degli elettroni.

Con l'energia così acquisita gli elettroni sono in grado di produrre fotoni ottici nello scintillatore, i quali a loro volta entrano in un fotomoltiplicatore che fornisce un segnale elettrico che viene utilizzato per modulare l'intensità dello spot del tubo a raggi catodici e quindi per produrre un contrasto sullo schermo. L'immagine che così si ottiene è un'immagine che ha una notevole analogia con quanto si vedrebbe osservando il campione al microscopio ottico. Ciò accade perché la causa principale di variazione di emissione di elettroni secondari dai diversi punti del campione è legata alla morfologia esterna: l'efficienza di emissione di una certa zona dipende dall'angolo che essa forma con il fascio incidente. In particolare, se il fascio forma un grande angolo con la normale alla superficie del campione, in quel punto l'emissione sarà più intensa; ecco perché nelle immagini gli spigoli e le creste del campione risultano essere molto luminose. Riassumendo: con gli elettroni secondari si osserva la morfologia del campione e questa osservazione è indipendente dalla posizione reciproca del rivelatore e del punto di generazione, visto che quasi tutti gli elettroni secondari vengono raccolti verso il rivelatore.

Tra le immagini ottenibili al SEM quella con elettroni secondari è quella che fornisce la massima risoluzione, tanto da essere indicata tipicamente come risoluzione dello strumento. La risoluzione dipende principalmente dal diametro del fascio con cui viene scansionata la superficie: minore è il diametro

maggiore è la risoluzione. La qualità dello strumento è legata al diametro della sonda, ossia alle caratteristiche dell'ottica elettronica. Alla risoluzione è legato l'ingrandimento massimo significativo, cioè quello oltre il quale non si osservano nuovi dettagli. Viste le migliori risoluzioni (intorno ai 5nm rispetto ai 2000 Å dell'ottico) con il SEM si riescono ad ottenere ingrandimenti molto superiori rispetto al microscopio ottico: si va dai 10 ai 200000 ingrandimenti.

Il segnale complessivo è generalmente dovuto essenzialmente agli elettroni secondari che vengono totalmente convogliati verso il rivelatore. Si può tuttavia modificare il sistema in modo da rivelare i soli elettroni retrodiffusi: questo si ottiene eliminando la tensione di polarizzazione della gabbia di Faraday e quella dello scintillatore. In questo modo il rivelatore diviene insensibile agli elettroni secondari che non hanno energia sufficiente ad eccitare lo scintillatore e rileva solo quelli retrodiffusi, che hanno energia elevata. E' necessario operare con correnti molto più elevate per ottenere delle buone immagini visto che solo una parte dei backscattered viene catturata.

Nelle immagini con elettroni retrodiffusi il contrasto dipende sia dalla morfologia che dalla composizione. Il contrasto legato alla morfologia è dovuto all'efficienza di rilevazione degli elettroni a differenza di quanto accade con gli elettroni secondari in cui, come detto, conta l'efficienza di produzione. Gli elettroni retrodiffusi seguono traiettorie rettilinee e sono rivelati solo se il punto di produzione è in linea di collegamento ottico con il rivelatore. Ciò dà luogo a ombre molto nette nelle zone non viste dallo scintillatore, e in cui quindi non si ha la rilevazione di elettroni backscattered. Il contrasto è legato alla composizione e il rendimento di produzione di elettroni retro diffusi dipende notevolmente dal numero atomico dell'elemento colpito da fascio primario. In particolare gli atomi con maggior numero atomico hanno una maggiore efficienza di produzione di questi elettroni: nelle immagini ottenute con elettroni retro diffusi le parti più chiare corrispondono ad elementi più pesanti, quelle più scure ad elementi più leggeri.

Con i backscattered è quindi possibile avere informazioni sia sulla morfologia che sulla composizione; queste informazioni possono essere presentate contemporaneamente oppure i due contributi al contrasto possono essere separati. La separazione avviene usando una coppia di rivelatori disposti sopra il campione in posizione simmetrica rispetto all'asse della sonda. I segnali dei due rivelatori variano infatti in fase tra loro secondo le variazioni del numero atomico (Fig. 2.18a), mentre variano con fase opposta tra loro per le variazioni morfologiche (Fig. 2.18b). Sommando i due segnali si elimina il contrasto morfologico e si rafforza quello del numero atomico, facendone invece la differenza si elimina il contrasto del numero atomico e si rafforza quello dovuto alla morfologia. I raggi X e gli elettroni Auger hanno energie quantizzate caratteristiche degli atomi da cui provengono e possono essere utilizzati per ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione. L'EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) se accoppiato al SEM, consente l'analisi dei raggi X emessi attraverso l'ottenimento di diagrammi in cui si riportano i conteggi per secondo in funzione dell'energia. Dalle posizioni dei picchi si determina la presenza o meno di un certo elemento, dalla loro altezza si valuta la concentrazione relativa.

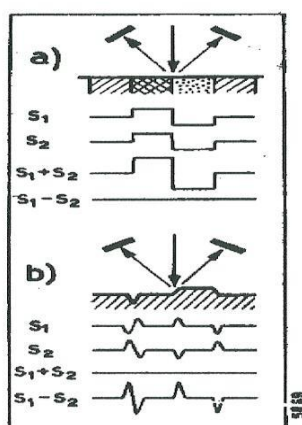


Fig. 2.18 Modalità di utilizzo contemporaneo di due rivelatori per gli elettroni retrodiffusi

Dettaglio strumentazione e parametri impiegati

Microscopio elettronico a scansione LEICA CAMBRIDGE STEREOSCAN 440 accoppiato ad uno spettrometro a dispersione di energia EDS dotato di sonda *PHILIPS EDAX PV 9800*. Tempo di acquisizione del segnale e parametri operativi sono stati di volta in volta ottimizzati in funzione delle caratteristiche da valutare nel materiale in osservazione.

2.5 Materiali impiegati

2.5.1 Acciaio inossidabile AISI 304L: caratteristiche del materiale e preparazione dei provini

I campioni di AISI 304L di composizione riportata in Tab. 2.5 sono stati ricavati da un'unica barra di acciaio e sottoposti a preparazione metallografica classica prima di subire il trattamento superficiale e la successiva caratterizzazione.

Tab. 2.5 *Composizione provini acciaio inossidabile AISI 304L.*

EDAX ZAF Quantification (Standardless)	
Element Normalized	
kV: 25.00	
Element	Wt %
SiK	1.20
CrK	18.72
FeK	72.16
NiK	7.92

2.5.1 Stagno: caratteristiche del materiale e preparazione dei provini

I provini di Sn puro sono stati ricavati da un'unica barra di materiale, inglobati a caldo in resina epossidica, e levigati meccanicamente. La lucidatura finale è stata eseguita con silice colloidale su panno *Struers*.

La procedura di ossidazione superficiale è stata eseguita mantenendo i campioni in stufa a 100°C per un tempo di 5 h.

3. Acciaio inossidabile AISI 304L: trattamenti e caratterizzazione prodotti

3.1 Preparazione campioni e trattamento al plasma

Sono state effettuate due tipologie di trattamento con plasma a pressione atmosferica ad aria. Il plasma è stato mantenuto in movimento sul campione con velocità pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s e $4 \cdot 10^{-3}$ m/s. Oltre ai campioni trattati è stato studiato un campione non trattato per poter effettuare un confronto.

3.2 Analisi della composizione superficiale

3.2.1 *Analisi SIMS* [32]-[40]

Per valutare gli effetti del trattamento con il plasma sulla superficie dell'acciaio sono stati confrontati i campioni trattati alle due diverse velocità con un campione non trattato.

Il profilo della concentrazione di ossigeno è mostrato in Fig. 3.1 dove si denota un arricchimento superficiale per tutti i provini. I risultati mostrano inoltre chiaramente che il trattamento con il plasma porta ad un'ossidazione della superficie, ed in particolare quando eseguito a velocità più lenta porta ad un

aumento dello spessore del film di ossido. Il film passivo di ossido nativo sulla superficie del campione non trattato misura circa 1nm, valore caratteristico per questo tipo di acciai inossidabili, mentre risulta essere di 5nm per il trattamento con il plasma a basse velocità e 4 nm per il trattamento effettuato più velocemente.

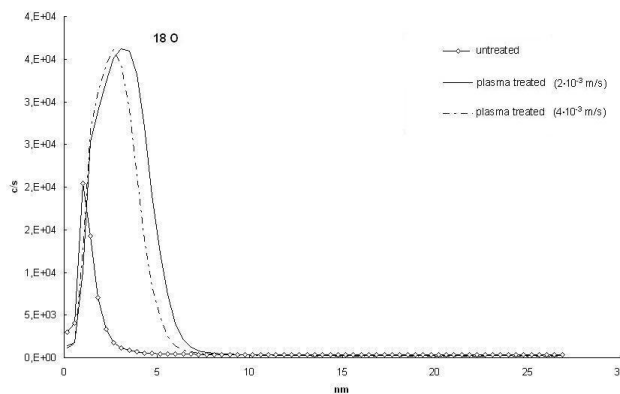


Fig. 3.1 Profilo di profondità per lo ione ^{18}O

E' noto che l'ossido nativo che si forma sulla superficie dell'acciaio inossidabile è costituito da ossidi e idrossidi di Fe e Cr e che non è uniforme con la profondità. E' stata inoltre dimostrata la sua stretta correlazione con la composizione della lega. Alcuni studi riguardanti gli acciai inossidabili austenitici hanno evidenziato che:

- lo strato passivo è formato principalmente da Fe e Cr e che Cr è situato nelle zone più interne dello strato.
- Ni è meno soggetto ad essere ossidato ed è stato trovato all'interfaccia tra lo strato passivo ed il substrato.

Nello strato passivo nativo è stata registrata la presenza di Fe, Cr e Ni (Fig. 3.2) ma dal momento che il SIMS non possiede una risoluzione per profondità minori di 1 nm, non è stato possibile ottenere informazioni sulla distribuzione di questi elementi nell'ossido nativo.

