
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI

**Nuovo metodo di trattamento superficiale del titanio
e sue leghe**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.5, p. 588–590.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_5_588_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Elettrochimica. — *Nuovo metodo di trattamento superficiale del titanio e sue leghe* (*). Nota (**) del Corrisp. ROBERTO PIONTELLI.

SUMMARY. — A new electrochemical process for the surface preparation of titanium and alloys has been realized (patent pending).

This comprises an anodic treatment in concentrated alkaline bath, the applied voltage being ≥ 30 V, and a successive nearly complete reduction of the oxide layer thus obtained by means of a treatment in alternative current in acid bath. This leaves a very labile film, just sufficient to protect the underlying surface before plating.

Deposits of Pt, Rh, Ir, Ru, Ni, Co, Cr, Au, Ag, Cu, Pb, Sn, alloys, and so on, may be obtained, also very thick and presenting exceedingly good adhesion and absence of porosity.

Tra i metalli, che i recenti sviluppi tecnologici hanno portato alla ribalta, quello di interesse forse maggiore è il Titanio, che è anche uno degli elementi più diffusi sulla crosta terrestre. Le sue caratteristiche di leggerezza, comportamento meccanico e corrosionistico, l'alto punto di fusione, i notevolissimi miglioramenti di cui si è dimostrato suscettibile per alligazione, ne fanno un materiale, le cui applicazioni si estendono ormai dal campo criogenico a quello delle alte temperature, dalle tecniche aerospaziali agli impianti chimici ed elettrochimici (1).

Uno dei maggiori ostacoli a questa affermazione, dopo quello del costo, che resta sempre il principale, è costituito dal fatto che gli strati superficiali di ossido, spontaneamente formantisi con grande rapidità, se da un lato sono alla base del buon comportamento corrosionistico, precludono o rendono ardue le applicazioni, che richiedono buona saldabilità, bassa resistenza elettrica di contatto, resistenza chimica a particolari ambienti. Sotto questi ed altri aspetti, ampiamente riportati nella letteratura scientifico-tecnica, la situazione è analoga a quella dell'alluminio, con la sostanziale differenza che, nel caso del titanio, gli strati sono ancora più impervi e di formazione spontanea ancor più rapida.

Questa situazione giustifica il gran numero di studi scientifico-tecnici, da vari decenni consacrati alla soluzione del problema di ottenere sul titanio rivestimenti metallici aderenti e compatti, atti a conferirgli le proprietà superficiali caso per caso volute.

Rinviando ad altra sede un dettagliato esame dei procedimenti finora proposti; mi limiterò a rilevare: 1° che i procedimenti, che attuano la eliminazione totale degli strati naturali, non consentono mai di evitarne efficacemente la riformazione, prima dell'applicazione dei rivestimenti finali; 2° che l'eliminazione parziale lascia sempre uno stato di superficie disuniforme, a

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano.

(**) Presentata nella seduta del 13 maggio 1967.

(1) Vedi ad esempio: *Materials for Missiles and spacecraft*, E. R. POWER Editor, McGraw-Hill, New York 1963 e la copiosissima letteratura sul titanio e leghe.

cui conseguono scarsa adesione e porosità dei rivestimenti ⁽²⁾; 3° che i procedimenti, finora attuati, che implicano, simultaneamente all'eliminazione dello strato naturale, la formazione di uno intermedio, a parte l'intrinseca complicazione che non ne consente un'applicazione tecnica, se non in condizioni particolari, non sono riusciti a consentire l'aderenza al titanio e la assenza di porosità dei rivestimenti applicati. Sono recentemente pervenuto ad una soluzione del problema, che ritengo meritevole di menzione, in questa sede, oltreché per l'importanza del risultato, per la novità del procedimento.

Studiando il comportamento anodico del titanio, sotto tensioni elettriche relativamente elevate, mi è occorso di osservare la sostituzione agli strati naturali di nuovi strati, di caratteristiche completamente diverse: opachi, di tipico colore grigio-plumbeo, maggiormente uniformi, di più elevato spessore (dell'ordine di vari μ , contro quello dalle decine alle centinaia di Å degli strati primitivi) ed offrenti maggior resistenza elettrica di contatto, più bagnabili, leggermente più duri. Gli esami strutturali (raggi X, diffrazione elettronica) non hanno ancora consentito una sicura identificazione del rivestimento, in cui appare peraltro presente, come fase preponderante, o forse unica, il biossido TiO_2 nella varietà rutilo.

