

Studio dell'incorporazione di microparticelle in rivestimenti su titanio prodotti mediante ossidazione elettrolitica al plasma (PEO)

F. Ceriani, L. Casanova, M.V. Diamanti, M. Ormellese, M. Pedferri

Questa ricerca è focalizzata sull'analisi dell'influenza di microparticelle ($d < 5 \mu\text{m}$) di rutilo (TiO_2) e di anatasio (TiO_2) sulla morfologia, la struttura e le proprietà anticorrosive dei rivestimenti PEO su titanio prodotti in soluzione alcalina a base di soda e metasilicati di sodio o particelle di nanoargilla (bentonite idrofilica, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}$, $d < 25 \mu\text{m}$).

I rivestimenti PEO sono stati analizzati tramite analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM), spettroscopia a dispersione di energia (EDS) e diffrazione ai raggi-X (XRD). Inoltre, i campioni sono stati caratterizzati elettrochimicamente mediante analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Le prove effettuate hanno mostrato che l'incorporazione di microparticelle di TiO_2 nei rivestimenti porta alla formazione di strati di ossido spessi e caratterizzati da una porosità fine. Questi rivestimenti forniscono una buona resistenza a corrosione quando i campioni vengono esposti ad una soluzione aggressiva di acido solforico.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE, TITANIO, PEO, EIS, MICROPARTICELLE

INTRODUZIONE

L'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) è un trattamento superficiale elettrochimico atto a produrre uno strato di ossido spesso e duro sulla superficie del metallo trattato, tipicamente titanio, alluminio o magnesio. Il componente metallico è immerso in una opportuna soluzione elettrolitica ed è collegato ad una sorgente di tensione applicata tra il metallo (l'anodo) e un contro-elettrodo. Le elevate tensioni possono consentire il superamento del potenziale di breakdown dell'ossido con conseguente generazione di plasma. [1]

Il rivestimento ceramico così ottenuto è caratterizzato dalla presenza di pori, prodotti dalle scariche e dall'aggressività dell'ambiente a cui è esposto il componente durante il processo PEO. Tali difetti potrebbero causare una riduzione della resistenza a corrosione del componente trattato, favorendo il trasporto di ioni aggressivi attraverso l'ossido. [2] Per risolvere questo problema, una strada percorribile è rappresentata dall'aggiunta di particelle solide alla soluzione elettrolitica usata per il trattamento PEO, così da favorire la formazione di una struttura meno porosa, grazie all'effetto di riempimento dei pori

F. Ceriani, L. Casanova, M.V. Diamanti,
M. Ormellese, M. Pedferri

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

ad opera delle particelle incorporate all'interno dell'ossido in formazione. [2], [3] Tra i vari tipi di particelle che si possono utilizzare risultano particolarmente efficaci per il miglioramento della resistenza a corrosione quelle di ossidi metallici, come, ad esempio, le particelle di biossido di titanio (TiO_2) che, oltre a migliorare le prestazioni anticorrosive degli ossidi PEO, ne aumentano la durezza e la resistenza ad usura. [4] Lo scopo di questo studio è di verificare l'effetto dell'incorporazione di microparticelle di TiO_2 sulla resistenza a corrosione dei rivestimenti PEO per applicazioni in campo chimico.

MATERIALI E METODI

Il processo PEO viene eseguito utilizzando un potenziostato commerciale, collegando al polo positivo il campione da anodizzare. Come contro elettrodo si utilizza una rete cilindrica in titanio attivato. Il segnale applicato

consiste in una forma d'onda 60% anodica, 40% catodica, con picco catodico pari al 7% di quello anodico, ed una frequenza di 1000 Hz. Il potenziale applicato aumenta linearmente da 0 V a 90 V mediante una rampa di 320 s. Il trattamento è eseguito su campioni $10 \times 10 \times 1,2 \text{ mm}^3$ di Ti grado 2 ottenuti per trancitura metallica, lucidati con carta al carburo di silicio (120-600 mesh) e risciacquati con acqua distillata. L'elettrolita usato consiste in una soluzione acquosa di NaOH 1 M a cui vengono aggiunte le microparticelle ($\leq 5 \mu\text{m}$) di rutilo e di anatasio. Da questa soluzione base si ricavano quattro elettroliti differenti mediante l'aggiunta di metasilicati di sodio (Na_2SiO_3) e nanoargilla (bentonite idrofila, $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}$, $\leq 25 \mu\text{m}$). Entrambi gli additivi contengono Si che favorisce la formazione di un ossido più stabile e compatto. [5] Le composizioni delle soluzioni sono riportate in Tabella 1.