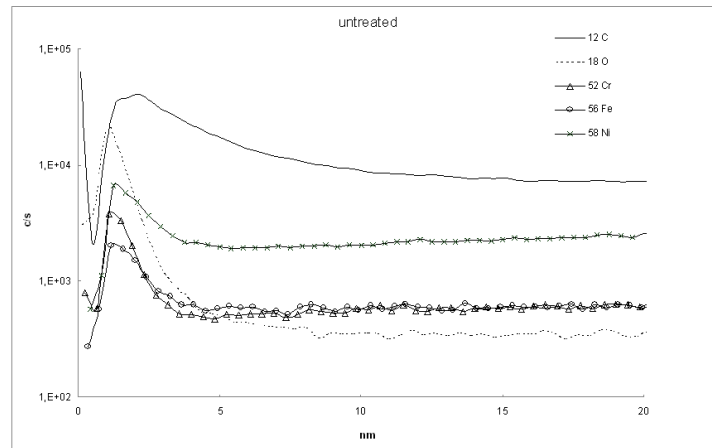


Fig. 3.2 Profilo di profondità per il provino non trattato

I profili di concentrazione per i provini trattati con plasma (Fig. 3.3 e Fig.3.4) in corrispondenza del film di ossidi, mostrano come i segnali di Fe e Cr siano separati e che il segnale del Fe è leggermente spostato verso il lato esterno della superficie del film di ossido rispetto al segnale del Cr. Ciò suggerisce la formazione di un doppio strato costituito da una parte esterna ricca in Fe ed una interna ricca in Cr.

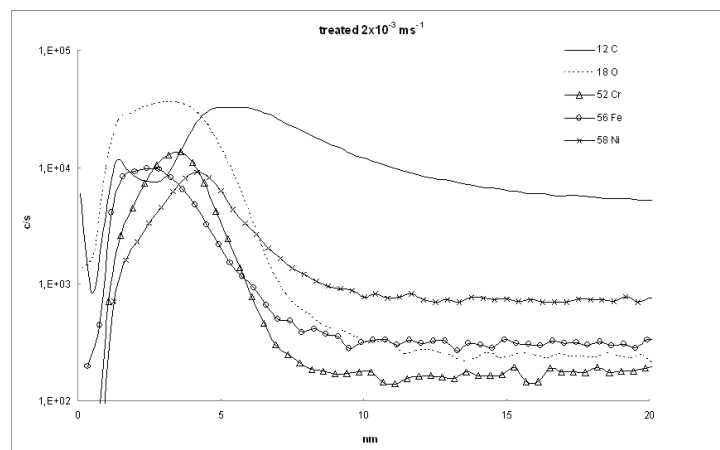


Fig. 3.3 Profilo di profondità per il provino trattato a bassa velocità

Negli ultimi anni sono stati eseguiti diversi studi sull'ossidazione superficiale degli acciai inossidabili, lavorando a diverse temperature e concentrazioni di

ossigeno. La formazione di un doppio strato, con il Fe predominante dalla parte esterna ed il Cr predominante nella parte interna, viene spiegata in termini di diverse mobilità tra gli atomi di Cr e Fe. Allo stadio iniziale dell'ossidazione, risulta favorita la formazione di ossidi di Cr. Tuttavia, aumentando l'esposizione all'ossigeno, la diffusione degli atomi di Fe maggiormente mobili è indirizzata all'interfaccia ossido-gas, dove inizialmente invece era favorita la formazione dell'ossido di cromo in quanto termodinamicamente più stabile.

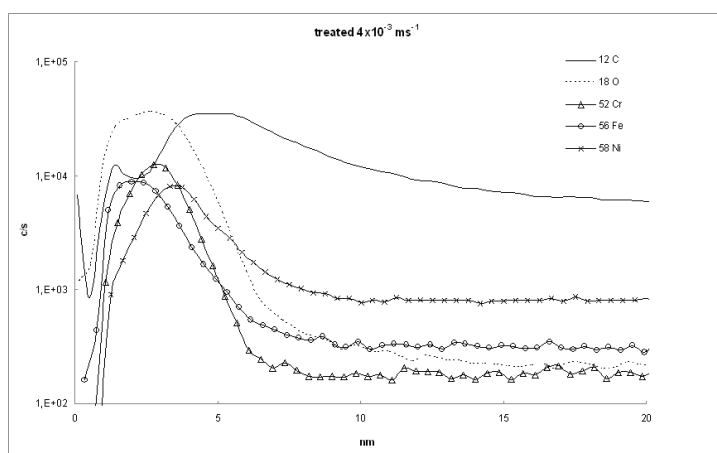


Fig. 3.4 Profilo di profondità per il provino trattato a velocità elevata

In questo lavoro, le condizioni ossidanti, responsabili dell'aumento dello strato di ossido, possono essere attribuite principalmente all'alta concentrazione di specie reattive presenti nel gas ionizzato proveniente dal plasma. Come gas di alimentazione è stata impiegata aria compressa costituita da N_2 (78.8%) e O_2 (20.98%), e di conseguenza gli ioni reattivi responsabili dell'ossidazione sono quelli che derivano dall'ossigeno. Studi riguardanti la composizione di diversi sistemi generati da plasma in cui è presente ossigeno, evidenziano che la densità di ioni O^+ , O^{2+} , O^- e atomi di O è relativamente alta nell'APPJ rispetto alle altre sorgenti di plasma atmosferico. Gli ioni ossigeno reagiscono molto velocemente sulla superficie dell'acciaio e causano un'ossidazione veloce. Durante il trattamento con il plasma è stata misurata la temperatura della superficie dell'acciaio mentre avveniva l'interazione con il gas. Si è misurato un

valore di 250°C per il trattamento a velocità più bassa ed un valore di 220°C per il trattamento a velocità più alta (dovuto alla più lunga esposizione del provino al flusso di gas). Il film di ossido formatosi durante il trattamento a bassa velocità è leggermente più spesso dello strato ottenuto con il trattamento a velocità più elevata: questa differenza (1 nm) può essere attribuita alle due diverse temperature raggiunte dalla superficie. Del resto nel range compreso tra 200°C e 500°C la diffusione termica diviene dominante: lo spessore aumenta con la temperatura e non dipende dal tempo di esposizione. E' interessante notare come in tutti i provini si osservi un arricchimento in Ni all'interfaccia tra substrato e strato ossidato, ciò suggerisce, in accordo con precedenti lavori, che questo elemento non prenda parte alla formazione dello strato di ossido.

L'abbattimento del segnale del C nei campioni trattati con il plasma in corrispondenza del film passivo, può essere attribuito all'effetto pulente del trattamento. Quando l'acciaio inossidabile viene esposto all'aria la superficie viene inevitabilmente contaminata, dopo il processo con il plasma, la contaminazione viene rimossa grazie all'effetto pulente dando luogo ad una diminuzione del segnale del C sulla superficie.

3.2.2 Analisi XPS [41]-[43]

E' stata eseguita sui campioni un'analisi XPS (senza sputtering) al fine di ottenere informazioni riguardanti lo strato di ossido in superficie.

Tab. 3.1 *Analisi quantitativa (% atomica)*

provino	O1s	C1s	Ca2p	N1s	N1s	Fe2p	Cr2p	Na1s	Si2p	Zn2p3/2	Hydr. O
				(reduced)	(nitrate)						
1	38,2	43,4	1,5	1,2	0,7	12,1	2,9			tr	12.8
2	49,9	25,2	1,7	0,9	1,7	14,4	2,5	0,3	3,4	tr	8.2
3	49,7	26,4	1,6	0,9	2,0	13,5	2,5	0,4	3,0	tr	12.9

Confrontando la composizione generale dei campioni (spettro survey in Fig. 3.5, Tab 3.1) si nota la presenza dei picchi relativi a Si2s e Si2p (154.0 e 102.0 eV BE rispettivamente). Alcuni autori descrivono la presenza di SiO₂ nello strato di ossido di acciai inossidabili sottoposti ad ossidazione forzata, tuttavia in questo studio è difficile stabilire se la presenza del Si sia correlata ad una contaminazione superficiale proveniente dalla levigatura meccanica con carte al carburo di Si effettuata nel procedimento di preparazione dei campioni (possibile ossidazione del carburo di silicio rimasto in superficie durante il trattamento al plasma) o all'ossidazione del Si già presente nell'acciaio.

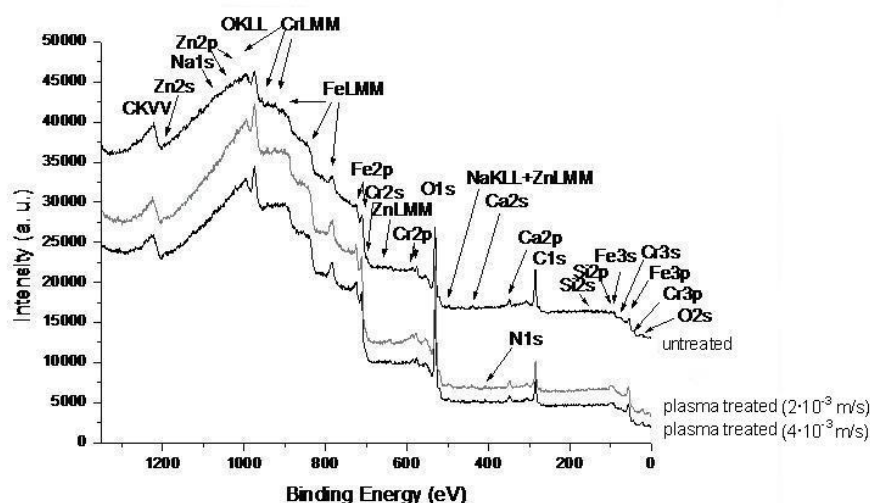


Fig. 3.5 Spettro XPS survey per i campioni analizzati

Dallo studio della BE per il picco relativo a Cr2p (Fig. 3.6) ed in particolare dalla deconvoluzione dei picchi eseguita con XPS peak software, è possibile asserire che mentre nel campione non trattato ed in quello trattato a velocità elevata il Cr è presente nello stato di Cr(III), nel caso del provino trattato a velocità inferiore si ha la contemporanea presenza di Cr(III) (55.2% relativo a Cr₂O₃) e Cr(VI) (44.8% relativo a CrO₄²⁻).

Il trattamento a velocità più lenta può pertanto essere considerato quello più appropriato per ottenere un aumento di Cr in superficie.

