

Effetto della frequenza di anodizzazione e della polarizzazione catodica sulla resistenza a corrosione del titanio CP

L. Casanova, M.P. Pedferri, M. V. Diamanti, M. Ormellese

Il presente lavoro propone recenti progressi riguardanti l'anodizzazione elettrolitica al plasma (PEO) condotta in regime pulsato bipolare su titanio grado 2 in 0.5 M H_2SO_4 . In particolare viene valutato l'effetto della frequenza di anodizzazione e del voltaggio catodico (V_c) razionalizzando i risultati in termini di modifica del doppio strato elettronico (EDL) formatosi all'interfaccia ossido-elettrolita. L'utilizzo di basse frequenze (20 Hz) e relativamente alto V_c favoriscono lo sviluppo di ossidi spessi ($\sim 4.5 \mu m$) e compatti, ideali come protezione in ambienti contenenti bromuri. D'altro canto alte frequenze (1000 Hz) e un elevato V_c determinano lo sviluppo di spessori elevati ($\sim 8 \mu m$) alle spese di una minore compattezza. Tale scelta risulterà strategica per la produzione di ossidi destinati ad ambienti acidi contenenti solfuri. I campioni verranno caratterizzati in termini di morfologia (SEM+EDS) e comportamento elettrochimico tramite prove potenziodinamiche e spettroscopia di impedenza elettrochimica.

PAROLE CHIAVE: PEO, H_2SO_4 , TITANIO, EDL, EIS

INTRODUZIONE

L'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) è una tecnica relativamente recente per lo più applicata su Mg, Al e Ti. Requisito fondamentale è la polarizzazione dell'elettrodo al di sopra di un certo voltaggio, generalmente chiamato "spark voltage", favorendo la crescita dell'ossido grazie alla formazione di plasma [1]. I risultati migliori in termini di spessore, morfologia e resistenza a corrosione sono stati ottenuti lavorando in regime pulsato bipolare [2] utilizzando cicli di lavoro contenenti il 60% di polarizzazione anodica e 40% di catodica [3]. Fra i parametri elettrici in grado di influenzare maggiormente il processo vi è sicuramente la frequenza [4]. È stato verificato sull'Al, infatti, che l'utilizzo di alti valori (fino a 3000 Hz) [5] favorisce l'aumento di spessore [6]. Tale parametro risulta fondamentale nel determinare l'elettroforesi degli ioni contenuti nel bagno elettrochimico, regolando il rilassamento del doppio strato elettronico (EDL) [7]. Altro parametro di studio è la polarizzazione catodica, valutata come percentuale rispetto al voltaggio anodico. Secondo Rogov [8], l'utilizzo di un voltaggio catodico V_c determina un momentaneo aumento di conduttività, all'interno dell'ossido, grazie all'ingresso di protoni, tale da favorire il successivo impulso anodico. Secondo Wang [9]

Luca Casanova, MariaPia Pedferri,
Maria Vittoria Diamanti,
Marco Ormellese

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

l'aumento di V_c permette la sinterizzazione dell'ossido, diminuendo la formazione di crepe e porosità.

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) permette l'estrazione di importanti parametri morfologici ed elettrochimici in grado di descrivere l'interazione fra elettrodo e ambiente in cui è contenuto. In letteratura vengono proposti diversi circuiti elettrochimici equivalenti (EEC) per fittare gli spettri EIS relativi ad ossidi anodici. Alves [10] ad esempio ha utilizzato un EEC composto da una costante di tempo per descrivere il titanio grado 2 non anodizzato, mentre in presenza di ossidi anodici ha introdotto un'ulteriore costante di tempo relativa allo strato poroso [11]. Diamanti [12] ha utilizzato un circuito di Voigt per la descrizione degli ossidi di titanio anodici attribuendo le due costanti di tempo alla presenza dell'ossido e al rilassamento dell'EDL. Scopo del presente elaborato è l'interpretazione elettrochimica dell'effetto della frequenza e del livello di polarizzazione catodica sulla resistenza a corrosione localizzata e uniforme di ossidi di titanio anodici, valutate mediante prove potenziometriche

dinamiche in NaBr e test EIS in H_2SO_4 .