Tab.1 - Composizioni delle soluzioni elettrolitiche utilizzate (R = rutilo, A = anatasio, S = silicati, C = nanoargilla).

ETICHETTE	SOLUZIONE BASE	ADDITIVI
R_S	1 M NaOH	$5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ R} + 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$
A_S		$5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ A} + 4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SiO}_3$
R_C		$5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ R} + 15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ nanoargilla}$
A_C		$5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ A} + 15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \text{ nanoargilla}$
Ti_Na		-

Il processo PEO è stato condotto in un becher da 1 L contenente 500 ml di soluzione mantenuta in agitazione con un'ancora magnetica ad una velocità di 600 rpm per favorire una dispersione omogenea delle particelle.

La caratterizzazione dei rivestimenti PEO avviene tramite microscopia elettronica a scansione (SEM) per cui si è usato un microscopio dotato di spettrometro per spettroscopia a dispersione di energia (EDS). La struttura cristallina degli ossidi è valutata mediante diffrazione a raggi-X eseguita tramite un goniometro con radiazione $\text{Cu K}\alpha 1$ (1.54058 \AA). Infine, sono state svolte analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) in soluzione di acido solforico 10 % v/v mantenuta a 60 °C. Tale soluzione mira a riprodurre le condizioni aggressive che si possono incontrare in alcuni trattamenti chimici dei metalli, ad esempio durante operazioni di decapaggio. Le prove EIS sono svolte con un potenziostato/galvanostato utilizzando una cella standard a tre elettrodi di volume 250 ml, in

cui l'elettrodo di riferimento è un argento/cloruro d'argento saturo (AAC) ed il contro elettrodo è un elettrodo al platino. Le misure sono effettuate in una finestra di frequenza $105 \div 10^{-2} \text{ Hz}$, applicando un segnale sinusoidale di $10 \text{ mV}_{\text{rms}}$ e analizzando 10 punti per decade di frequenza.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Analisi SEM

Le immagini SEM delle superfici dei quattro campioni (Fig. 1 a), mostrano la presenza di protuberanze arrotondate spesso sormontate da pori. La produzione di tali strutture è dovuta all'effetto della pressione esercitata sull'ossido ancora fuso dai gas (ossigeno, idrogeno, vapore) intrappolati all'interno del rivestimento in fase di crescita. Quando il raffreddamento e quindi la solidificazione dell'ossido hanno inizio il gas a volte viene evacuato generando i pori. [6], [7]

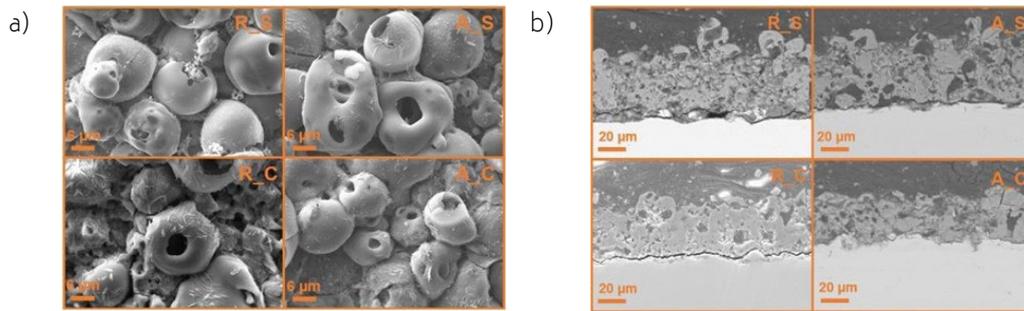


Fig. 1 - a) Immagini SEM delle superfici dei campioni PEO; b) Immagini SEM delle sezioni dei campioni PEO.