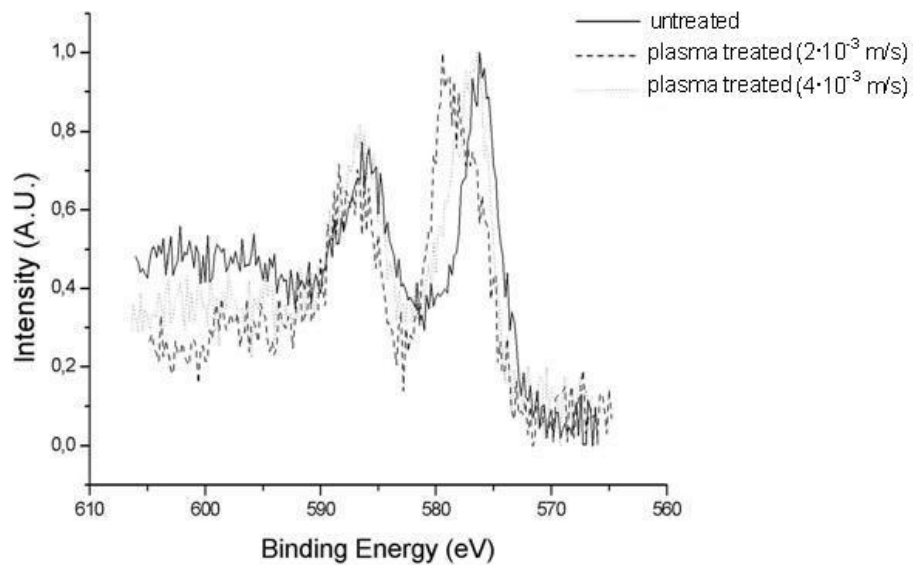


Fig. 3.6 Spettro XPS multiplex per Cr_{2p}

Alla luce delle analisi SIMS ed XPS si può concludere che:

- lo strato di ossido nativo è composto da ossidi ed idrossidi di Cr e di Fe.
- il trattamento mediante plasma a pressione atmosferica induce una crescita dello spessore dello strato.
- il film passivante in seguito al trattamento risulta costituito da un doppio strato (esternamente ricco in Fe, internamente ricco in Cr).
- Rispetto all'acciaio inossidabile AISI 304L non trattato, il processo effettuato a velocità di $2 \cdot 10^{-3}$ m/s porta alla formazione di uno strato di ossido superficiale più spesso, caratterizzato da un più alto tenore di Cr(VI), strettamente correlato alla presenza di ioni CrO_4^{2-} .

3.3 Prove di resistenza alla corrosione

Le prove di resistenza alla corrosione sono state effettuate su provini che hanno subito il trattamento con il plasma a pressione atmosferica con velocità di spostamento della torcia sul campione pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s e $4 \cdot 10^{-3}$ m/s. e su di un provino non trattato al fine di valutare gli eventuali vantaggi apportati dal trattamento.

Le prove elettrochimiche sono state effettuate in soluzioni acquose:

NaCl 0.1 M

H₂SO₄ 0.1 M

3.3.1 Misure OCV

Sono state eseguite misure di potenziale a circuito aperto in funzione del tempo. In soluzione acquosa 0.1 M di NaCl (Fig. 3.7) il potenziale del campione non trattato lentamente aumenta fino a raggiungere il valore costante di - 0.15 V dopo un tempo di 10 minuti.

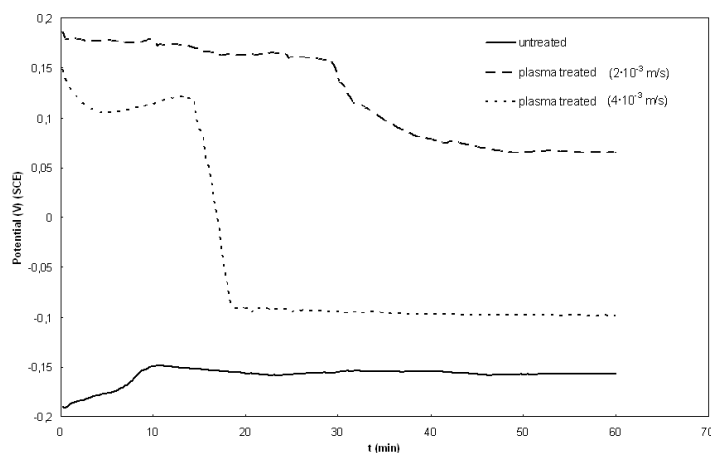


Fig. 3.7 Misure di potenziale a circuito aperto in soluzione acquosa di NaCl 0.1 M

Il potenziale del campione trattato con plasma alla velocità di $2 \cdot 10^{-3}$ m/s si mantiene per 30 minuti ad un valore di circa 0.18 V per poi diminuire e stabilizzarsi a 0.1 V.

Il potenziale del campione trattato a $4 \cdot 10^{-3}$ m/s denota un crollo dopo 15 minuti e si stabilizza al valore di - 0.1 V, valore molto prossimo al potenziale finale del campione non trattato.

Le stesse misure sono state eseguite in soluzione acquosa 0.1 M di H_2SO_4 (Fig.3.8) dove i campioni trattati con plasma raggiungono entrambi rapidamente un valore costante di potenziale, 0.47 V per il campione trattato a velocità minore e 0.55 V per il campione trattato a velocità elevata; entrambi i valori di potenziale sono più positivi rispetto al valore del campione non trattato.

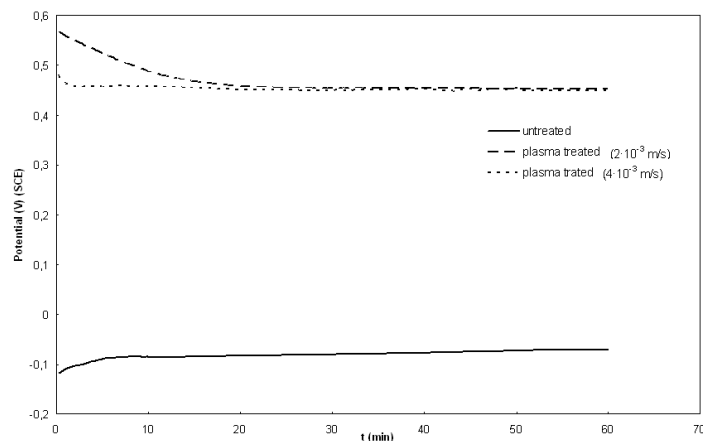


Fig. 3.8 Misure di potenziale a circuito aperto in soluzione acquosa di H_2SO_4 0.1 M

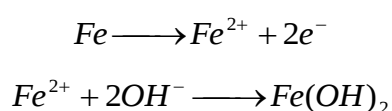
Da questo tipo di analisi preliminare si deduce uno spostamento verso valori di potenziale più nobili per i campioni trattati al plasma anche se questo spostamento è più evidente analizzando i plot registrati in H_2SO_4 . Questo può essere imputato al fatto che il trattamento con plasma aumenta lo strato di ossido dell'acciaio e ne provoca l'arricchimento in specie ossidate.

3.3.2 Curve di polarizzazione anodica^[44]

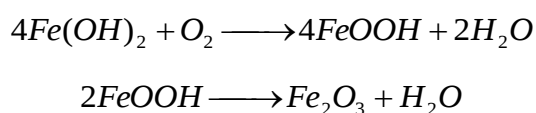
Gli acciai inossidabili sono metalli attivo passivi in cui si forma, in condizioni ossidanti, un film di ossido di cromo compatto e uniforme, protettivo verso la corrosione. Tale strato si forma solo in determinate condizioni termodinamiche descritte dai diagrammi di Pourbaix (Fig. 1.16 e Fig. 1.17).

Il film di ossido che si forma è complesso e dipende dai diversi elementi alliganti contenuti all'interno dell'acciaio stesso; tuttavia è possibile individuare due regioni: una più interna costituita essenzialmente da ossidi e idrossidi di cromo Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ed una più esterna principalmente formata da Fe_2O_3 come confermato dalle analisi di superficie eseguite. Sono inoltre presenti, a seconda della tipologia di acciaio, ossidi misti con altri elementi costituenti. L'azione protettiva viene esercitata principalmente dallo strato costituito da ossidi di cromo, che è compatto, a differenza dello strato di ossidi di ferro che si staccano molto facilmente dalla superficie e le cui funzioni di protezione sono molto limitate.

La reazione anodica di dissoluzione del ferro che porta all'ottenimento di Fe_2O_3 tipicamente avviene in più stadi:



L'idrossido $\text{Fe}(\text{OH})_2$ viene poi ossidato a FeOOH che però è instabile e quindi la reazione di ossidazione prosegue fino a Fe_2O_3 .



Le reazioni catodiche possono essere o la reazione di scarica dell'ossigeno o quella di scarica dell'idrogeno a seconda delle condizioni ambientali e di potenziale.

Gli acciai inox, in quanto metalli attivo-passivi, possono essere soggetti a fenomeni di pitting in ambienti fortemente clorurati, a partire dal potenziale critico di pitting.

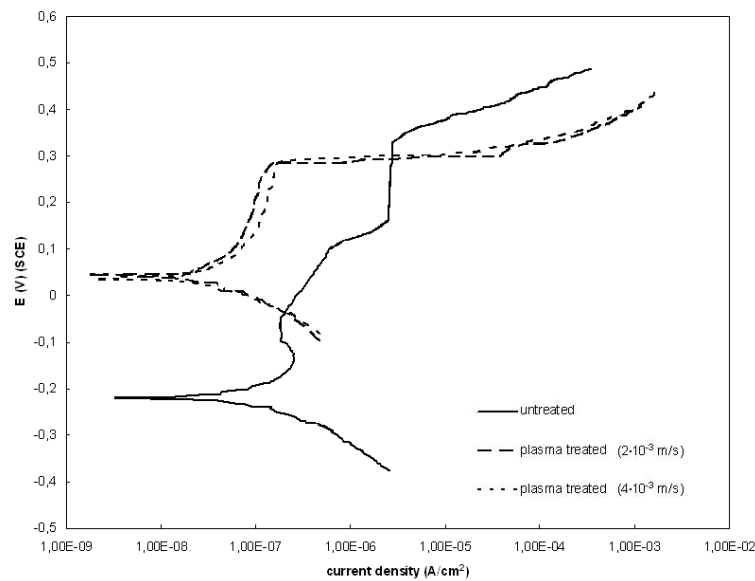


Fig. 3.9 Curve di Tafel registrate in soluzione acquosa di NaCl 0.1 M

Le curve di polarizzazione anodica registrate in soluzione acquosa 0.1 M di NaCl (Fig. 3.9) mostrano che il trattamento al plasma a pressione atmosferica nobilita il potenziale di corrosione di circa 0.26 V.

