Studio sulla delaminazione di ossidi PEO immersi in acido solforico mediante spettroscopia elettrochimica ad impedenza

L. Casanova, M. Gruarin, M.P. Pedeferri, M. Ormellese

Fra tutti gli acidi minerali riducenti, l'acido solforico è uno dei più aggressivi per il titanio commercialmente puro (CP). Grazie alla forte azione complessante degli ioni solfato con il catione Ti^{4+}, agisce promuovendo attacchi uniformi su tutta la superficie esposta, generando velocità di corrosione fino a circa 7.7 mm/anno. L'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) del titanio permette la formazione di ossidi spessi con elevato grado di cristallinità, in grado di fornire una protezione adeguata fintanto che il potenziale di libera corrosione (E_{corr}) si mantiene al di sopra del potenziale redox dell'idrogeno, il cui valore può essere considerato come un ragionevole limite di stabilità del materiale e al di sotto del quale è possibile l'intercalazione dei protoni con conseguente riduzione del catione metallico a Ti^{3+}. Nel presente elaborato sono mostrati i risultati di prove di spettroscopia elettrochimica di impedenza (EIS) a diversi potenziali catodici, atti a valutare il processo di delaminazione dell'ossido di titanio in ambiente acido riducente. È stato dimostrato come condizione necessaria per la delaminazione sia la formazione di una bolla all'interfaccia ossido-metallo.

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

INTRODUZIONE

Tra tutti gli acidi minerali l'acido solforico è sicuramente quello più utilizzato, tanto che il suo volume produttivo può essere utilizzato per predire lo stato di salute di un'economia nazionale. I suoi principali utilizzi sono la produzione di prodotti chimici quali acido cloridrico e nitrico, nonché la produzione di fertilizzanti come il solfato di ammonio. Viene anche impiegato in operazioni di decapaggio di metalli in range di concentrazione di 10-20 %v/v, a temperature comprese fra i 60 e 90 °C [1], rendendo anche un contatto di breve durata potenzialmente pericoloso. Per questo motivo anche il titanio CP tal quale è fortemente sconsigliato in applicazioni così estreme, rendendo necessari appositi trattamenti superficiali, quali ad esempio l'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO), oppure ricorrendo all'uso di inibitori [1].

La presenza di uno strato di ossido superficiale spesso, ottenuto mediante PEO, garantisce una barriera alla diffusione dei protoni sulla superficie metallica fintanto che il potenziale di libera corrosione (E_{corr}) si mantiene ad un valore maggiore al potenziale redox dell'idrogeno (pari a

Luca Casanova
Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italia

Matteo Gruarin
Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italia

MariaPia Pedeferri
Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italia

Marco Ormellese
Dipartimento di Chimica Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Politecnico di Milano, Via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italia

-0,197 V $SSC_{sat.}$). Al di sotto di tale valore l'intercalazione elettrochimica di protoni diventa possibile, promuovendo la riduzione del catione metallico dallo stato 4+ a 3+. A seconda della qualità del rivestimento, E_{corr} mostrerà una diminuzione in direzione catodica dopo un certo tempo di incubazione, parametro spesso utilizzato per esprimere l'efficacia di un rivestimento. A tal fine in Fig. 1 si mostra un esempio di monitoraggio di E_{corr} per due campioni di titanio su cui sono stati realizzati due diversi trattamenti (duty cycle 60% anodico, 40% catodico, a 500 e 1000 Hz, rispettivamente) e per il titanio tal quale, immersi in una soluzione 10 %v/v a 60 °C di H_2SO_4 [2].

