

Anodizzazione del titanio mediante tecnica ASD ad impulsi: effetto sulla porosità, cristallinità e resistenza a corrosione del film

L. Casanova, D. Prando, M. Pedferri, M. Ormellese

L'ossidazione elettrolitica al plasma (ASD, Anodic spark deposition) consente di ottenere un ossido con uno spessore elevato, di due ordini di grandezza superiore a quello ottenuto con anodizzazione standard a voltaggio inferiore a 80 V. Il trattamento ASD consente di aumentare notevolmente la resistenza alla corrosione del titanio in ambienti fortemente aggressivi. Tuttavia, i micro-archi prodotti durante la crescita del film inducono la formazione di porosità nell'ossido. Al fine di ottenere una superficie meno porosa, è stata investigata la possibilità di anodizzare il titanio a elevate tensioni di cella (maggiori di 120 V) con un segnale a impulsi con frequenza variabile da 20 Hz a 1000 Hz, e a diversi valori di duty cycle, dove per duty cycle si intende la percentuale di tempo in cui è applicata la tensione. I parametri di processo sono stati ottimizzati al fine di ottenere la minore porosità, la migliore resistenza a corrosione e un grado di cristallinità ottimale, mantenendo un'efficienza energetica superiore a quella ottenuta con l'anodizzazione in corrente continua.

PAROLE CHIAVE: ANODIC SPARK DEPOSITION (ASD), DUTY CYCLE, POROSITÀ, CORROSIONE LOCALIZZATA.

INTRODUZIONE

Il titanio è noto essere un materiale con elevata resistenza a corrosione, grazie alla formazione spontanea di un ossido superficiale molto resistente. Ciononostante, può essere sottoposto a severe forme di corrosione in specifici ambienti. Il meccanismo corrosivo più critico è sicuramente quello localizzato, favorito dalla presenza di alogenuri in grado di promuovere la rottura del film passivo [1][2].

Per incrementarne la resistenza alla corrosione, l'anodizzazione elettrochimica è uno dei metodi più economici ed efficaci [3][4][5]. Lo spessore dell'ossido, proporzionale al voltaggio di cella, influenza in modo significativo la resistenza a corrosione, anche per polarizzazioni anodiche standard, ovvero con voltaggi inferiori a 80 V, ben al di sotto del range tipico della tecnica ASD. Prove potenziodinamiche, su film prodotti con tecniche standard, presentano interessanti aumenti del potenziale di rottura, passando da valori di circa 1 V SSC per il titanio tal quale, a valori anche di 4 V SSC per campioni anodizzati con tecniche standard. In tali condizioni l'ossido presenta una morfologia liscia e libera da porosità, al prezzo di spessori limitati (200-250 nm).

L'utilizzo di tensioni di anodizzazione superiori a 100 V

**L. Casanova, D. Prando, M. Pedferri,
M. Ormellese**

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e
Ingegneria Chimica "G. Natta", Milano, Italy.

permette di anodizzare in regime di Anodic Spark Deposition (ASD) ottenendo film molto più spessi (fino a 4-5 μm). Questo trattamento consente di aumentare notevolmente la resistenza alla corrosione del titanio in ambienti fortemente aggressivi. Il potenziale di breakdown, misurato in prove potenziodinamiche, raggiunge anche valori superiori a 6 V SSC. Tuttavia, i micro-archi, prodotti durante la crescita del film

ad elevate tensione di anodizzazione, inducono la formazione di nano-porosità nell'ossido. Questa porosità limita l'effetto barriera dell'ossido e consente alle specie aggressive di penetrare il film e avvicinarsi al titanio metallico. La tecnica ASD ha inoltre un elevato consumo energetico causato da una bassa efficienza di anodizzazione.

Al fine di migliorare questi limiti, è stata investigata la possibilità di eseguire una anodizzazione ad impulsi di tensione per intervalli di tempo controllato. L'anodizzazione pulsata

MATERIALI E METODI

Le prove sono state eseguite su campioni quadrati, di lato 20 mm, ottenuti da una lastra di titanio commercialmente UNS R50400 (ASTM grado 2 [7]) di spessore 1.6 mm. I campioni sono stati lappati meccanicamente con mole abrasive al carburo di silicio secondo la successione 100, 320, 800 grit. Al fine di rimuovere la contaminazione superficiale i campioni sono stati sonicati in etanolo per 4 minuti ed in seguito immersi in acqua distillata per ulteriori 4 minuti. I campioni così ottenuti sono stati anodizzati. In seguito è stata determinata la morfologia dell'ossido, il grado di cristallinità, la percentuale di porosità superficiale e la resistenza a corrosione.