Per il campione non trattato è stato registrato un potenziale di corrosione di -0.22 V mentre il potenziale di corrosione dei provini trattati con il plasma è circa +0.04 V. La corrente di corrosione i_{corr} per il materiale trattato diminuisce di circa un ordine di grandezza (Tab. 3.2).

Tab. 3.2 Risultati delle curve di polarizzazione anodica in NaCl 0.1 M

NaCl 0.1M	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{br} (mV)
untreated	- 220	2×10^{-7}	+330
v ₁	+35	4×10^{-8}	+270
v ₂	+45	4×10^{-8}	+270

Un comportamento di passivazione è stato tuttavia osservato nel ramo anodico delle curve di polarizzazione e per i provini trattati si ottiene una notevole diminuzione della corrente anodica. Allo stesso tempo però non si registrano cambiamenti per quanto riguarda il valore del potenziale di rottura E_{br} : sia i campioni trattati che quelli non trattati presentano lo stesso valore di E_{br} .

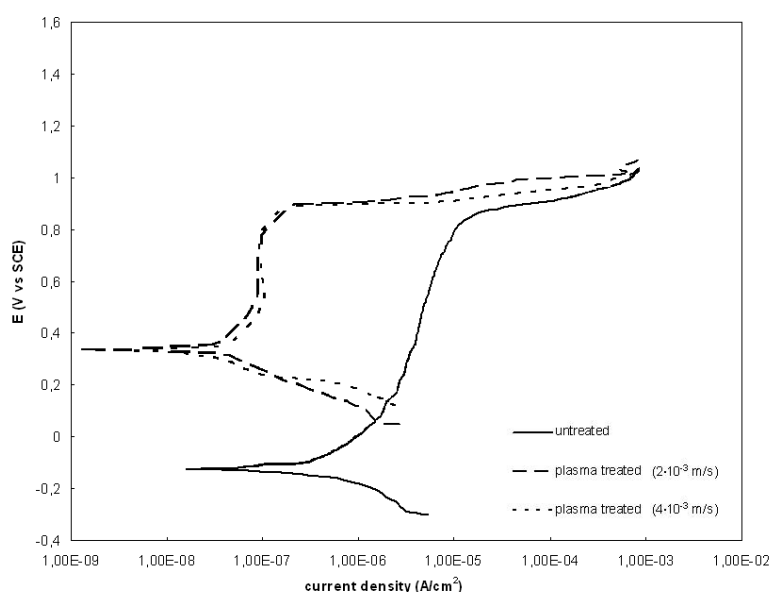


Fig. 3.10 Curve di Tafel registrate in soluzione acquosa di H₂SO₄ 0.1 M

Dalle curve registrate in H₂SO₄ 0.1 M (Fig. 3.10) si ottiene uno spostamento verso valori più nobili del potenziale di corrosione (circa 0.4 V) per i campioni trattati. E' inoltre evidente una considerevole diminuzione della corrente di corrosione (Tab. 3.3).

Tab. 3.3 Risultati delle curve di polarizzazione anodica in H_2SO_4 0.1 M

H_2SO_4 0.1 M	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{br} (mV)
untreated	-125	6×10^{-7}	+840
v ₁	+340	3×10^{-8}	+900
v ₂	+340	8×10^{-8}	+900

In questo caso è stato registrato anche un leggero spostamento di E_{br} verso potenziali più nobili.

Le prove di polarizzazione anodica evidenziano come:

- Gli strati di ossido formati durante il trattamento con plasma atmosferico ad aria nobilitano il potenziale di corrosione dei campioni trattati. Tali campioni mostrano inoltre una corrente di corrosione ed una corrente anodica più basse rispetto ai campioni non trattati. Sono pertanto confermate le proprietà di inibizione anodica di CrO_4^{2-} presenti.
- Non sono stati rilevati aumenti di resistenza a corrosione localizzata dal momento che non è stato osservato uno spostamento di E_{br} verso potenziali più nobili nelle soluzioni contenenti ioni Cl^- .

Tuttavia, come è già stato osservato per le misure a circuito aperto OCV, il miglioramento più considerevole relativo alle proprietà di resistenza alla corrosione, si osserva in H_2SO_4 .

E' del resto noto che gli ioni Cl^- sono responsabili della rottura del film passivo negli acciai inossidabili e di conseguenza, della formazione e propagazione dei pits.

3.3.3. EIS

Per il sistema studiato le misure sono state condotte solo al potenziale di equilibrio o potenziale a circuito aperto (E_{eq}) in corrispondenza del quale la corrente stazionaria è sostanzialmente nulla. Misure condotte a potenziali diversi da E_{eq} porterebbero infatti ad una consistente nonchè continua

modificazione dello strato superficiale dell'elettrodo, causata dall'instaurarsi di fenomeni di crescita di ossidi e/o pitting per $E > E_{eq}$ (zona anodica) oppure di modificazioni legate al processo di riduzione dell'acqua per $E < E_{eq}$ (zona catodica).

Le curve sono state ottenute per punti, uno ogni 3 misurazioni dello strumento, nell'intervallo di frequenza 10^5 - 10^{-2} Hz in scala logaritmica. L'ampiezza di oscillazione del potenziale si aggira intorno ad E_{corr} ed è di 5 mV.

Sono state ricavate le curve del diagramma di Nyquist per l'acciaio non trattato e per i trattamenti eseguiti con velocità pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s e $4 \cdot 10^{-3}$ m/s. I dati sono stati raccolti effettuando le misure sia in NaCl 0.1 M (Fig. 3. 11) che in H_2SO_4 (Fig. 3.12).

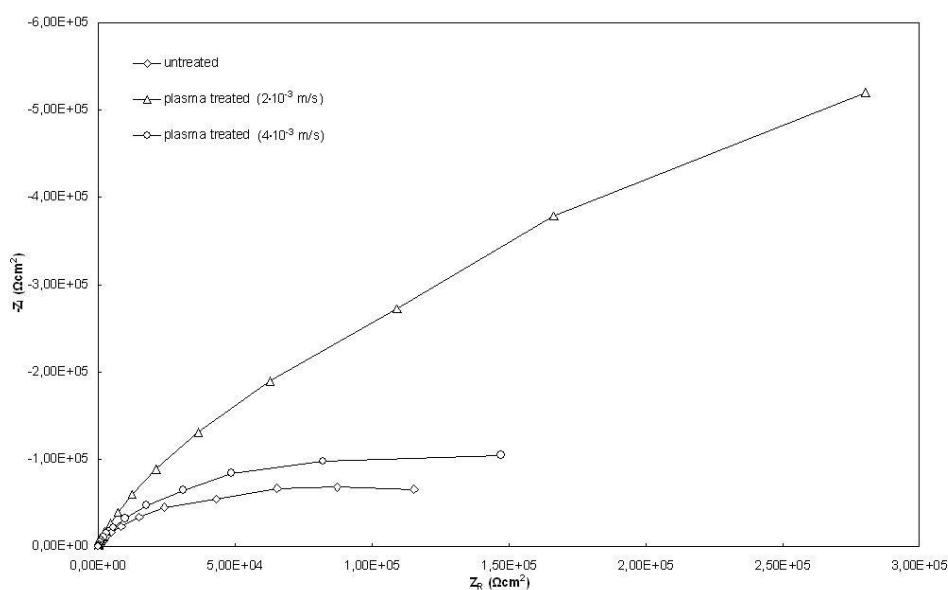


Fig. 3.11 *Diagramma di Nyquist in NaCl 0.1M*

Il circuito equivalente utilizzato per rappresentare i dati raccolti in entrambi i casi è riportato in Fig. 3. 13 ed è quindi analogo al circuito di Randles.

R_1 è interpretabile come la resistenza della soluzione, mentre R_2 indica la resistenza del materiale alla polarizzazione.

R_2 è una misura diretta della resistenza a corrosione e dà il suo contributo alle frequenze più basse. CPE in questo caso si può considerare equivalente ad una

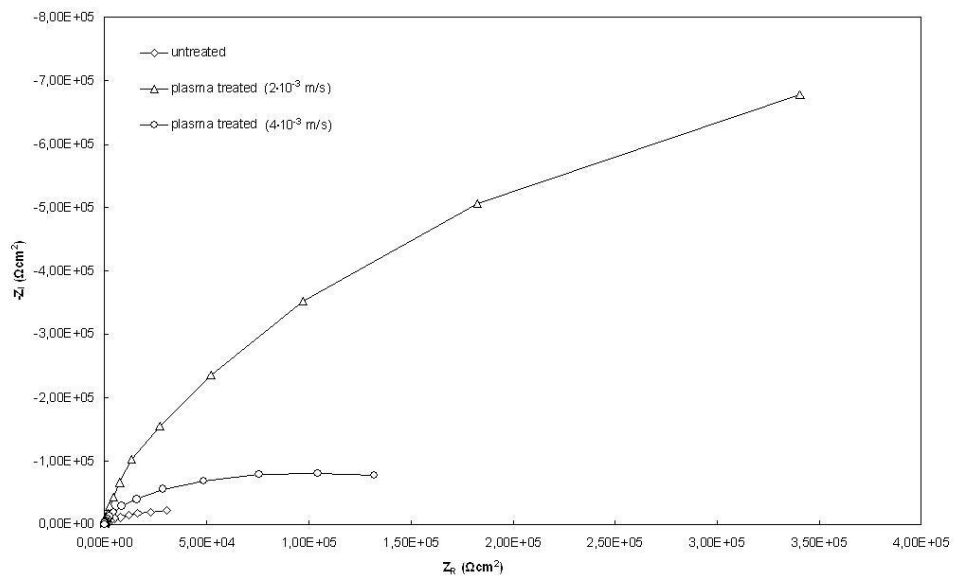


Fig. 3.12 Diagramma di Nyquist in H_2SO_4 0.1M

semplice capacità C dati i valori quasi unitari assunti da n . In particolare indicherà la capacità del doppio strato elettrico che si viene a formare tra il metallo e la soluzione.