L'analisi delle sezioni dei rivestimenti tramite SEM (Fig. 1 b) permette di stimare lo spessore degli ossidi. Lavorando con particelle di rutilo si ottengono rivestimenti con spessori di circa 52 µm (R_S) e 35 µm (R_C), in presenza rispettivamente di silicati e nanoargilla. Per quanto riguarda i provini trattati con anatasio si ottengono spessori di circa 49 µm (A_S) in presenza di silicati e 30 µm (A_C) in presenza di nanoargilla.

Si può notare che gli spessori maggiori si ottengono lavorando con i metasilicati in aggiunta alle microparticelle: questo fenomeno è il risultato di un duplice effetto, ovvero del processo di stabilizzazione degli ioni SiO_3^{2-} che riducono la dissoluzione dell'ossido in soluzione favorendone la crescita e della polimerizzazione degli stessi. [5] Un'altra importante osservazione riguarda la struttura degli ossidi, si nota infatti che, mentre i rivestimenti prodotti in elettroliti contenenti rutilo presentano una porosità fine ed uniforme, gli ossidi ottenuti lavorando con microparticelle di anatasio sono caratterizzati da pori di

dimensioni maggiori. Questi difetti di grandi dimensioni possono compromettere l'effetto di protezione dalla corrosione poiché permettono la penetrazione di soluzioni aggressive attraverso l'ossido. I rivestimenti prodotti in presenza di particelle di rutilo sono invece caratterizzati dalla presenza di crepe all'interfaccia tra il substrato e l'ossido stesso; questo difetto potrebbe potenzialmente compromettere l'adesione del rivestimento al substrato. Le analisi EDS (non riportate in questa memoria) hanno permesso di verificare la presenza di Ti, O, Na e Si in tutti i campioni analizzati; inoltre, nei campioni prodotti in presenza della nanoargilla, è stata rilevata anche la presenza di Al. Questi risultati permettono di confermare l'effettiva partecipazione degli additivi della soluzione elettrolitica agli eventi di plasma tipici dell'anodizzazione PEO e la loro incorporazione negli ossidi prodotti.

Analisi XRD

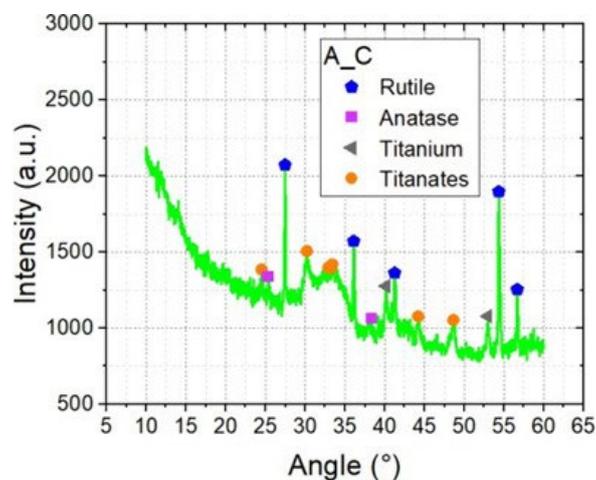


Fig. 2 - Grafico XRD del campione A_C.

Le analisi XRD dei campioni (di cui in Fig. 2 si riporta il difrattogramma relativo ad A_C a scopo esemplificativo) hanno confermato la presenza di rutilo in tutti i rivesti-

menti. A questa struttura cristallina corrisponde sempre il segnale più intenso del difrattogramma, anche nei campioni trattati con anatasio suggerendo una parziale trasfor-