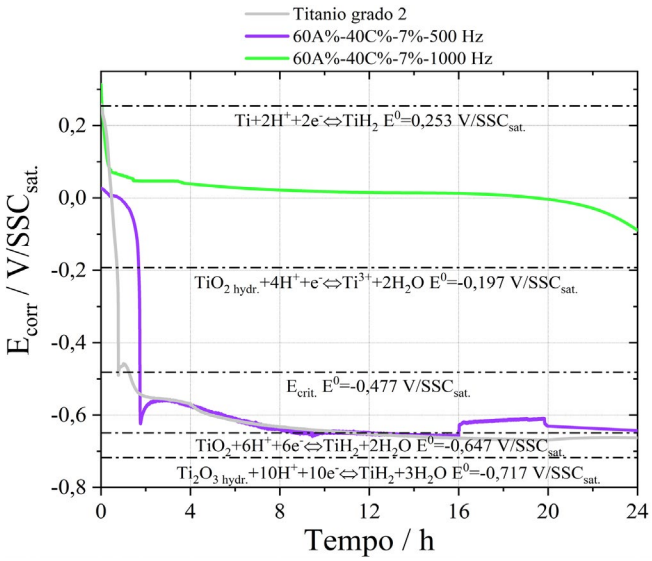

Fig.1 - Evoluzione del potenziale di libera corrosione per provini immersi in acido solforico 10 %v/v a 60 °C / Evolution of the free corrosion potential for samples immersed in sulphuric acid 10 %v/v at 60 °C.

Uno dei due coatings (linea blu in Fig. 1) mantiene le caratteristiche protettive per tutto il periodo di osservazione: il suo potenziale di corrosione rimane stabile. Il Ti tal quale (linea nera) e il coating meno performante (linea rossa) mostrano una decisa caduta di potenziale al di sotto del valore critico, generalmente valutato a -0,477 V/SSC_{sat} [2]. In Figura si riportano anche i limiti di stabilità [2] della formazione di TiO_2 e Ti_2O_3, pari a -0,647 V/$SSC_{sat.}$ e -0,717 V/$SSC_{sat.}$. Quest'ultimo è considerato il limite termodinamico al di sotto del quale il titanio non è in grado di formare un ossido stabile sulla sua superficie. Fintanto che il campione mantiene condizioni di passività (E_{corr} nobile), un'unica costante di tempo caratterizza lo spettro elettrochimico. Si evince pertanto l'azione benefica di un trattamento PEO nel favorire la crescita di uno strato barriera in grado di ritardare l'attivazione di un elettrodo di titanio, rendendo consono il suo utilizzo nelle applicazioni precedentemente esposte. In seguito all'attivazione del substrato promossa dalla delaminazione del rivestimento, con conseguente stabilizzazione di E_{corr} a circa -0,65 V/SSC_{sat}, lo spettro evolve verso la formazione di due costanti di tempo descrittive del fenomeno di evoluzione di idrogeno (step di Volmer-Heyrowsky) sulla superficie del metallo attivo [3]. La letteratura è carente nell'analisi degli step fondamentali che conducono alla delaminazione di ossidi anodici, da cui lo scopo del presente elaborato. In tal senso saranno acquisiti diversi spettri EIS a specifici potenziali catodici interpretando i risultati ottenuti mediante osservazione visiva, tecnica spettrofotometrica e analisi GD-OES in modo da correlare i dati elettrochimici alla variazione di colore osservata in seguito a polarizzazione catodica.

MATERIALI E METODI

Anodizzazione

I trattamenti di anodizzazione PEO sono stati effettuati su provini di titanio grado 2 (UNS R50400) utilizzando una soluzione di H_2SO_4 0.5 M, mediante un alimentatore programmabile, in modalità potenziostatica considerando un voltaggio finale di 160 V. I campioni, prima del trattamento, sono stati lappati con carta abrasiva al carburo di silicio rispettando la sequenza 100, 320 e 600, sonicati in etano-

lo per 5 minuti e lavati in acqua distillata. L'anodizzazione è stata eseguita utilizzando una forma d'onda con duty cycle: 90% anodico, 10% catodico, con un picco catodico (espresso come % rispetto al valore anodico) del 7% ripetuto ad una frequenza di 1000 Hz utilizzando come controelettrodo una rete di titanio attivato. I trattamenti sono stati svolti a temperatura ambiente e un ΔT ~ 5 °C è stato riscontrato al termine della prova. Il ciclo scelto ha mostrato in precedenti esperienze [4] una mediocre resistenza a corrosione: questo ha permesso di diminuire il tempo di osservazione della prova di immersione di acido.