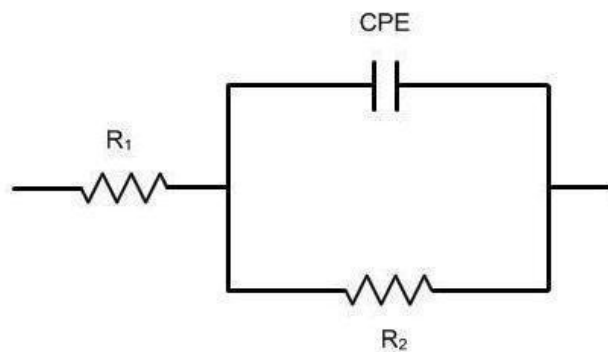


Fig. 3.13 Circuito equivalente utilizzato per interpolare i punti sperimentali

Il valore di CPE è inversamente proporzionale allo spessore dello strato protettivo e direttamente proporzionale all'area effettiva di corrosione. Questo è evidente vista la definizione di capacità come:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d}$$

dove, nell'ipotesi che lo strato passivante possa essere considerato come un condensatore piano, d è lo spessore dello strato, A è l'area effettiva di corrosione, ε_0 è la permittività dielettrica del vuoto ed ε_r è la permittività relativa dello strato. I bassi valori di CPE (Tab. 3.4 e Tab. 3.5) ottenuti per i provini trattati al plasma, possono essere correlati ad un aumento dello spessore del film passivo di ossido nei campioni che hanno subito il trattamento.

Tab. 3.4 Risultati del fitting dei dati sperimentali, NaCl 0.1 M

NaCl 0.1 M	untreated	treated (2x10 ⁻³ m/s)	treated (4x10 ⁻³ m/s)
R ₁ (Ω)	44.9	39.8	31.7
CPE (F ^{1-np})	4x10 ⁻⁵	1.7x10 ⁻⁵	1.9x10 ⁻⁵
n	0.89	0.91	0.91
R ₂ (Ω)	160780	1460000	237400

Tab. 3.5 Risultati del fitting dei dati sperimentali, H₂SO₄ 0.1 M

H ₂ SO ₄ 0.1 M	untreated	treated (2x10 ⁻³ m/s)	treated (4x10 ⁻³ m/s)
R ₁ (Ω)	10.1	11.1	13.2
CPE (F ^{1-np})	1.4x10 ⁻⁴	1.5x10 ⁻⁵	3.5x10 ⁻⁵
n	0.82	0.95	0.88
R ₂ (Ω)	51312	1980000	199960

In entrambe le soluzioni i valori di polarizzazione di resistenza R₂ sono maggiori per i provini trattati a 2·10⁻³ m/s.

In H₂SO₄ il valore di R_p per il campione trattato a 4·10⁻³ m/s è il doppio del valore del campione non trattato. Il valore di R_p per il trattamento a 2·10⁻³ m/s è di un ordine di grandezza maggiore di quello del campione non trattato.

Essendo R_p una misura della resistenza a corrosione del materiale (inversamente proporzionale ad i_{corr}), i dati raccolti indicano una più alta resistenza a corrosione da parte dei campioni trattati con plasma a pressione atmosferica rispetto al campione non trattato, confermando così i dati ottenuti con le misure OCV e le curve di polarizzazione.

Le prove di impedenza inoltre pongono in evidenza la differenza di comportamento tra i due campioni trattati a diversa velocità. Il trattamento eseguito a velocità più bassa porta ad una resistenza di polarizzazione più alta e di conseguenza una più alta resistenza a corrosione rispetto al campione trattato a velocità più elevata. Questo può essere dovuto allo spessore ed alla composizione dello strato passivo.

Come visto dalle analisi SIMS, lo strato passivo del campione trattato a velocità più bassa è più spesso (1 nm) rispetto al campione trattato a velocità più elevata. Allo stesso tempo questa piccola differenza non può essere sufficiente a giustificare una importante diversità nei valori di resistenza di polarizzazione. Lo strato superficiale del campione trattato a velocità minore è più ricco in specie ossidate rispetto al campione trattato a velocità maggiore.

Tuttavia è probabile che tale elevata quantità di ossidi, essendo questi meno stabili degli idrossidi, rendano in film passivo del campione trattato a bassa velocità più stabile sia in presenza di NaCl che H_2SO_4 , rendendo così il materiale più resistente a corrosione.

D'altra parte il provino trattato a bassa velocità è caratterizzato da un'elevata presenza di CrO_4^{2-} che gioca un ruolo importante nell'inibizione del processo di corrosione.

4. Stagno: trattamento e caratterizzazione prodotti

4.1 Struttura degli ossidi di Sn [45]-[47]

Lo Sn metallico ha due possibili stati di ossidazione, corrispondenti alle due configurazioni di valenza possibili, +2 e +4. I rispettivi ossidi sono SnO ($\Delta H_{\text{form}} = -251.9 \text{ kJ/mol}$) e SnO₂ ($\Delta H_{\text{form}} = -515.8 \text{ kJ/mol}$). Quest'ultimo è il più abbondante e maggiori sono anche le sue applicazioni in campo industriale.

4.1.1 SnO

SnO (ossido stannoso) è l'ossido meno abbondante, la sua struttura cristallina è caratterizzata da una cella tetragonale (Fig. 4.1) con costanti di reticolo $a = b = 3.8029 \text{ \AA}$, $c = 4.8382 \text{ \AA}$ e distanza tra gli atomi tetraordinati di $2.23 \text{ \AA}$.

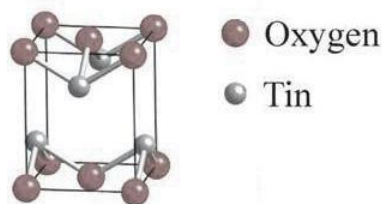


Fig. 4.1 Cella tetragonale di SnO

La struttura è stratificata (simile alla grafite) e la distanza tra due atomi di Sn collocati in piani successivi è di 2.52 Å (Fig. 4.2).

SnO presenta comportamento anfotero.

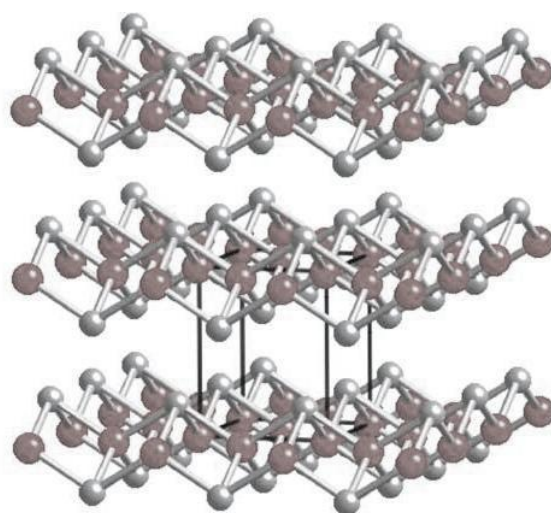


Fig. 4.2 Struttura cristallina di SnO

4.1.2 SnO_2

L'ossido stannico è molto meglio caratterizzato dell'ossido stannoso, esiste in tre diverse modificazioni, delle quali la forma tipo rutilo (presente nel minerale cassiterite) è quella più comune.

La struttura del rutilo si trova in molti cristalli dove il rapporto radiale è compreso tra 0.41 e 0.73. Ciascun Sn^{4+} è circondato tetraedricamente da sei ioni O^{2-} e ciascun ione O^{2-} da tre ioni Sn^{4+} in una struttura triangolare planare.



Fig. 4.3 Cella unitaria di SnO_2

La struttura del rutilo non è compatta, la cella unitaria può essere descritta come un reticolo cubico a corpo centrato di ioni Sn^{4+} considerevolmente distorto (Fig. 4.3) con $a=b= 4.7374 \text{ \AA}$ e $c= 3.1864 \text{ \AA}$. Ciascuno ione Sn^{4+} è circondato ottaedricamente da sei ioni O^{2-} , e gli O^{2-} sono in posizione di coordinazione tripla, cioè ciascuno O^{2-} è attorniato da tre ioni Sn^{4+} ai vertici di un triangolo equilatero (Fig. 4.4).

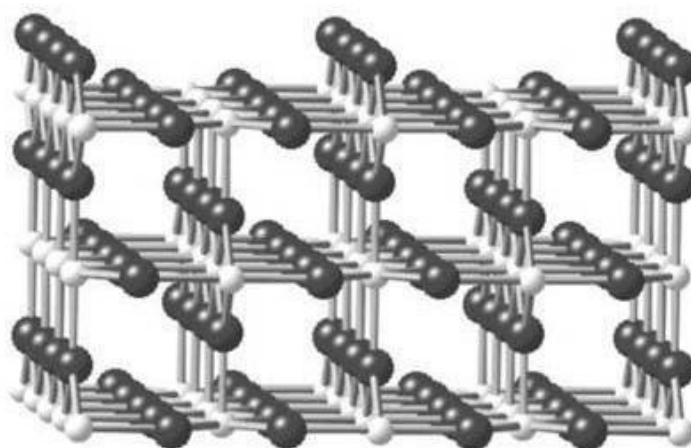


Fig. 4.4 Struttura del rutilo

4.2 Preparazione campioni di Sn e trattamento al plasma

I provini sono stati ricavati da un'unica barra di Sn puro.

Il materiale utilizzato per l'analisi mediante riduzione elettrochimica sequenziale è stato inglobato in resina termoindurente ed è stato successivamente levigato secondo procedura metallografica classica con carte al carburo di Si a granulometria decrescente. La lucidatura finale è stata eseguita su panno con sospensione di silice colloidale. L'area di metallo esposta risulta essere pari a 1 cm^2 .

L'ossidazione dei campioni è stata eseguita mantenendo gli stessi in stufa alla temperatura di 100°C per 5 ore.

Il trattamento al plasma è stato effettuato mantenendo la pistola dello strumento ferma sul campione per tempi variabili tra i 10 ed i 30 secondi, mentre la distanza tra piano del provino e pistola è stata fissata a 5 cm così da escludere un eventuale surriscaldamento del materiale. Per l'attivazione del plasma è stata utilizzata una miscela N₂ (99%)-H₂ (1%).

I provini impiegati per l'osservazione al microscopio ottico e microscopio a scansione elettronica sono stati inglobati a freddo in resina epossidica in un momento successivo al trattamento con plasma a pressione atmosferica al fine di valutare eventuali modificazioni apportate dal processo.