MATERIALI E METODI

Anodizzazione

I trattamenti di anodizzazione sono stati effettuati su provini di titanio grado 2 (UNS R50400) utilizzando una soluzione di H_2SO_4 0.5 M. I campioni, prima del trattamento PEO, sono stati lappati con carta abrasiva al carburo di silicio rispettando la sequenza: 100, 320, 600. Dopo la procedura di lucidatura i campioni sono stati sonicati in etanolo per 5 minuti e lavati in acqua distillata. Le anodizzazioni sono state eseguite grazie all'utilizzo di un potenziostato completamente programmabile, i principali parametri elettrici sono visualizzati in **Fig. 1**: A% indica il livello di polarizzazione anodica mentre C% la relativa fase catodica. Per picco catodico C.P.% si intende l'ammontare di voltaggio catodico espresso in percentuale rispetto al voltaggio anodico.

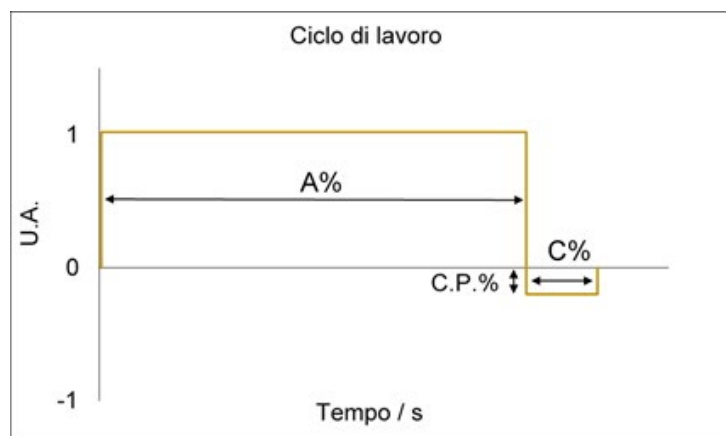


Fig.1 - ciclo di lavoro / duty cycle

Ogni trattamento avrà una durata di 320 s raggiungendo il voltaggio finale di 160 V tramite una rampa a pendenza costante. L'effetto della frequenza di anodizzazione verrà valutato su 20, 500 e 1000 Hz, mentre i valori attribuiti al picco catodico saranno 2, 7 e 20%, utilizzando un ciclo di lavoro 60A%-40C%.

Test elettrochimici di resistenza a corrosione

Tutti i test verranno effettuati su celle a 3 elettrodi (1 litro di soluzione) in PTFE con contro elettrodo al Pt ed elettrodo di riferimento argento/argento cloruro (SSC) considerando una ripetibilità di 2 campioni e una superficie esposta di 1 cm^2 .

Le polarizzazioni anodiche saranno effettuate in NaBr 0.5 M a 50°C con uno scan rate di 20 mV/min partendo 0.1 V sotto il potenziale di libera corrosione (E_{corr}) fino ad un massimo di 8 V sopra E_{corr} . Le impedenze elettrochimiche verranno svolte in H_2SO_4 10% v/v a 60°C [13] considerando una sinusoide di ampiezza di 10 mV applicata rispetto a E_{corr} dopo 1 h di stabilizzazione, valutando uno spettro di frequenze compreso fra 10 mHz e 100 kHz. Gli ossidi saranno sezionati ed inglobati in una resina epossidica, caratterizzando la morfologia tramite utilizzo del microscopio elettronico a scansione (SEM).

RISULTATI E DISCUSSIONI

Effetto del picco catodico

Il picco catodico è stato variato in accordo con la seguente sequenza: 2, 7 e 20%. È stato osservato l'instaurarsi di diversi regimi di plasma sulla superficie dell'elettrodo fotografata con una fotocamera professionale e mostrata in Fig. 2. In particolare lavorando con un picco catodico del 7% è visibile un forte aumento del plasma, soppresso in larga parte au-

mentando il picco catodico al 20%. La morfologia osservata in Fig. 2d attribuita al segnale 60A%-40C%-2%-1000 Hz risulta particolarmente compatta e spessa circa 4.5 μm . Lavorando con maggiori picchi catodici viene favorita la crescita dell'ossido (~7.8 μm Fig. 2f) anche se a causa dell'elevata formazione di gas è presente una porosità distribuita lungo lo spessore dei rivestimenti.