Con mia notevole sorpresa ed anche iniziale delusione, ho rilevato che la resistenza alla corrosione del titanio, ricoperto da tali strati, era notevolmente inferiore a quella in presenza degli strati naturali; ma che l'eliminazione dello strato poteva graduarsi fino a quasi totalità. Ho allora pensato di sfruttare questo comportamento, al fine di conseguire rivestimenti su titanio e leghe: aderenti ed esenti da porosità, ed i risultati sono stati così lusinghieri da indurmi a sperare che il problema abbia trovato piena soluzione.

Ecco ora, in breve, l'essenziale del trattamento ⁽³⁾, che si è dimostrato idoneo: in tutte le sue fasi, oltre che per il titanio, anche per tutte le sue principali leghe; mentre, almeno la sua prima fase, è interessante anche per niobio, tantalio ed altri metalli e leghe.

Per l'attuazione del primo trattamento, si richiede una sorgente di f.e.m. continua (dinamo, raddrizzatore, batteria di accumulatori, od altro), atta a mantenere, durante il trattamento, tra gli elettrodi di opposta polarità, cioè tra il materiale trattato che funge da anodo, ed il controelettrodo che funzionando da catodo può essere anche di acciaio, i quali praticamente sono separati da uno spessore da circa 0,5 a 10 cm, una tensione minima dell'ordine di 30 V. Con questo, la circolazione di corrente tra elettrolita e superficie anodica si compie in forma di scarica luminosa. La intensità di corrente circolante, a parità di superficie elettrodica, dipende allora dalle altre condizioni scelte per l'operazione ed, in particolare, dalla temperatura e dalla concentrazione del bagno, al crescere delle quali cresce anche la densità di corrente, corrispondente alla tensione minima richiesta dall'operazione.

(2) I trattamenti termici, spesso usati per migliorare l'adesione, sono dei palliativi a questo fine ed accrescono in genere la porosità.

(3) Che ha formato oggetto di due domande di brevetto italiano, ora estese ai principali paesi esteri.

Sotto questo riguardo, si è riscontrato che, operando in un campo di temperature tra 50° e 80° C, con bagno di soda caustica, a concentrazioni vicine alla saturazione, si perviene non solo a ridurre il tempo di trattamento, a pari tensione applicata, ed a causa dell'incremento di densità di corrente, ma anche a migliori risultati, per quanto concerne l'uniformità e le caratteristiche dello strato. Accrescendo la tensione interelettrodica, al di sopra del minimo, di circa 30 V, richiesto dall'operazione, si può far passare la densità di corrente, dai valori dell'ordine di 20.000/30.000 A/m² compatibili con il minimo stesso, a valori fino a circa 50.000 A/m². Per valori ancora superiori, tendono a manifestarsi condizioni di instabilità, per la difficoltà di eliminazione dei gas di produzione anodica, ed anche i risultati dell'operazione sono meno soddisfacenti che per le condizioni sopraindicate.

Dopo un trattamento, per tempi da 10 a 30'', la superficie trattata appare ricoperta da uno strato uniforme, avente le caratteristiche sopraindicate. Dopo semplice lavaggio con acqua, il titanio viene trattato, a temperatura ambiente o poco superiore, in un bagno di acido cloridrico (densità 1,19), diluito con pari volume di acqua, con corrente alternata.