L'osservazione al microscopio ottico è stata eseguita in seguito ad attacco chimico effettuato con soluzione acquosa di HCl al 2% dal momento che attacchi effettuati con FeCl₃ e Nital non sono risultati efficaci.

4.3 Osservazione della superficie sottoposta a trattamento

4.3.1 Osservazione al microscopio ottico

Dopo il trattamento eseguito con plasma a pressione atmosferica i campioni sono stati osservati al microscopio ottico per valutare possibili modificazioni avvenute in seguito al processo.

Il confronto tra la superficie non trattata (Fig. 4.5 a) e la superficie trattata (Fig. 4.5 b) non evidenzia nella morfologia i cambiamenti che si possano attribuire al trattamento cui è stato sottoposto il materiale.

Lo strato (4-5 μm) in prossimità della superficie trattata, in cui la grana sembra essere più fine, è conseguenza del processo di lucidatura cui è stato sottoposto il materiale durante la preparazione.

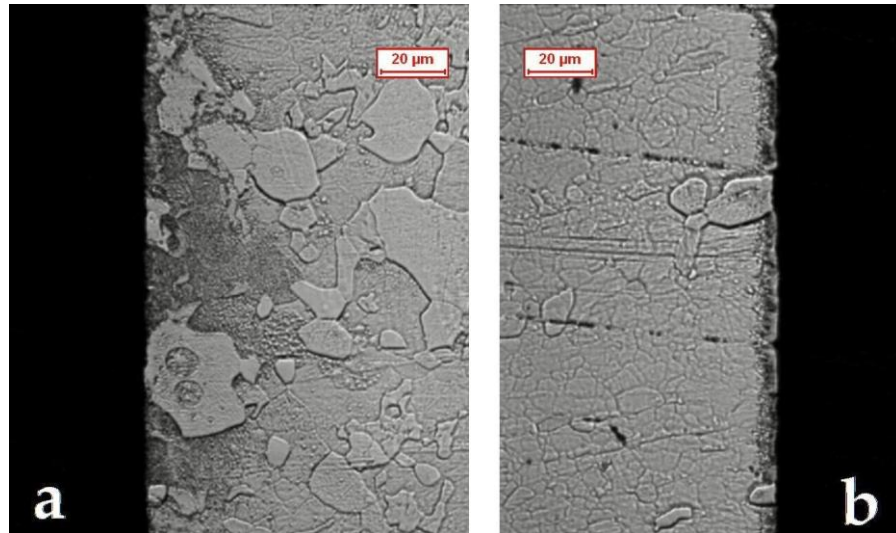


Fig. 4.5 Sezione del provino dopo attacco con HCl 2% a) superficie non trattata, b) superficie trattata

4.3.2 Osservazione al microscopio elettronico

L'osservazione al SEM mediante elettroni secondari ed elettroni retrodiffusi (Fig. 4.6 e Fig. 4.7) ha confermato quanto valutato con l'osservazione al microscopio ottico. In particolare l'attenzione è stata focalizzata sullo strato di circa 5 μm adiacente alle superfici.

Ad elevati ingrandimenti la superficie trattata (Fig. 4.7) non presenta modificazioni attribuibili al processo al plasma cui è stata sottoposta e non si evidenziano sostanziali differenze dalla superficie che non ha subito il trattamento.

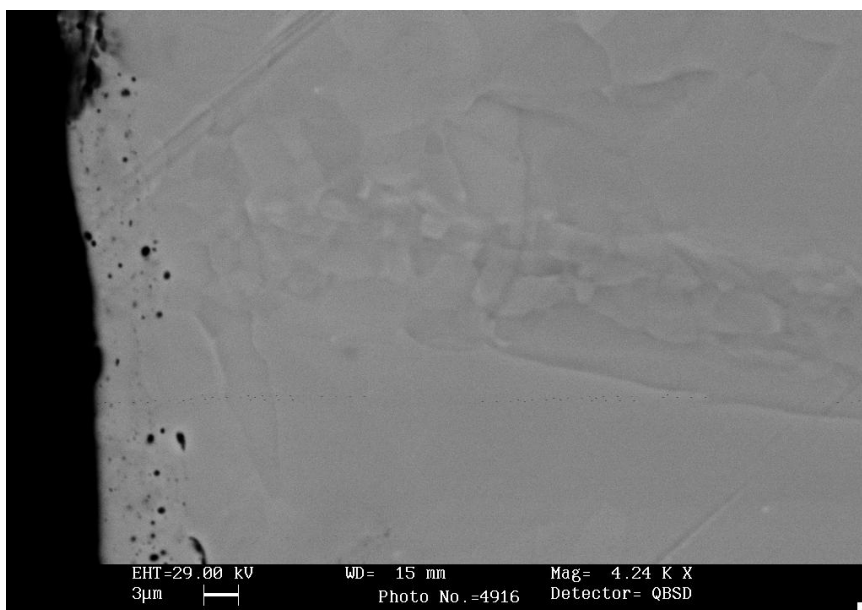


Fig. 4.6 Immagine SEM QBSD del provino di Sn in sezione: superficie non trattata

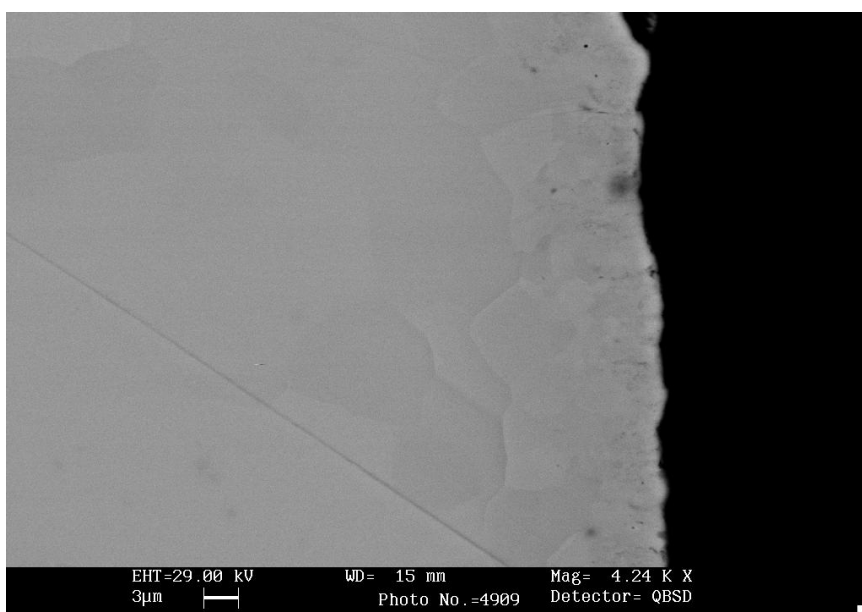


Fig. 4.7 Immagine SEM QBSD del provino di Sn in sezione: superficie trattata

4.4 Comportamento dello stagno in soluzioni tampone di borato di sodio [48]-[52],[26],[27]

Il comportamento di Sn in soluzione tampone di NaB_4O_7 , la determinazione quantitativa e qualitativa degli ossidi presenti in superficie sono oggetto di numerosi studi presenti in letteratura. E' chiaramente spiegato il comportamento assunto da Sn in soluzioni tampone di carbonato, mentre risulta più complesso lo studio di queste reazioni in soluzioni di borato.

Curve potenziodinamiche E/i (Fig. 4.8) per un anodo di Sn in soluzioni tampone di NaB_4O_7 evidenziano due picchi di dissoluzione (picco I e spalla II). S.A.M. Refaey definisce questo comportamento simile al comportamento dello Sn in ambiente basico.

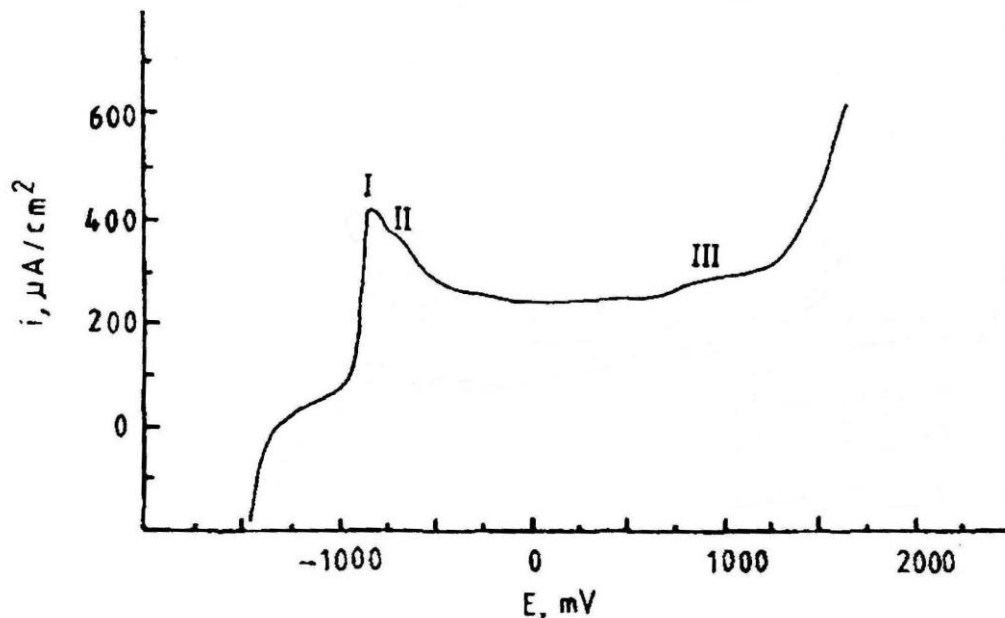
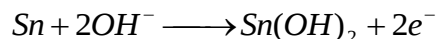
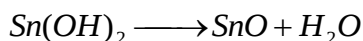


Fig. 4.8 Curve potenziodinamiche per un anodo di Sn in soluzione di borato di Na ($\text{pH} = 8.4$) registrate con velocità di scansione di 30 mV/s .

Shah et al. suggeriscono che l'ossido stannoso non si formi direttamente dallo Sn, ma che il primo prodotto sia l'idrossido stannoso, in accordo con la reazione:

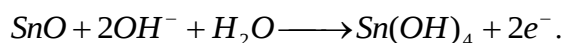
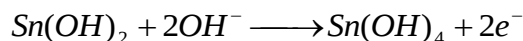


Seguono quindi la reazione di deidratazione dell'idrossido stannoso e la dissoluzione dello Sn a ione stannito:

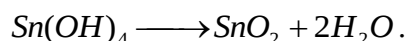


Questa ipotesi è confermata da studi eseguiti da Garraett, Heiks e Kerr, MacNaughten.