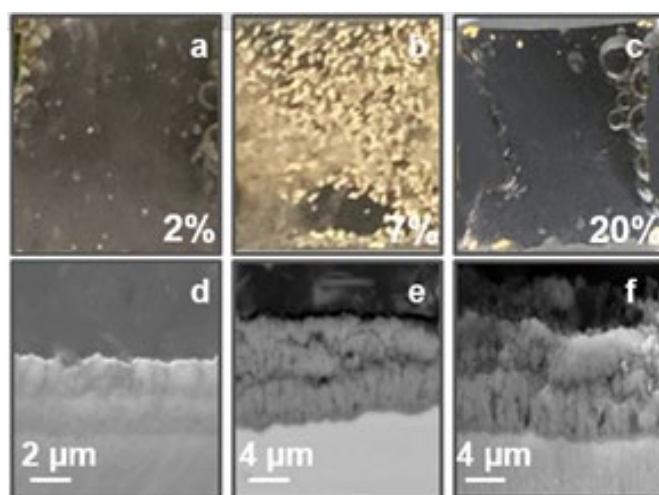


Fig.2 - osservazione visiva e morfologia dei campioni anodizzati con diversi picchi catodici / visual observation and morphology of samples anodized with different cathodic peaks

Per meglio comprendere l'influenza del picco catodico sulla transizione prima descritta mediante utilizzo di un oscilloscopio è stato catturato l'andamento nel tempo di V_c riportato in Fig. 3. È possibile notare come adottando un picco catodico del 2 o del 7%, V_c rimanga sempre più positivo di -6 V. In particolare lavorando con un picco del 7% la corrente catodica i_c oscilla fra 5 e 6 A dimostrando la totale con-

duttività dell'elettrodo. La situazione cambia drasticamente utilizzando un picco del 20%. In tal caso nonostante i_c sia limitata dal generatore a 7.5 A, a partire da 150 s di trattamento V_c inizia ad aumentare fino a circa 16 V, dimostrando l'inizio della polarizzazione dell'elettrodo rispetto all'evoluzione di idrogeno favorendo quindi l'accumulo di protoni all'interfaccia ossido-elettrolita.

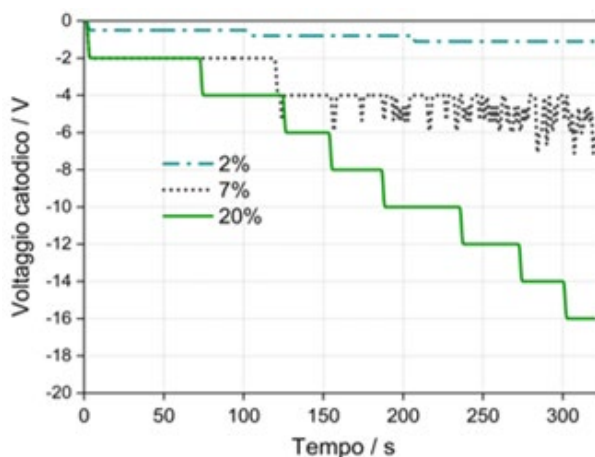


Fig.3 - andamento nel tempo del voltaggio catodico / time evolution of the cathodic voltage

Essendo l'ossido di titanio un materiale con punto isoelettrico contenuto in un range di pH 5.2÷6.8 [14], [15] è ragionevole pensare che durante lo stato conduttivo dell'elettrodo la condizione di forte basicità favorisca la formazione di una carica superficiale negativa generando una barriera di potenziale tale da opporsi al campo elettrico esterno applicato dal potenziostato. In questo modo il passaggio ionico risulta più gravoso con conseguente aumento della corrente elettronica favorendo la formazione di plasma. Polarizzando l'elettrodo invece si genera l'accumulo di H⁺ ristabilendo le condizioni di basso pH abbattendo la barriera di potenziale di conseguenza facilitando il passaggio ionico con conseguente soppressione del plasma.