mazione dell'anatasio in rutilo favorita dalle temperature elevate che si raggiungono durante gli eventi di plasma. [8] I picchi di anatasio, invece, si osservano solo per gli ossidi prodotti in presenza di tali microparticelle. Tutti i provini mostrano picchi relativi al titanio metallico, la cui intensità diminuisce in relazione allo spessore dello strato del rivestimento. Tale ipotesi sembra trovare conferma considerando gli spessori degli ossidi valutati tramite l'analisi delle immagini SEM delle sezioni dei campioni. Gli ossidi prodotti in presenza di nanoargilla sono caratterizzati dagli spessori più bassi e dai segnali di Ti più intensi. Un altro tratto comune a tutti i diffrattogrammi è l'ampio picco prodotto a $30\pm 35^\circ$ che rivela la presenza di SiO_2 in fase amorfa. [9] Questo dato fornisce una conferma ul-

teriore dell'incorporazione degli additivi a base di silicio all'interno dei rivestimenti. Infine, nei campioni trattati con nanoargilla sono stati rilevati dei picchi associati ai titanati di sodio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, prodotti dalla reazione tra biossido di titanio e soda. [10]

Analisi EIS

I risultati delle prove di impedenza elettrochimica sono riportati nei grafici Nyquist in Fig. 3, in cui sono rappresentati il primo e sesto ciclo di una serie di misurazioni condotte dopo 30 minuti di monitoraggio del potenziale di libera corrosione nell'arco di 1 ora e 30 minuti durante cui i campioni sono rimasti immersi nella soluzione di acido solforico.

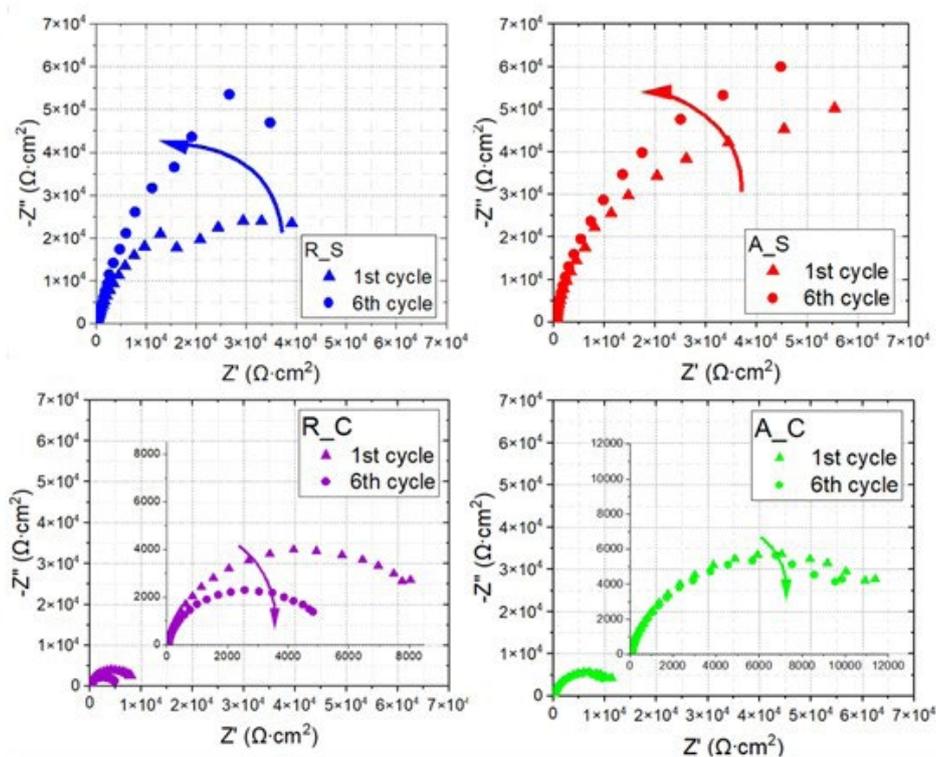


Fig. 3 - Diagrammi di Nyquist dei campioni PEO.