Impedenze elettrochimiche (EIS)

Le prove EIS sono state effettuate mediante potenziostato Autolab M204, immergendo in una cella in PTFE, di volume 1 litro, 3 elettrodi: un controelettrodo al Pt, un elettrodo di riferimento argento/argento cloruro ($SSC_{sat.}$) e il campione di titanio. La superficie di titanio esposta è di 1 cm^2. Le impedenze elettrochimiche sono state svolte in H_2SO_4 10 %v/v a 60 °C, applicando una sinusoide di ampiezza 10 mV_{rms}, valutando 10 punti per decade di frequenza fra 10^5 e 10^{-2} Hz. Le prove sono state eseguite a diversi potenziali catodici secondo l'ordine descritto in Tab. 1. Per ogni condizione sono state eseguite 5 prove. Prima dello Step 1, il sistema è stato fatto stabilizzare per 30 minuti osservando E_{corr}, mentre l'analisi EIS al successivo step di potenziale è iniziata previa stabilizzazione della corrente circolante nella cella elettrochimica.

Tab.1 - Step di polarizzazione catodica utilizzati per condurre le analisi EIS / Potential steps used to carry out EIS analysis [2]

Parametri elettrochimici di polarizzazione catodica			
Step	**$V/SSC_{sat.}$**	**Reazione**	**Descrizione**
1	E_{corr}	/	Stato di passività
2	-0,3	$TiO_2 + 4H^+ + e^- \leftrightarrow Ti^{3+} + 2H_2O$	Riduzione dell'ossido
3	-0,477 [3]	/	Potenziale critico Ti
4	-0,647 [3]	$TiO_2 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow TiH_2^+ + 2H_2O$	Limite di stabilità TiO_2

Spettrofotometria e analisi al GD-OES

La composizione elementare dei provini anodizzati è stata testata mediante tecnica GD-OES, utilizzando un ANALYTIK GDA 750 HR analyzer, considerando gli elementi Ti, O, S e H. Le misure di spettrofotometria sono state invece condotte tramite l'utilizzo di Konica Minolta CM-2500d e i risultati analizzati con software SpectraMagic NX. Adottando la semplificazione di radiazione incidente e considerando trascurabile il contributo del coefficiente di estinzione, è stato possibile ricavare dallo spettro della riflettanza (R) quello relativo all'indice di rifrazione (n) mediante Eq. 1:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \qquad [1]$$

RISULTATI

In Fig. 2 sono raccolti tutti gli spettri relativi alle polarizzazioni catodiche impresse ai campioni anodizzati secondo le condizioni descritte in sezione materiali e metodi.