Effetto della frequenza

La frequenza è il parametro che più influisce sulla scala temporale dei processi elettroforetici responsabili dell'accumulo di ioni in prossimità dell'interfaccia ossido-elettrolita. Considerando una soluzione acida contenente solfuri le principali entità coinvolte nei processi elettrochimici sono: H⁺, SO₄²⁻ e OH⁻ prodotti al catodo. In particolare, aumentando la frequenza diminuisce il tempo durante il quale l'elettrodo mantiene una certa polarizzazione, aumentando quindi la possibilità che le reazioni abbiano a disposizione prodotti freschi pronti a reagire. Nelle condizioni proposte l'EDL, descritto tramite la teoria di Debye-Huckel (Eq. 1), risulta spesso 7.986·10⁻⁹ m. Applicando Eq. 2 e 3 è possibile stimare la posizione finale di un certo ione dopo un completo ciclo di lavoro (anodico+catodico).

$$[1] \quad \text{spessore EDL} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_w N_A k_B T}{2 F^2 I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$[2] \quad d_i = v_i t$$

$$[3] \quad v_i = \mu_i E$$

dove ϵ_0, ϵ_w sono le costanti dielettriche del vuoto e dell'H₂O, N_A il numero di Avogadro, k_B la costante di Boltzmann, T la temperatura, F la costante di Faraday, I la forza ionica, d_i la distanza percorsa dall'i-esimo ione dipendente dal tempo di applicazione della polarizzazione (influenzato dalla frequenza), moltiplicato per la velocità v_i pari al coefficiente di diffusione μ_i per il campo elettrico E. Per brevità verranno

tralasciati i calcoli che dimostrano come aumentando la frequenza aumenti l'accumulo di OH⁻ e SO₄²⁻ all'interno dell'EDL, favorendo la formazione di una carica negativa in grado di generare una barriera di potenziale utile alla formazione di plasma. I risultati teorici correlano con l'analisi visiva di Fig. 4 dove ad alte frequenze (1000 Hz) la superficie risulta completamente ricoperta da spark.

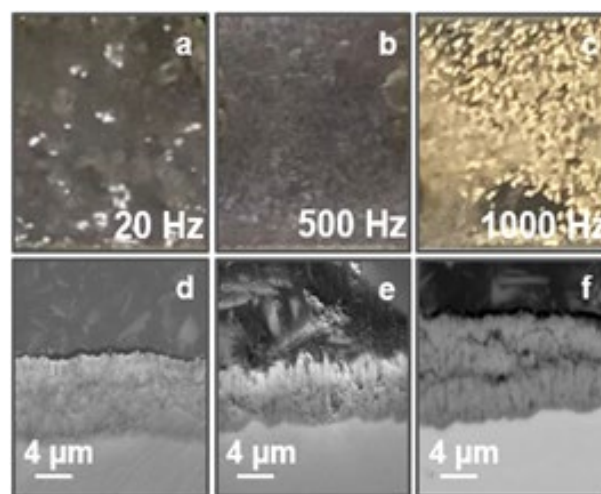


Fig.4 - osservazione visiva e morfologia dei campioni anodizzati con diverse frequenze / visual observation and morphology of samples anodized with different frequencies

Test di polarizzazione anodica

I test di polarizzazione anodica sono stati condotti su tutti i campioni anodizzati. Per brevità le curve anodiche non verranno riportate ma saranno elencati in **Tab. 1** tutti i parametri elettrochimici estratti con metodo di Tafel.