L'anodizzazione dei campioni di titanio è stata eseguita in una cella elettrochimica contenente una soluzione di H₂SO₄

monopolare è stata recentemente applicata su titanio da Torres-Cerón et al. [6] e pone le basi per importanti sviluppi futuri. Lo scopo di questo studio è quello di verificare l'effetto sulla morfologia, sulla struttura, nonché sulla porosità, dei parametri di processo come la forma d'onda, la frequenza e il voltaggio. Sono state inoltre eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica in ambiente ricco di bromuri, per determinare la relazione tra la resistenza a corrosione del film di ossido e i parametri di processo.

0.5 M e un contro-elettrodo in titanio attivato. È stato utilizzato un generatore di funzione per impostare una forma d'onda monopolare anodica ad impulsi, senza inversione di polarizzazione, tipica invece della forma d'onda bipolare (Fig. 1); in questo modo non è stata indotta alcuna polarizzazione residua fra due impulsi consecutivi.

I parametri di processo, variati per ottimizzare per la resistenza a corrosione, il grado di cristallinità e la porosità, sono il duty cycle, ossia la frazione di tempo in cui la tensione è applicata in ogni ciclo di anodizzazione, la frequenza dei cicli e la tensione di cella. In Tab. 1 si riassumono le condizioni di anodizzazione testate: per ogni condizione di prova sono stati anodizzati due campioni di titanio a tre tensioni di cella, 120 V, 160 V e 220 V.

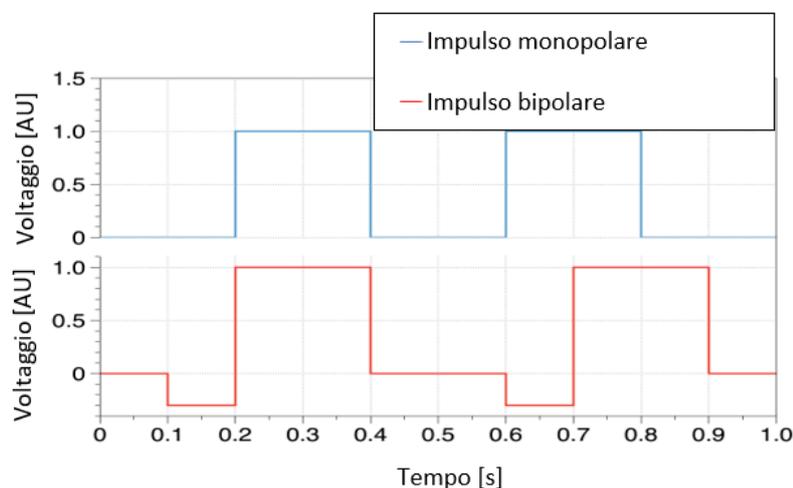


Fig. 1 - Forma d'onda monopolare e bipolare (asimmetrica) / Monopolar and bipolar waveform (asymmetric)

	Condizione 1	Condizione 2	Condizione 3	Condizione 4	Condizione 5
Duty Cycle	100%	25%	25%	75%	75%
Frequenza	1 Hz	20 Hz	1000 Hz	20 Hz	1000 Hz

Tab. 1 - Condizioni di lavoro testate / Tested working conditions

La micro-struttura del film è stata analizzata mediante diffrazione di raggi X con una radiazione Cu K α 1 avente lunghezza d'onda 1.54058 Å. La morfologia e la porosità del film sono state investigate tramite analisi in microscopia elettronica, combinata con un software di analisi immagini grazie al quale è stato possibile effettuare il riconoscimento automatico dei pori ed è stato possibile ottenere un'analisi statistica della porosità superficiale.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Tab. 2 sono riassunti i risultati delle analisi XRD in merito alla presenza delle due fasi cristalline, anatasio e rutilo, nelle diverse condizioni di anodizzazione. Gli aumenti/decrementi delle quantità delle rispettive fasi cristalline sono riferite alla tecnica di anodizzazione ASD in corrente continua senza alcun ciclo (duty cycle 100%). A titolo di esempio, a 160 V un duty del 25% con frequenze di 1000 Hz, permette di dimu-