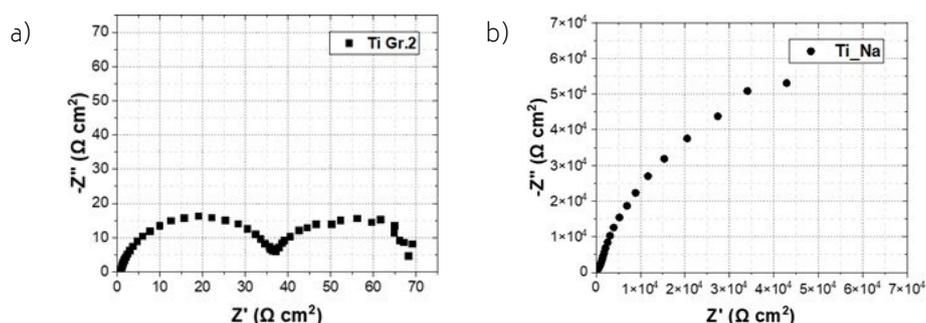


Fig. 4 - Diagramma di Nyquist a) del Ti grado 2 e b) del Ti trattato in assenza di MPs dopo 30 minuti di immersione.

Confrontando i risultati delle prove di impedenza ottenuti per i provini PEO con quelli del Ti grado 2 non trattato (Fig. 4. a), si nota come il comportamento dei campioni cambi significativamente. Infatti, il diagramma di Nyquist del Ti nudo presenta un doppio semicerchio tipico di un processo corrosivo ed una resistenza a polarizzazione, R_p (definita come l'intersezione degli archi che intersecano i grafici di Nyquist con l'asse dell'impedenza reale Z') tipica di un elettrodo attivo (circa $70 \Omega \cdot \text{cm}^2$). [11] I provini rivestiti con ossidi PEO, invece, mostrano un solo semicerchio capacitivo e dei valori di R_p rispettivamente di quattro e cinque ordini di grandezza più elevati per i campioni trattati con nanoragilla e metasilicati rispetto al Ti grado 2. Questi valori testimoniano le capacità di protezione dalla corrosione dei rivestimenti PEO.

Osservando più nel dettaglio i grafici relativi ai rivestimenti PEO (Fig. 3) è subito possibile notare una differenza importante tra gli ossidi prodotti utilizzando i due diversi tipi di additivi contenenti Si.

Innanzitutto, le curve di impedenza dei campioni trattati con nanoargilla sono dei semicerchi con diametro ridotto, indice di una bassa resistenza di polarizzazione che per i campioni R_C ed A_C risulta inferiore a $15000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e quindi minore del valore di R_p del Ti trattato nelle stesse condizioni descritte nella sezione Materiali e metodi, ma in assenza di particelle (Fig. 4. b, R_p di circa $120000 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Per quanto riguarda i campioni preparati con soluzioni contenenti silicati invece si osservano degli archi con diametri maggiori e R_p nell'ordine dei $150000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (un ordine di grandezza superiore rispetto ai valori indicati per R_C ed A_C e maggiore al valore di R_p del campione Ti_Na). Questa differenza tra i valori di R_p può essere in parte giustificata dalla differenza di spessore tra le due tipologie di rivestimenti. Come osservato in precedenza, infatti, gli ossidi R_S ed A_S presentano uno spessore di circa $20 \mu\text{m}$ maggiore dei corrispettivi rivestimenti prodotti con nanoargilla, questo migliora l'effetto barriera dei rivestimenti rendendo più lenta la penetrazione di ioni aggressivi e facendo aumentare di conseguenza i valori di R_p . Inoltre, studiando l'evoluzione temporale dei valori di impedenza si può notare che nel caso di R_C ed A_C i diametri dei semicerchi, e quindi i valori di R_p , diminuiscono. Al contrario i valori di impedenza di R_S ed A_S aumentano durante il periodo di immersione nella soluzione di acido. Questo andamento può essere legato alla formazione di prodotti

di corrosione che riempiono i pori del rivestimento migliorandone l'effetto di protezione dalla corrosione.