Il potenziale del picco spalla può essere correlato alla formazione di $\text{Sn}(\text{OH})_4$ in accordo con le reazioni:



Si può quindi sostenere che la reazione complessiva che avviene in corrispondenza del picco II è l'elettroossidazione di $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ed SnO a $\text{Sn}(\text{OH})_4$, e successivamente avviene la deidratazione dell'idrossido stannico ad ossido stannico:



In ambiente basico si può avere la presenza di ossido stannico sottoforma di ione stannato:



La composizione del film passivo sulla superficie dell'elettrodo in seguito a completa polarizzazione esaminata mediante diffrazione a raggi X rivela la natura composita del film passivo sulla superficie elettrodica e la contemporanea presenza di SnO , SnO_2 ed Sn . Questo a dimostrare la duplice natura del film passivo che si forma in soluzioni tampone di borato di Na.

Nessuna reazione anodica è ritenuta correlabile alla zona di passività III, tuttavia alcuni autori attribuiscono l'osservazione di una zona transpassiva in

ambiente basico ad una trasformazione in fase solida: viene ipotizzata evoluzione di ossigeno sul film di acido metastannico (HSnO_3).

Sungil Cho et al. utilizzano l'analisi per riduzione elettrochimica sequenziale (SERA) al fine di misurare quantitativamente gli ossidi superficiali dei metalli e definirne lo spessore.

Viene applicata una corrente catodica costante tra la superficie metallica ed un controelettrodo inerte. Il cambiamento del potenziale catodico della superficie ossidata viene registrato in funzione del tempo. Le curve E/t registrate consistono in una serie di plateaus ciascuno caratteristico di un tipo di ossido ridotto (Fig.4.9).

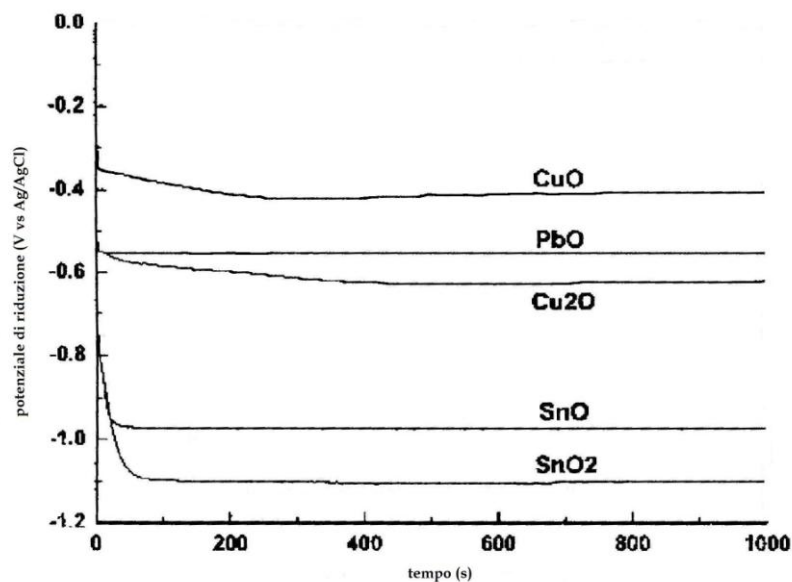


Fig. 4.9 Potenziali di riduzione vs Ag/AgCl misurati per ossidi in NaB_4O_7 pH=8.4

Lo spessore dell'ossido viene calcolato applicando l'equazione di Faraday modificata, dove il tempo richiesto per ridurre l'ossido superficiale è direttamente proporzionale allo spessore dell'ossido che si assume sia in forma di monostrato:

$$T = (Mit)/(nFSD)$$

dove M = peso molecolare,

i = corrente,

t = tempo,

n = numero di elettroni impiegati nella reazione,

F = costante di Faraday

D = densità del ricoprimento

S = area superficiale.

La tecnica viene applicata allo studio del comportamento dello Sn in soluzione tampone di NaB_4O_7 ($\text{pH}=8.4$). E' dimostrato che l'ossido presente sullo strato più esterno del film passivo che si forma velocemente sulla superficie dello Sn puro appena sottoposto a processo di riduzione è SnO e presenta uno spessore di $10 \text{ \AA}$. Dopo esposizione all'aria, anche per tempi brevi, sullo strato più esterno del film si viene a creare un overlayer di SnO_2 . I dati ottenuti vengono confrontati con analisi superficiali tramite XPS e profili di profondità AES che confermano i risultati ottenuti mediante analisi per riduzione elettrochimica sequenziale.

4.5 Prove SERA [26], [27]

Al fine di determinare la composizione dell'ossido superficiale sullo stagno in seguito alla permanenza in stufa per 5 ore alla temperatura di 100°C e successivo trattamento al plasma, i provini sono stati analizzati mediante analisi per riduzione elettrochimica sequenziale (SERA). I parametri strumentali per il trattamento con il plasma sono stati fissati in seguito a più serie di prove preliminari. Si è scelto di eseguire il processo con la pistola ferma sul campione per 30 secondi in quanto le prove effettuate con la sorgente in movimento hanno portato a risultati poco significativi. La distanza del provino dalla

sorgente è stata fissata a 5 cm dal momento che un trattamento a distanze più ravvicinate porta a surriscaldamento del campione.

La soluzione tampone di borato di Na (pH=8.4, acidificata con acido borico) in cui sono effettuate le misure, viene degasata per un tempo non inferiore a 30 minuti mediante flussaggio di Ar.

L'analisi viene eseguita studiando le differenze riscontrate nel valutare l'ossido superficiale in un provino ossidato e sottoposto a trattamento con plasma ed un provino ossidato e non trattato. In ogni serie di misure per confronto viene studiato il comportamento di un provino di Sn puro che non ha subito alcun processo.

Viene applicata una corrente catodica di $-20\ \mu\text{A}$ e vengono registrate le curve E vs t (Fig. 4.10).

Tutti i provini prima di subire i trattamenti vengono completamente ridotti poichè l'ossido che si forma all'aria sulla superficie del campione inibisce l'anodizzazione.

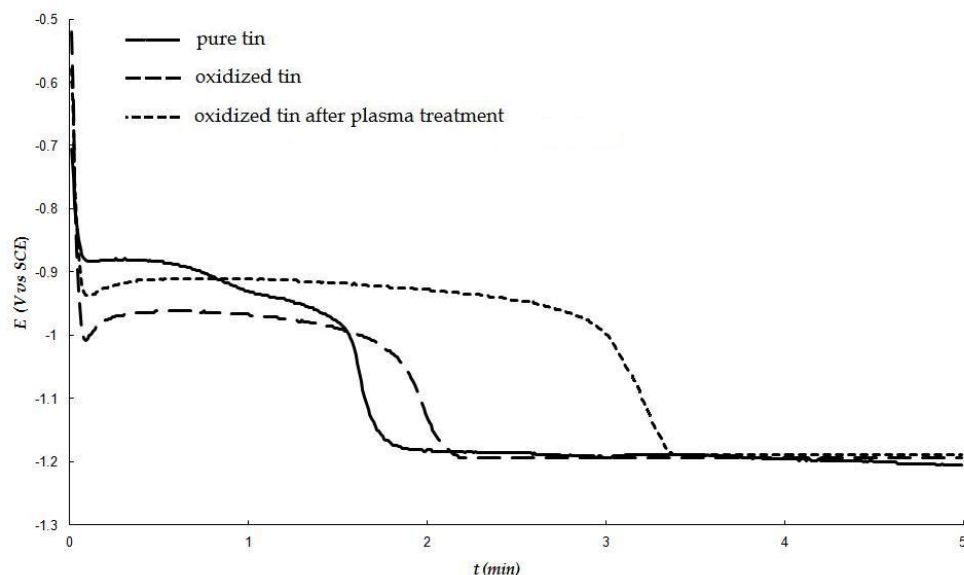


Fig. 4.10 Curve di riduzione per Sn puro, Sn ossidato, e Sn ossidato e trattato con plasma

In accordo con il comportamento descritto in letteratura la curva relativa al provino ridotto e che non ha subito trattamenti, permette di stabilire che l'ossido nativo che si forma sulla superficie dello Sn in aria dopo il processo di riduzione è SnO (~ -0.9 V vs SCE).

La curva relativa al provino sottoposto ad ossidazione prolungata presenta un piccolo picco negativo all'inizio del processo di riduzione attribuibile ad un overlayer di SnO₂. La curva presenta poi due plateaus, il primo si attesta sul potenziale di riduzione di SnO per raggiungere dopo 2 minuti il valore del potenziale di riduzione di SnO₂ (~ -1.12 V vs SCE).

Simile comportamento presenta il provino ossidato e successivamente trattato al plasma: il plateau rappresentativo del processo mostra anche in questo caso un piccolo picco negativo all'inizio del processo di riduzione (minore di quello relativo al campione ossidato), i valori di potenziale si attestano quindi intorno a -0.9 V per poi diminuire dopo 3 minuti e raggiungere il valore del potenziale di riduzione di SnO₂.

Il potenziale di riduzione misurato sperimentalmente è generalmente più negativo rispetto a quello atteso da considerazioni termodinamiche e riportato in letteratura (Tab. 4.1), ciò dipende dalla densità di corrente applicata.

Tab. 4.1 Potenziali di riduzione vs SCE a pH=8.4

Ossido	Potenziale di riduzione (V vs SCE)
SnO	-0.842
SnO ₂	-0.844

Nello specifico i potenziali di equilibrio calcolati per SnO ed SnO₂ sono praticamente equivalenti; tuttavia la riduzione di SnO₂ è inibita cineticamente ed avviene a potenziali più negativi.

Il trattamento superficiale eseguito con questi parametri strumentali porta a influenzare la distribuzione relativa degli ossidi presenti sulla superficie dello Sn, aumentando SnO a spese di SnO₂.

Il trattamento influenza inoltre l'overlayer presente sulla superficie del materiale.

5. Conclusioni

5.1 Trattamento di acciaio inossidabile AISI 304L

Il trattamento eseguito sul materiale utilizzando plasma a pressione atmosferica alimentato da aria modifica la composizione del film di ossido presente sulla superficie costituito da uno strato esterno più ricco in ossidi di Fe e da uno strato interno in cui è prevalente la presenza di ossidi di Cr.