La resistenza a corrosione è stata studiata mediante prove di polarizzazione potenziodinamica in una cella a tre elettrodi (elettrodo di lavoro titanio anodizzato, contro elettrodo in Ti attivato, elettrodo di riferimento argento/argento cloruro, SSC) in una soluzione di NaBr 0.5 M a 50°C. Il potenziale è stato variato da -0,1 V rispetto al potenziale di libera corrosione fino 8 V SSC con una velocità di scansione di 10 mV/minuto, in accordo con ASTM G5 [8].

nuire sensibilmente sia l'anatasio che il rutilo, producendo un ossido specifico per applicazioni ove è richiesta una elevata quantità di fase amorfa. D'altro canto l'utilizzo di impulsi a 120 V favorisce la trasformazione dell'anatasio in rutilo a prescindere da frequenza e forma dell'impulso. I risultati ottenuti dipendono strettamente dalle correnti generate durante il processo, ovvero dal riscaldamento dell'ossido.

VOLTAGGIO (V)	DUTY CYCLE (%)	FREQUENZA (Hz)	ANATASIO	RUTILO
120	25	20	↓	↑
	75	1000	↓↓	↑
160	25	1000	↓↓	↓
	75	1000	↓	↓↓
220	25	1000	↑	↓
	75	1000	↑↑	↓↓

Tab. 2 - Effetto dei parametri di processo sullo sviluppo della fase cristallina / Effect of process parameters on the development of the crystalline phase

In tutte le condizioni di anodizzazione è stato verificato lo stesso trend nello sviluppo della porosità superficiale con il voltaggio. Comunque a 120 V indipendentemente dalle condizioni utilizzate è stata verificata una minore porosità superficiale, essendo tale voltaggio la soglia oltre il quale il fenomeno dell'anodic spark deposition diventa preponderante. Come dimostrato in Fig. 2, a prescindere dal voltaggio, un duty cycle del 25% a 1000 Hz aumenta considerevolmente la superficie porosa, mentre a parità di frequenza e voltaggio un duty del 75% la riduce.

In Fig. 3 si mostrano i potenziali di rottura del film di ossido di titanio in funzione delle differenti condizioni di anodizzazione in regime duty cycle. Per confronto sono anche mostrati i valori del potenziale di rottura delle anodizzazioni ottenute in puro regime ASD. Si evidenzia un trend generale di minore resistenza alla corrosione per i campioni anodizzati a 120 V. Lavorando a basse frequenze, il duty cycle 75% permette di diminuire la porosità superficiale, migliorando il potenziale di dissoluzione anodica prossimo a valori di 4 V SSC. L'utilizzo di elevate frequenze (1000 Hz) e il passaggio da duty cycle al 25% e al 75% hanno permesso di portare il potenziale di rottura a più di 6 V SSC, osservando una struttura maggiormente caratterizzata dalla presenza di rutilo e una porosità superficiale inferiore al 2%. Per quanto riguarda le prove a 160 V il trend è invertito, registrando la massima resistenza a corrosione in DC. In particolare lavorando ad alte frequenze

la diminuzione del potenziale di pitting correla con una diminuzione di entrambe le fasi cristalline, indicando un minore riscaldamento dell'ossido prodotto e probabilmente un minore effetto di sintering. Comunque, aumentando il duty cycle, si registra un miglioramento delle prestazioni, compatibilmente con quanto già osservato a 120 V. Nel caso di anodizzazioni effettuate a 220 V, la pulsata monopolare determina un significativo aumento della resistenza a corrosione rispetto alla condizione DC, a prescindere dal tipo di impulso prodotto, con valori massimi ottenuti per impulsi con coppie di valori duty 75%, 20 Hz e duty 25%, 1000 Hz. I risultati ottenuti con tale voltaggio sembrano essere svincolati dalla porosità superficiale, probabilmente studi sullo spessore potrebbero giustificare i valori di resistenza alla corrosione localizzata ottenuti.

Uno dei principali vantaggi dell'anodizzazione in tensione pulsata deriva dal risparmio energetico ottenuto rispetto ad un trattamento in corrente continua. Al fine di valutare quantitativamente il risparmio ottenuto fra le varie forme d'onda proposte, è stata calcolata una corrente media per ogni condizione di anodizzazione, ottenuta moltiplicando la corrente erogata al raggiungimento del potenziale finale per la percentuale di duty cycle utilizzato. In Tab. 3 sono elencate le migliori condizioni in termini di risparmio energetico per ogni voltaggio utilizzato.