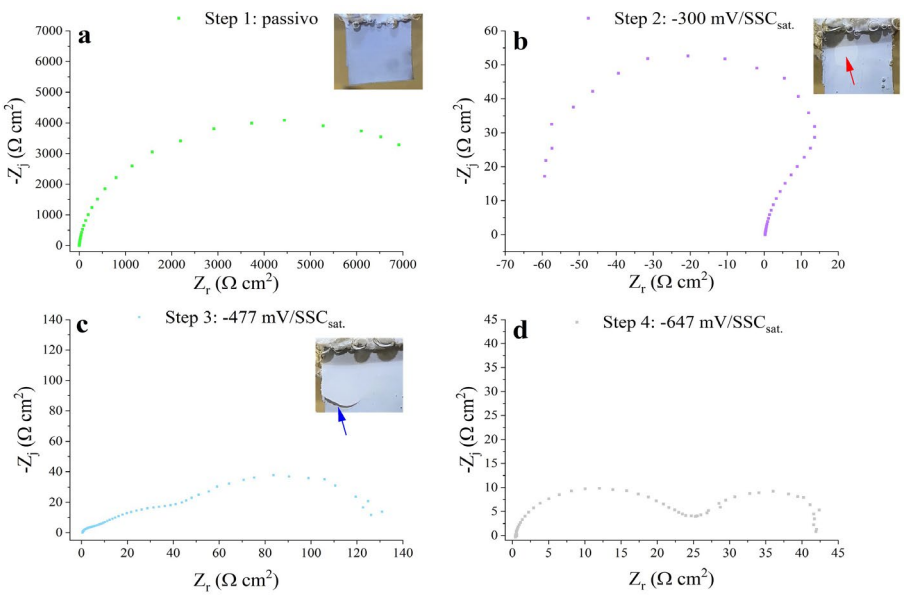

Fig.2 - a Diagramma di Nyquist valutato ad E_{corr}, b a -0,3 V/$SSC_{sat.}$, c a -0,477 V/$SSC_{sat.}$, d a -0,647 V/$SSC_{sat.}$. La freccia rossa indica la formazione della bolla responsabile della delaminazione indicata dalla freccia blu / a Nyquist diagram at Ecorr, b at -0.3 V/$SSC_{sat.}$, c at -0.477 V/$SSC_{sat.}$, d at -0.647 V/$SSC_{sat.}$. Red arrow indicates the bubble responsible for debonding highlighted by the blue arrow.

È possibile notare come in condizione di passività (Step 1) l'elettrodo presenti solo una costante di tempo espressa da un semicerchio nel grafico di Nyquist. Abbassando il potenziale a -0,3 V/$SSC_{sat.}$ (Step 2) è stato verificato uno strano comportamento nel diagramma di Nyquist: l'impedenza immaginaria Z_j mostra valori negativi, tipici di fenomeni capacitivi; l'impedenza reale Z_r è caratterizzata da valori negativi, segno che il sistema sta rilasciando energia. Contemporaneamente è stato verificato, sulla superficie del provino, un brusco cambiamento di colore verso il bianco non appena gli spettri EIS si sono allineati all'andamento descritto da Fig 2 b. Mediante utilizzo di tecnica spettrofotometrica è stata ricavata la variazione spettrale (Fig. 3 a) dell'indice di rifrazione fra un provino di riferimento e uno polarizzato a -0,3 V/$SSC_{sat.}$: l'indice di rifrazione presenta una marcata diminuzione lungo tutto lo spettro di lunghezze d'onda per il provino. In Fig. 3 b sono riportati i profili di concentrazione ottenuti mediante analisi al GD-OES su i provini precedentemente sottoposti a misure di riflettanza: per il provino di riferimento è mostrato solo l'andamento dell'H, per facilitare la lettura dell'immagine. È possibile notare come il provino polarizzato presenti un maggiore segnale relativo all'H, compatibile con un suo ingresso all'interno dell'ossido. La diminuzione dell'indice di rifrazione (e quindi la variazione di colore) può essere sia attribuita alla diminuzione di polarizzabilità del materiale in seguito alla formazione di legami O-H dovuti all'intercalazione dell'idrogeno. Di conseguenza è ragionevole attribuire il rilascio di carica, osservato in Fig. 2 b, alla restituzione di protoni accumulati all'interno del film durante applicazione del potenziale catodico. Diminuendo il potenziale in corrispondenza del potenziale critico (Step 3) avviene la delaminazione dell'ossido a causa dell'ingente evoluzione di idrogeno, penetrato attraverso il rivestimento, sulla superficie del metallo e descritta mediante la formazione di tre loop nel diagramma di Nyquist Fig. 2 c. Tale risultato è già stato interpretato come dovuto alla concomitante presenza di materiale attivo, in seguito alla delaminazione, e all'ancora presente ossido difettato, per maggiori dettagli fare riferimento a [2]. Diminuendo ulteriormente il potenziale in corrispondenza del limite di stabilità della TiO_2 (Step 4), lo spettro d'impedenza satura verso due semicerchi (Fig. 2 d) attribuiti da altri autori [4] [5] allo step di evoluzione di idrogeno sulla superficie metallica attiva.