La presenza di Ni si riscontra all'interfaccia tra lo strato di ossido ed il substrato.

Analisi di composizione della superficie evidenziano come il trattamento così effettuato (pistola in movimento sulla superficie del campione con velocità pari a $2 \cdot 10^{-3}$ m/s) induce la formazione di uno strato d'ossido più spesso rispetto a quello presente sulla lega non trattata.

Da prove di polarizzazione anodica si ricava che il potenziale di corrosione del provino sottoposto al processo presenta uno spostamento verso valori più nobili sia in soluzione acquosa di NaCl 0.1 M che in H₂SO₄ 0.1M.

Misure di spettroscopia elettrochimica di impedenza, eseguite nelle medesime soluzioni, consentono di confermare questi dati ed evidenziano come il trattamento eseguito con pistola in movimento alla velocità di $2 \cdot 10^{-3}$ m/s renda il materiale più resistente al processo di corrosione.

Il risultato può essere correlato alla presenza riscontrata in seguito a trattamento di anioni CrO₄²⁻, che presentano infatti proprietà di inibizione anodica.

5.2 Trattamento di Sn [26],[27],[56]

Il trattamento con plasma a pressione atmosferica alimentato da miscela N_2 (99%) - H_2 (1%) non porta a disossidazione completa della superficie del materiale.

Data la sensibilità del substrato i parametri di trattamento devono essere modulati al fine di evitare il surriscaldamento e la degradazione del materiale. Il processo eseguito mantenendo i provini a distanza ravvicinata con la sorgente di plasma portano al surriscaldamento.

Trattamenti effettuati per intervalli di tempo minori di 30 secondi non portano a risultati significativi.

Prima di essere sottoposti ad ossidazione e trattamento al plasma, i provini preparati per le analisi, devono essere completamente ridotti poichè l'ossido che si forma sulla superficie inibisce i processi di anodizzazione ed i risultati delle analisi effettuate non risultano riproducibili.

Osservazioni della superficie del materiale in seguito al trattamento non evidenziano modificazioni significative a livello di struttura.

Analisi per riduzione elettrochimica sequenziale effettuate in soluzione tampone di borato di sodio confermano i dati riportati in letteratura per quanto riguarda lo stagno non sottoposto ad ossidazione e lo stagno ossidato in stufa a $100^\circ C$ per 5 ore.

La natura dell'ossido presente sulla superficie del materiale è duplice; sono presenti specie ossidate in forma di SnO e SnO_2 . Un sottile overlayer di SnO_2 è presente inoltre sulla superficie del campione ossidato.

I plateaus registrati, caratteristici per ogni tipo di ossido, evidenziano come il trattamento con plasma a pressione atmosferica alimentato da N_2 - H_2 vada ad influire sulla distribuzione relativa degli ossidi presenti in superficie. Dall'osservazione delle curve si può notare come tenda a diminuire l'ampiezza del picco relativo alla presenza di SnO_2 presente in forma di overlayer ed allo

stesso tempo è evidente un aumento della quantità di SnO a spese di SnO₂ nello strato passivo.

Il trattamento effettuato con questi parametri di esercizio, non porta quindi a disossidazione completa del materiale, tuttavia influisce sulle quantità relative degli ossidi presenti sulla superficie dello Sn.

In particolare si può notare una diminuzione della quantità relativa di SnO₂, considerato in letteratura l'ossido responsabile del degrado delle saldature.

6. Bibliografia

- [1] G.S. Selwyn, H.W. Hermann, J. Park, I Henins, *Physics division progress report* 1999-2000.
- [2] L. Bàrdos, H. Barànkovà, *Vacuum* 83 (2009), 522-527.
- [3] L. Bàrdos, H. Barànkovà,, *Thin Solid Films* 518 (2010), 6705-6713.
- [4] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, Ja. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *IEEE Transaction on Plasma science*, 26, 6, (1998), 1685 - 1694.
- [5] C. Tendero, C. Tixier, P.l Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Spectrochimica Acta*, 61, (2006) 2-30.
- [6] M.C. Kim, S.H. Yang, J.-H. Boo, J.G. Han, *Surface and Coatings Technology*, (2003), 839-844.
- [7] D.H. Shin, C. U. Bang, J. H. Kim, Y. C. Hong, H. S. Uhm, D. K. Park, K. H. Kim, , *IEEE Transaction on Plasma science*, 34, 4, (2006), 1241 - 1246.
- [8] M. C. Kim, D. K. Song, H. S. Shin, S.-H. Baeg, G. S. Kim, J.-H. Boo, J. G. Han, S. H. Yang, *Surface and Coating Technology* 171, (2003), 312-316.
- [9] G.Bianchi, F.Mazza, *Corrosione e protezione dei metalli*, AIM, 2005.
- [10] Pietro Peddeferri, *Corrosione e protezione dei materiali*, 2005.
- [11] Shen Tang, Oh-June Kwon, Na Lu, Ho-Suk Choi, 195 (2005) 298-306.
- [12] V.S. Sastri, Edward Ghali, Mimoun Elboujdaini, *Corrosion prevention and protection, pratical solutions*, Wiley, 2007.
- [13] W. F. Smith, *Scienza e Tecnologia dei Materiali*, Mc Graw-Hill, 1995.
- [14] W. Nicodemi, *Acciai e leghe non ferrose*, Zanichelli, 2000.
- [15] E. Rinaldi, *Saldatura e taglio dei metalli*, Hoelpi, 1988.

-
- [16] C.H. Yi, Y.H. Lee, G.Y. Yeom, *Surface and Coatings Technology* 171, (2003), 237-240.
 - [17] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest, C. Leys, *Surface and Coatings Technology* (2001) 474-481.
 - [18] J.M. Thiebaut, T. Belmonte, D. Chaleix, P. Choquet, G. Baravian, V. Puech, H. Michel, *Surface and Coatings Technology* (2003) 186-189.
 - [19] E. S. Lee, H. II Park, H. K. Baik, S. Lee, K. Moon Song, M. K. Hwang, C. S. Huh, *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 328-332.
 - [20] R. Deltschew, D. Hirsch, H. Neumann, T. Herzog, K.J. Wolter, M. Nowotnick, K. Wittke, *Surface and Coatings Technology* (2001), 803-807.
 - [21] N. Hosoda, T. Suga, *Applied Surface Science* 227 (2004) 81-86.
 - [22] K. Kiyokawa A. Itou, H. Matsuoka, M. Tomimatsu, K. Sugiyama, *Thin Solid Films*, 345 (1999) 119-123.
 - [23] S. Huet, T. Belmonte , J.M. Thiebaut, S. Bockel, H. Michel, *Thin Solid Films*, 475 (2005) 63- 67.
 - [24] D.A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, Maxwell Mcmillan int., 1992.
 - [25] F. Mansfeld, H. Shih, H. Greene, C.H. Tsai, *Analysis of EIS data for common corrosion processes*, Electrochemical impedance: analysis and interpretation, ASTM STP 1188, J. R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, 37-53.
 - [26] D. Morgan Tench, D. P. Anderson, P. Kim, *Journal of applied electrochemistry*, 24, (1994), 18-29.
 - [27] S. Cho, J. Yu, S.K. Kang, D. Shih, *Journal of electronic materials*, 34, (2005), 635-642.
 - [28] D.S. McPhail, *Journal of material science*, 41, (2006) 873-903.
 - [29] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Chimica Analitica Strumentale*. Napoli : EdiSES, 1995.

-
- [30] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [31] C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization*, 1992.
- [32] E. E. Rees, D. S. Mcphail, M.P. Ryan, J. Kelly, M.G. Dowsett, *Appl. Surf. Sci.* 203-204, (2003) 660.
- [33] E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, N. Makiishi, K. Sato, T. Ishii, K. Fukuda, S. Ishikawa, T. Ujio, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3851.
- [34] B. O. Elfstrom, *Mater. Sci. Eng.* 42 (1980) 173.
- [35] V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 909.
- [36] Y. Ishikawa, K. Odaka, *Vacuum* 41 (1990) 1995.
- [37] Y. Ishikawa, T. Yoshimura, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1995) 1847.
- [38] A. Shutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 26 (1998) 1685.
- [39] A. Vesel, M. Mozetic, A. Zalar, *Appl. Surf. Sci.* 200 (2002) 94.
- [40] R. Clayton, Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2465.
- [41] G. C. Allen, J.M. Dyke, S. J. Harris, A. Morris, *Oxid. Met.* 29 (1988) 391.
- [42] A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss and Y. C. Lu, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2459.
- [43] S. Virtanen, H. Bohni, *Mater. Sci. Forum* 185-188 (1995) 965.
- [44] R. Winston Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook (2nd)*, John Wiley & Sons, USA, 2000.
- [45] M. Batzill, U. Diebold, *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47-154.
- [46] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Chimica Inorganica*, Casa Editrice Ambrosiana
- [47] J.D. Lee, *Chimica Inorganica*, Piccin, 2000.
- [48] M. Metikos-Hukovic, A. Resetic, V. Gvozdic, *Electrochimica Acta* 40 (1993) 1177-1179.
- [49] C.A. Gervasi, M.V. Fiori Bimbi, P.E. Alvarez, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 625 (2009) 60-68.

-
- [50] P.E. Alvarez, S.B. Ribotta, M.E. Folquer, C.A. Gervasi, J.R. Vilche *Corrosion Science* 44 (2002), 49-65.
- [51] S.A.M. Refaey, *Electrochimica Acta* 41 (1996), 2545-2549.
- [52] S.N. Shah, D.E. Davies, *Electrochimica Acta*, 8, 663, (1963).
- [53] A.B. Garraett, R.E. Heiks, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 562 (1937).
- [54] R. Kerr, D.J. MacNaughten, *J. Electrodep. Tech. Soc.* 12, 19 (1937).
- [55] F.M. Abd El-Wahab, J.M. Abd El-Kaber, H.A. El-Shayeb, A.M. Shams El-Din, *Corrosion Science*, 18, 997 (1976).
- [56] D.M. Tench, M. W. Kendig, D.P. Anderson, D.D. Hillman, G.K. Lucey, T.J. Gher, *Soldering Surf. Mount Technol.* 13 (1993) 46.