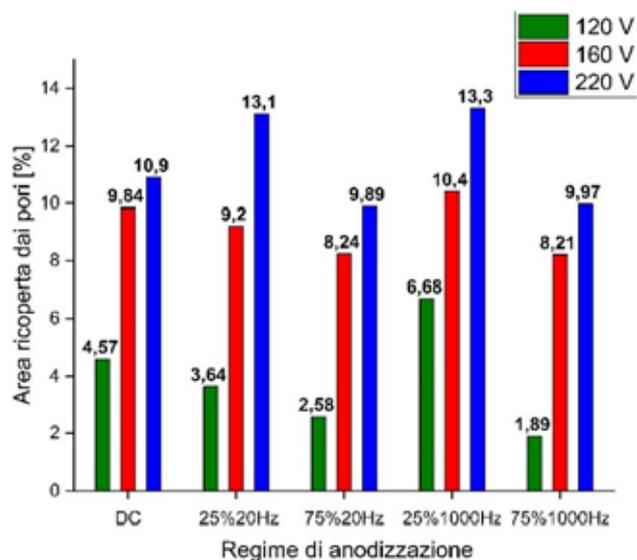


Fig. 2 - Area ricoperta dai pori / Area covered by pores

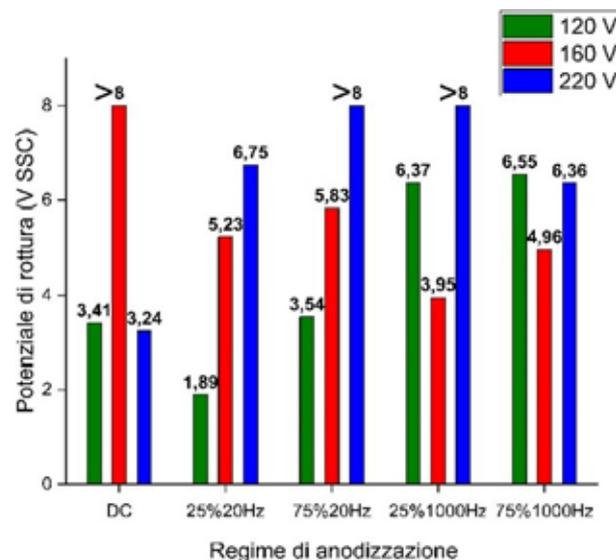


Fig. 3 - Potenziale di rottura (V SSC) / Breakdown potential (V SSC)

VOLTAGGIO (V)	DUTY (%)	FREQUENZA (Hz)	$I_{AVG} = I_{PLATEAU} \times \text{duty \% (A)}$
120	25	20	0.10
160	25	1000	0.40
220	75	20	1.05

Tab. 3 - Ottimizzazione condizioni di processo in termini di risparmio energetico per ogni voltaggio utilizzato / Optimization of process conditions in terms of energy saving for every used voltage

CONCLUSIONI

L'anodizzazione pulsata monopolare permette di ottenere, al variare della forma dell'impulso, un'interessante personalizzazione delle caratteristiche morfologico strutturali dell'ossido prodotto. La resistenza a corrosione ha beneficiato in ma-

niera positiva della tecnica pulsata monopolare soprattutto per voltaggi di 120 e 220 V, dimostrando anche interessanti risparmi energetici con valori fino al 70% nel caso di duty cycle del 25%.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal progetto PRIN "Monito-

raggio, consolidamento, conservazione e protezione dei beni culturali" n. 2015WBEP3H.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. R. Beck, *J. Electrochem. Soc.* 1973. DOI: 10.1149/1.2403254.
- [2] S. Beretta, M. V. Diamanti, M. Pedferri, D. Prando, M. Ormellese, A. Brenna, F. Bolzoni, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2017, 15 (4), 0–0. DOI: 10.5301/jabfm.5000387.
- [3] D. Prando, A. Brenna, M. V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, M. P. Pedferri, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2018. DOI: 10.5301/jabfm.5000396.
- [4] D. Prando, A. Brenna, M. V. Diamanti, M. Pedferri, M. Ormellese, *Metall. Ital.* 2016.
- [5] G. Yang, D. Ma, L. Liu, J. Rong, X. Yu, *Chem. Eng. Trans.* 2017, 59, 157–162. DOI: 10.3303/CET1759027.
- [6] D. A. Torres-Cerón, F. Gordillo-Delgado, S. N. Moya-Betancourt, in *J. Phys. Conf. Ser.* 2017.
- [7] American Society for Testing and Materials, *ASTM Int.* 2015. DOI: 10.1520/B0265-13AE01.2.
- [8] Astm, *Annu. B. ASTM Stand.* 2014. DOI: 10.1520/G0005-13E02.2.