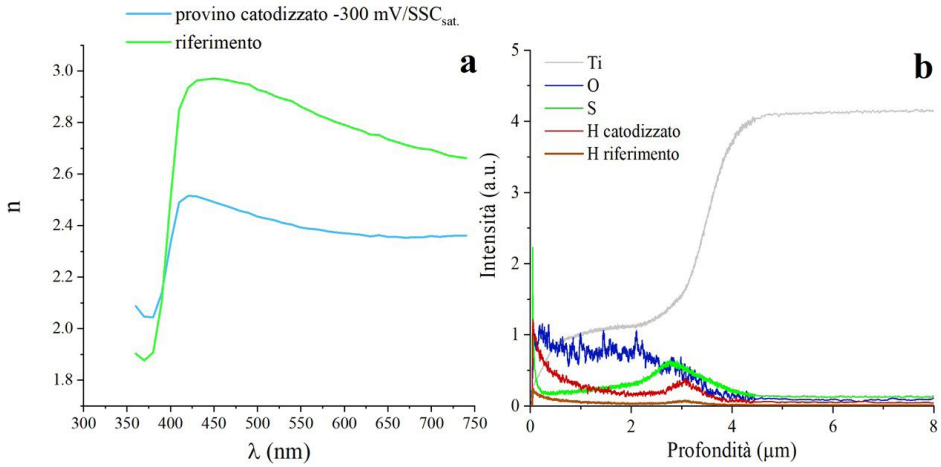

Fig.3 - a Spettro dell'indice di rifrazione per un materiale di riferimento ed uno polarizzato in senso catodico; b Successiva analisi al GD-OES / a Refractive index spectrum for a sample undergoing cathodic polarisation and a reference one; b GD-OES analysis.

CONCLUSIONI

In seguito ai risultati precedentemente esposti è possibile asserire le seguenti conclusioni:

1) il titanio anodizzato in condizioni passive presenta nel diagramma EIS un'unica costante di tempo, indice di un comportamento prevalentemente capacitivo in un ampio range di frequenze;

2) applicando un potenziale di -0,3 V/SSC$_{sat.}$, il campione rilascia parte della carica accumulata sotto forma di protoni, mostrando un diagramma di Nyquist in cui sia l'impedenza immaginaria che reale sono negative. Ne consegue la formazione di una bolla di H_2 la cui espansione provoca la delaminazione dell'ossido;

3) in condizioni di ossido delaminato, tre costanti di tempo sono sempre verificate, indicando la contemporanea presenza di evoluzione di idrogeno sulla superficie attiva e una residua porzione di ossido difettato;

4) l'EIS valutata al limite di stabilità della TiO_2 presenta due loop tipici dell'evoluzione di idrogeno.

BIBLIOGRAFIA

[1] V.S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice, Wiley, Singapore, 2011.
[2] E.J. Kelly, Electrochemical Behaviour of Titanium, in: Mod. Asp. Electrochem. (1982) 557–639.
[3] A. Lasia, Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals, Modern Aspects of Electrochemistry, B.E. Conway and R.E. White, Edts, Kluwer/Plenum, New York, 35 (2002) 1-49.
[4] L. Casanova, L. Vicentini, M. Pedeferri, M. Ormellese, Unipolar plasma electrolytic oxidation: Waveform optimisation for corrosion resistance of commercially pure titanium, Mater. Corros. (2020) 1-12.
[5] L. Casanova, M. La Padula, M. Pedeferri, 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. 379 (2021) 138190.
[6] D. A. Harrington, B.E. Conway, AC Impedance of Faradaic reactions involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic theory, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1703–1712.
[7] D. A. Harrington, Electrochemical impedance of multistep mechanisms: Mechanisms with static species, J. Electroanal. Chem. 449 (1998) 29–37.

La Metallurgia Italiana
International Journal of the Italian Association for Metallurgy

A study on the debonding of PEO oxides immersed in sulphuric acid through electrochemical impedance spectroscopy

Among all the mineral reducing acids, sulphuric acid is the most aggressive towards CP titanium. Thanks to the strong complexing ability of sulphates with Ti^{4+}, it acts promoting uniform attacks over the entire exposed surface, generating corrosion rates of about 7.7 mm/y. Plasma electrolytic oxidation (PEO) on titanium allows the formation of a thick crystalline oxide. The layer is able to protect the substrate until the corrosion potential (E_{corr}) remains nobler than the hydrogen reduction reaction, which could be considered as a reasonable threshold for oxide passivity, below which proton intercalation and cation reduction to Ti^{3+} can occur. In the following research, impedance measurements (EIS) has been performed at different cathodic potentials, with the aim of providing a scientific interpretation of the oxide delamination in concentrated hot reducing environment. The formation of a hydrogen bubble at the metal-oxide interface is the necessary condition for oxide failure.

KEYWORDS: EIS, PEO, H_2SO_4, TITANIUM, HYDROGEN