Infine, si nota che i valori di impedenza raggiunti da A_S ed A_C sono leggermente più alti rispetto a quelli ottenuti dalle rispettive controparti contenenti rutilo. Questo fenomeno è probabilmente dovuto alla minor cristallinità dei campioni prodotti con l'incorporazione di particelle di anatasio, che fornisce quindi una resistenza maggiore al passaggio di elettroni generando impedenze più alte anche se è stato ampiamente dimostrato come il rutilo garantisca un miglior comportamento a corrosione acida in prove di lunga durata. [12]

Dall'osservazione dell'andamento dell'impedenza immaginaria è possibile valutare la cinetica dei fenomeni di rilassamento in corso. I diagrammi ottenuti (non mostrati) presentano un'unica costante di tempo a basse frequenze quindi riconducibile ad una reazione di corrosione controllata dalla diffusione di specie aggressive attraverso il rivestimento. [13]

CONCLUSIONI

Questa memoria descrive gli effetti dell'aggiunta di microparticelle alle soluzioni elettrolitiche utilizzate per i trattamenti PEO su titanio.

Si osserva che in generale l'incorporazione di microparticelle di TiO_2 nei rivestimenti permette di generare ossidi spessi, in particolare quando le particelle vengono combinate con i metasilicati, e con valori di R_p di almeno quattro ordini di grandezza maggiori rispetto al Ti grado 2 non rivestito.

Lavorando con microparticelle di rutilo e metasilicati è possibile ottenere ossidi con una porosità fine ed uniforme in grado di offrire una struttura particolarmente favorevole in termini di protezione del substrato metallico dalla corrosione poiché la penetrazione di specie aggressive attraverso lo strato ceramico risulta più difficoltosa. Per quanto riguarda gli ossidi ottenuti in presenza di anatasio e metasilicati, sebbene essi siano caratterizzati da pori di maggiori dimensioni, forniscono comunque valori di resistenza alla polarizzazione elevati garantendo quindi un'ottima resistenza al passaggio di carica ed un buon comportamento protettivo. Quando si aggiungono particelle di nanoargilla alla soluzione elettrolitica si ottengono invece ossidi sottili e con porosità elevata. Queste caratteristiche fanno sì che i rivestimenti siano contraddi-

stinti da valori di resistenza di polarizzazione ridotti e forniscono una protezione a corrosione inferiore rispetto agli ossidi prodotti in assenza di microparticelle.

BIBLIOGRAPHY

- [1] S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione, T. Jacob, and P. L. Menezes, "Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, 2021, doi: 10.3390/nano11061375.
- [2] X. Lu, C. Blawert, M. L. Zheludkevich, and K. U. Kainer, "Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition," *Corros. Sci.*, vol. 101, pp. 201–207, 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2015.09.016.
- [3] A. Fattah-alhosseini, M. Molaei, and K. Babaei, "The effects of nano- and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review," *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, no. December 2019, p. 100659, 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100659.
- [4] X. Lu et al., "Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 1165–1182, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.055.
- [5] S. Moon and Y. Jeong, "Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 7, pp. 1506–1512, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.039.
- [6] X. Zhang et al., "X-ray Computed Tomographic Investigation of the Porosity and Morphology of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8801–8810, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b00274.
- [7] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 4, pp. 1987–1994, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.08.074.
- [8] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 4, pp. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [9] S. Aliasghari, P. Skeleton, and G. E. Thompson, "Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 316, no. 1, pp. 463–476, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.037.
- [10] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007, doi: 10.1021/cr0500535.
- [11] L. Casanova, M. La Padula, M. P. Pedferri, M. V. Diamanti, and M. Ormellese, "An insight into the evolution of corrosion resistant coatings on titanium during bipolar plasma electrolytic oxidation in sulfuric acid," *Electrochim. Acta*, vol. 379, p. 138190, 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.138190.
- [12] L. Casanova, M. Arosio, M. T. Hashemi, M. Pedferri, G. A. Botton, and M. Ormellese, "Influence of stoichiometry on the corrosion response of titanium oxide coatings produced by plasma electrolytic oxidation," *Corros. Sci.*, vol. 203, no. January, p. 110361, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110361.
- [13] L. Casanova, F. Ceriani, M. Pedferri, and M. Ormellese, "Addition of Organic Acids during PEO of Titanium in Alkaline Solution," *Coatings*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: 10.3390/coatings12020143.

[TORNA ALL'INDICE >](#)