

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

L. Casanova, M. Gruarin, M.P. Pedferri, M. Formellese

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 si mantiene al di sopra del 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

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 contro elettrodo una rete di titanio attivato. I trattamenti sono stati svolti a temperatura ambiente e un $T \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 contro elettrodo 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, applicando una sinusoide di ampiezza $10\text{ mV}_{\text{rms}}$, 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.

Parametri elettrochimici di polarizzazione catodica

Step	Potenziale	Stato
1	E_{corr}	Stato di passività

P0.0tig.stTw s used odicarry out(siv
Stato di passività

.2

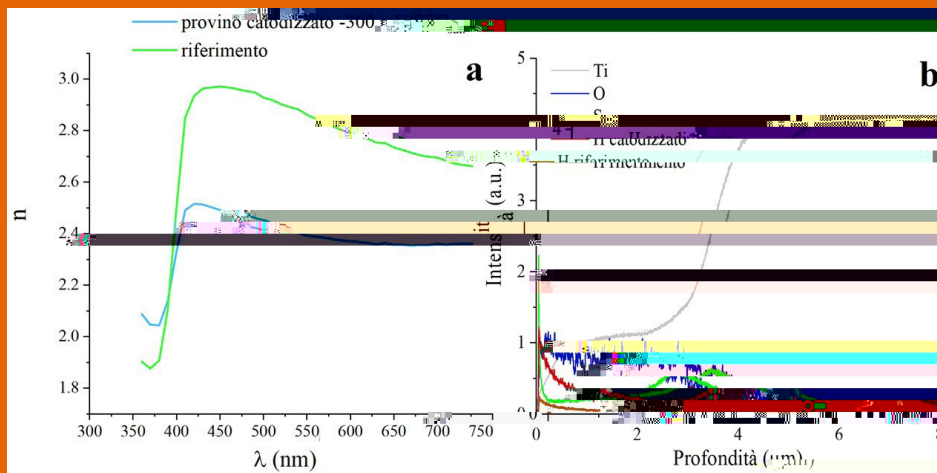


Fig. 1 - a Spettro dell'indice di rifrazione per un materiale di riferimento ed uno polarizzato in senso catodico; b Successiva analisi al GD-OES / a Refractive index spectrum for a sample undergoing cathodic polarisation and a reference one; b GD-OES analysis.

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 $-0,3 \text{ V/SSC}_{\text{sat}}$, il campione rilascia parte della carica accumulata sotto forma di protoni, mostrando un diagramma di Nyquist in cui sia l'impe-

denza 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. Pedferri, 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. 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. 379 (2021) 138190.
- [6] D. A. Harrington, B.E. Conway, AC Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed 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.

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