È possibile osservare come gli ossidi compatti prodotti a basse frequenze (20 Hz) e relativamente basso picco catodico (2 e 7%) presentino E_{corr} più nobile rispetto agli ossidi più spessi ma con morfologia porosa, in quanto il metallo attivo risulta meglio schermato dalla soluzione aggressiva. Di conseguenza la densità di corrente di libera corrosione i_{corr} e la densità di corrente del ramo passivo i_{pass} presentano anche

3 ordini di grandezza in meno rispetto all'ossido meno protettivo sviluppato con parametri intermedi di frequenza (500 Hz) e picco catodico (7%). Quest'ultima condizione, inoltre, ha subito in entrambi i test il fenomeno di dissoluzione anodica in corrispondenza di un potenziale di breakdown E_{BD} di 6.23 e 6.48 V/SSC, dimostrando una dipendenza della resistenza agli attacchi localizzati dalla morfologia e dallo spessore (~3.3 μm). Per tutti gli altri trattamenti invece non sono stati riscontrati fenomeni di attacco localizzato, dimostrando l'efficacia dell'utilizzo di cicli di lavoro in regime bipolare.

Tab.1 - parametri elettrochimici estratti dalle curve di polarizzazione anodica /
electrochemical parameters extracted from the anodic polarization curves

Parametri elettrochimici polarizzazione anodica				
Condizione	E_{corr} (V/SSC)	E_{BD} (V/SSC)	$i_{corr} \times 10^{-7}$ (A/m ²)	$i_{pass} \times 10^{-5}$ (A/m ²)
2%-1000 Hz	+0.348	/	0.07	6.46
7%-1000 Hz	+0.367	/	0.11	10.2
20%-1000 Hz	-0.202	/	10.5	31.8
7%-20 Hz	-0.197	/	2.14	91.3
7%-500 Hz	-0.210	6.23/6.48	47.9	345

EIS

Le spettroscopie di impedenza elettrochimica sono state effettuate sul titanio grado 2 non anodizzato e sulle condizioni con peggiore e migliore resistenza a corrosione in 10% v/v H₂SO₄ a 60 °C valutata tramite test ad immersione. I risultati dei test ad immersione non verranno riportati per brevità, indicando però la scarsa resistenza del campione prodotto con il segnale 60A%-40C%-7%-500 Hz con un rateo di corrosione (C.R.) di 8.0 mm/y, praticamente uguale al titanio grado 2 non anodizzato (8.1 mm/y). D'altro canto il cam-

pione prodotto con il segnale 60A%-40C%-7%-1000 Hz ha permesso di diminuire il C.R. a 0.04 mm/y, comportandosi meglio del titanio grado 7 (0.21 mm/y) noto per l'ottima resistenza a corrosione in ambienti acidi grazie all'aggiunta di una quantità vicina allo 0.2 % di Pd. I diagrammi EIS sono riportati sotto forma di Nyquist e Bode in **Fig. 5**.