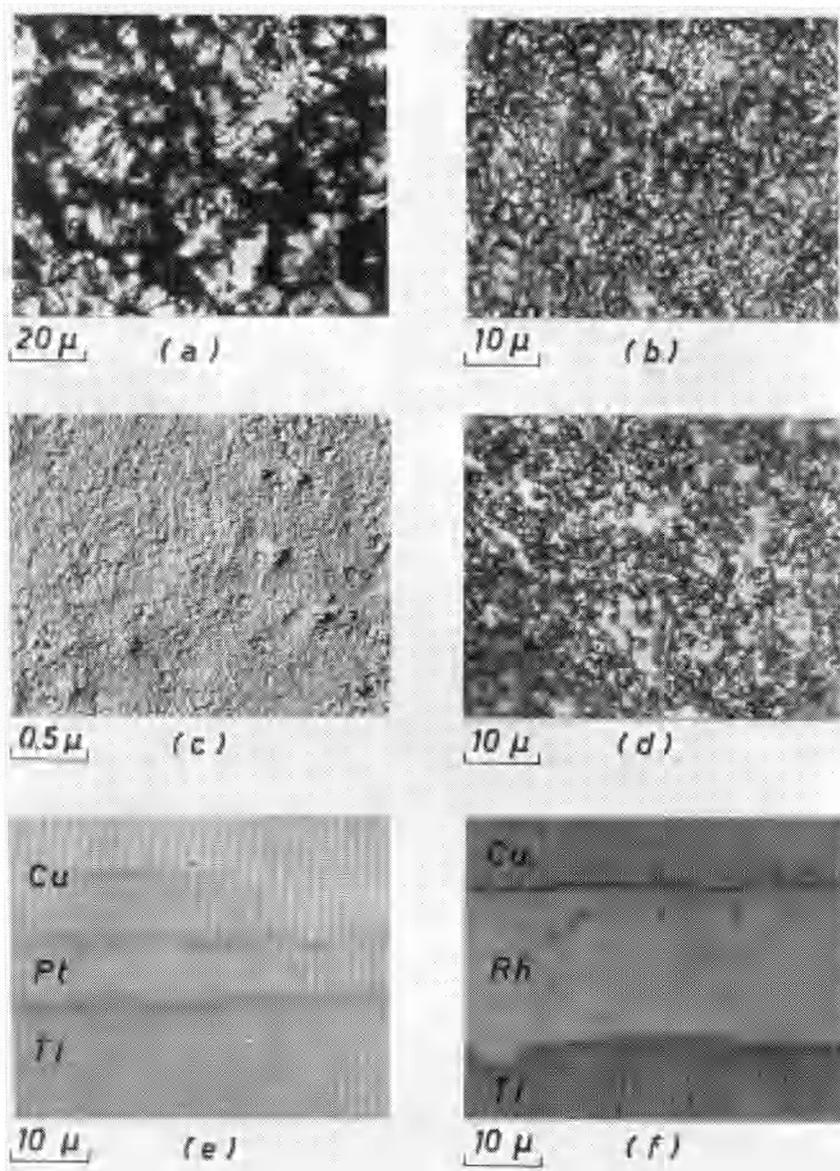
Utilizzando contro elettrodo di grafite ed una sorgente di circa 3 Volt efficaci, si impone la circolazione di corrente con densità dell'ordine da 100 a 3000 A/m², per circa 2'. Dopo lavaggio con acqua, il titanio così trattato può venire sottoposto a rivestimento galvanico in gran parte dei bagni tecnicamente noti ⁽⁴⁾, ottenendosi rivestimenti: aderenti anche ai più elevati spessori, e già esenti da porosità a partire dai minimi spessori, dei più svariati metalli; Cu, Au, Cu, Rh, Pt, Ir, Ru, Ni, Co, Zn, Cr, Pb, Sn e di leghe.

Il principio, su cui si basa il nuovo procedimento, si può così sintetizzare: sostituzione dello strato naturale con uno artificiale, di cui è molto più agevole controllare la graduale eliminazione, fino a lasciare uno strato residuo: sufficiente a proteggere il materiale base dalla riossidazione spontanea, durante le manipolazioni che si richiedono per l'applicazione dei rivestimenti finali; ma prontamente eliminato, fin dall'inizio dell'operazione di rivestimento galvanico. Benché il trattamento possa apparire complicato; esso è attuabile, in entrambe le sue fasi, molto facilmente e con superfici comunque estese e complicate, assicurando solo la presenza di un sottile strato di elettrolita, alla superficie del titanio, sulla quale si fa scorrere il contro elettrodo, distanziato da un isolante.

Il trattamento implica perdite di peso trascurabili e non provoca nessun deterioramento delle caratteristiche meccaniche. Inoltre, benché la prima fase implichi la formazione di scarica luminosa, non si sono mai riscontrate, neppure a tensioni assai più elevate di quelle *optimum*, fenomeni di autocombustione del titanio.

Procedimenti analoghi, ma in condizioni molto diverse, sono allo studio per vari altri metalli, alluminio compreso.

(4) È solo opportuno che le condizioni di deposizione assicurino un adeguato « potere riducente ».



a) Superficie di titanio ricoperto dall'ossido naturale; *b)* e *c)* idem dopo trattamento anodico in bagno alcalino; *d)* idem dopo anche trattamento riducente in corrente alternata; *e)* sezione di lamiera di titanio trattata e rivestita con Pt (incorporato in Cu e Ni elettrodeposti per ragioni di tecnica metallografica); *f)* idem con rivestimento in Rh ad alto spessore.