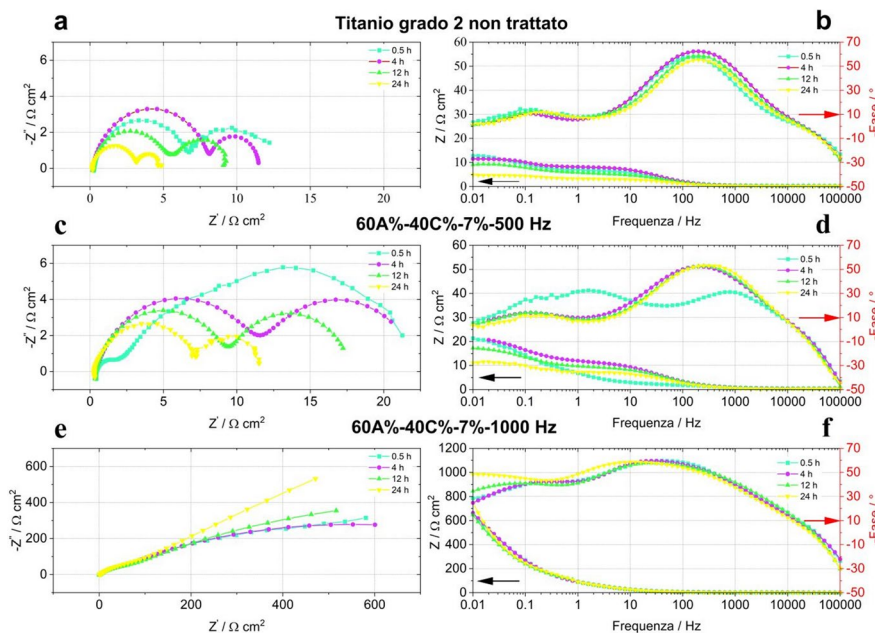


Fig.5 - **a, b** diagrammi di Nyquist e di Bode del titanio grado 2 non anodizzato; **c, d** del campione 60A%-40C%-7%-500 Hz; **e, f** del campione 60A%-40C%-7%-1000 Hz / **a, b** Nyquist and Bode diagrams of non-anodized grade 2 titanium; **c, d** of sample 60A%-40C%-7%-500 Hz; **e, f** of sample 60A%-40C%-7%-1000 Hz

Le impedenze sono state estratte ogni 4 h per un tempo totale di immersione di 24 h. In tutti i campioni sono state riscontrate due costanti di tempo, per questo motivo gli spettri sono stati fittati con un circuito di Voigt modificato ($L-R_s-R_A//CPE_A-R_B//CPE_B$) dove il pedice A indica le alte e B le basse frequenze ottenendo valori di χ^2 sempre inferiori di 10^{-3} . L'elettrolita omogeneo utilizzato durante le prove è stato descritto con un elemento resistivo R_s più una induttanza verificata alle alte frequenze dipendente dal set-up sperimentale. Invece di condensatori puri sono stati utilizzati degli elementi a fase costante (CPE) tenendo conto della distribuzione delle costanti di tempo causate dalla rugosità superficiale dell'elettrodo. I risultati della procedura di fitting non verranno riportati per brevità, comunque è importante sottolineare il valore assunto dell'esponente del CPE_B verificato nell'ordine di 0.5 per tutti gli ossidi almeno nei primi 30 minuti di immersione. Tale valore, corrispondente alla descrizione di fenomeni di trasporto di massa di H^+ all'interno dell'ossido, sono stati mantenuti per il provino più resistente durante tutto l'arco della prova segno che il

rivestimento ha effettivamente esercitato un effetto barriera. D'altro canto i fenomeni diffusivi nel titanio grado 2 e nel campione anodizzato meno resistente sono terminati dopo poche ore di immersione, favorendo l'ipotesi che i protoni abbiamo facilmente raggiunto il substrato metallico. Ipotesi confermata dall'osservazione dell'esponente n che ha virato su valori tipici di ossidi metallici (~ 0.9) e un E_{corr} in corrispondenza di -0.6 V/SSC. La costante di tempo alle alte frequenze invece corrisponde alla descrizione dell'EDL e del trasferimento di carica. Dall'andamento dei diametri dei semicerchi è possibile osservare una diminuzione, con l'avanzare del tempo di immersione, della resistenza alla diffusione e al trasferimento di carica, segno del progredire dei fenomeni corrosivi. D'altro canto il campione più resistente aumenta la sua resistenza all'elettrolita probabilmente grazie alla chiusura di alcuni pori in seguito alla formazione di prodotti di corrosione.

CONCLUSIONE

L'anodizzazione elettrolitica al plasma (PEO) permette di migliorare sia la resistenza a corrosione localizzata che uniforme del titanio grado 2, in particolare è possibile:

1. controllando il picco catodico regolare lo stato conduttivo dell'elettrodo rispetto alla HER. Inoltre passando da un picco catodico del 7% al 20% ne viene favorita la polarizzazione;
2. utilizzando bassa frequenza e relativamente basso picco catodico sviluppare ossidi spessi (~4.5 μm) e compatti, ideali per ambienti ricchi di alogenuri; d'altro canto utilizzare alte frequenze e voltaggi catodici risulta strategico per la produzione di ossidi per ambienti acidi;
3. valutare mediante utilizzo della EIS le migliori performance in H_2SO_4 del segnale 60A%-40C%-7%-1000 Hz. In particolare è stato osservato che tale condizione ha offerto un'efficace effetto barriera alla diffusione dei protoni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.W. Clyne, S.C. Troughton, T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *Corros. Sci.* 6608 (2019). <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>.
- [2] V.S. Egorkin, S. V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyaliy, A.S. Gnedenkov, R.G. Chizhikov, Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy, *Surf. Coatings Technol.* 334 (2018) 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.025>.
- [3] A. Hakimzad, K. Raeissi, M.A. Golozar, X. Lu, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, Influence of cathodic duty cycle on the properties of tungsten containing $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ PEO nano-composite coatings, *Surf. Coatings Technol.* 340 (2018) 210–221. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.042>.
- [4] L. Casanova, M. Gruarin, M. Pedferri, M. Ormellese, A comparison between corrosion performances of titanium grade 2 and 7 in strong reducing acids. *Mater. Corros.* Published Online First: 2021. doi:10.1002/maco.202112392
- [5] A.L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process, *Surf. Coatings Technol.* 199 (2005) 150–157. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.147>.
- [6] V.C. Gudla, K. Bordo, F. Jensen, S. Canulescu, S. Yuksel, A. Simar, R. Ambat, High frequency anodising of aluminium- TiO_2 surface composites: Anodising behaviour and optical appearance, *Surf. Coatings Technol.* 277 (2015) 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.07.035>.
- [7] A. Nominé, A. V. Nominé, N.S.J. Braithwaite, T. Belmonte, G. Henrion, High-Frequency-Induced Cathodic Breakdown during Plasma Electrolytic Oxidation, *Phys. Rev. Appl.* 8 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.031001>.
- [8] A.B. Rogov, A. Matthews, A. Yerokhin, Role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of Al: A quantitative approach to in-situ evaluation of cathodically induced effects, *Electrochim. Acta.* 317 (2019) 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.161>.
- [9] Y. Wang, H. Tang, R. Wang, Y. Tan, H. Zhang, S. Peng, Cathodic voltage-dependent composition, microstructure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Zr-4 alloy, *RSC Adv.* 6 (2016) 34616–34624. <https://doi.org/10.1039/c6ra06197d>
- [10] A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes, Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment, *Electrochim. Acta.* 234 (2017) 16–27. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.011>.
- [11] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, A. Baradaran, Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II, *Appl. Surf. Sci.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.064>.
- [12] M. V. Diamanti, F. Bolzoni, M. Ormellese, E.A. Pérez-Rosales, M.P. Pedferri, Characterisation of titanium oxide films by potentiodynamic polarisation and electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Eng. Sci. Technol.* 45 (2010) 428–434. <https://doi.org/10.1179/147842208X373191>.
- [13] L. Casanova, M. La Padula, M. Pedferri, M.V. Diamanti, M. Ormellese, An insight into the evolution of corrosion resistant coatings on titanium during bipolar plasma electrolytic oxidation in sulfuric acid. *Electrochim. Acta.* 2021, 379, 138190.
- [14] W. Xiao, P. Cao, Q. nan Liang, X. tao Huang, K. yun Li, Y. sheng Zhang, W. qing Qin, G. zhou Qiu, J. Wang, Adsorption behavior and mechanism of Bi(III) ions on rutile–water interface in the presence of nonyl hydroxamic acid, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 28 (2018) 348–355. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(18\)64668-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64668-0).
- [15] M. Kosmulski, Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 238 (2016) 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.10.005>.

Effect of the anodization frequency and cathodic polarization on the corrosion resistance of CP titanium

The present work deals with recent progresses related to plasma electrolytic oxidation (PEO) performed in a pulsed bipolar regime, on titanium grade 2, in 0.5 M H_2SO_4 . In particular, the effect of frequency and cathodic voltage (V_c) will be highlighted rationalizing the obtained results in terms of modification of the electrical double layer (EDL) formed at the oxide-electrolyte interface. Using low frequency (20 Hz) and relatively high V_c favour the development of thick (~ 4.5 μm) and compact oxides, ideals as a protection towards bromides rich environments. On the other hand, high frequency (1000 Hz) and a high V_c determine thick oxides (~ 8 μm) with lower compactness. This choice will be strategic for the production of oxides intended for use in acidic environments containing sulphates. Samples will be characterized for morphology (SEM) and the electrochemical behaviour investigated by potentiodynamic tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

KEYWORDS: PEO, H_2SO_4 , TITANIUM, EDL, EIS