
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, PIETRO PEDEFERRI

**Effetti elettrochimici differenziali su superfici di
titanio**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 44 (1968), n.2, p. 268–276.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_2_268_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_44_2_268_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. — *Effetti elettrochimici differenziali su superfici di titanio* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI e PIETRO PEDEFERRI, presentata (***) dal Corrisp. ROBERTO PIONTELLI.

SUMMARY. — A new superficial treatment of titanium is described, leading to characteristic striations of the surface area of the metal. Also the electrochemical effects obtained by withdrawal of different liquids from the titanium surface by an electrolytic solution are described. The treatment allows to distinguish the physical-chemical and in particular electrical characteristics of some surface regions.

In bagni di acidi: cloridrico, solforico, perclorico; di soda, di potassa, ecc. il comportamento di elettrodi di titanio, in seguito al passaggio di corrente alternata, è caratterizzato dal manifestarsi, oltre una certa densità di corrente (d.d.c.), di fenomeni di passivazione, per formazione di strati, i quali conferiscono alla superficie del titanio colorazioni, che, in relazione alle condizioni di lavoro (in particolare: tipo di soluzione, d.d.c., temperatura, tempo di trattamento), vanno: dal marrone-giallo, al violetto, all'azzurro, al giallo paglierino.

Intervengono cioè all'elettrodo quei fenomeni, che, nel funzionamento anodico del titanio in corrente continua, si riscontrano già a partire da d.d.c. meno elevate.

Nel campo di condizioni di intervento di questi fenomeni di passivazione, immergendo nel bagno il titanio (preasciugato) sotto tensione, alla superficie si formano caratteristiche striature, di andamento condizionato dalla linea di contatto tra la superficie liquida ed il provino (fig. 1).

Il numero delle striature, prodotte su di una data area di titanio (e che si formano successivamente nelle regioni, che vengono man mano a contatto della soluzione), è uguale al prodotto della frequenza della corrente alternata utilizzata, per il tempo impiegato per immergere l'area considerata; per cui le striature si infittiscono se l'immersione è più lenta.

Tali striature sono dovute all'alternarsi di regioni ricoperte da due tipi di strati, diversi non solo per colore, ma anche per proprietà, in particolare per:

- 1° la conducibilità elettrica;
- 2° la porosità e l'aderenza;
- 3° la resistenza all'attacco (chimico, od elettrochimico).

Tale differenziazione fra le varie zone della superficie del titanio appare influenzata principalmente dai seguenti fattori:

- 1° preparazione della superficie del titanio;
- 2° natura dell'elettrolita impiegato;

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

(**) Nella seduta del 10 febbraio 1968.

3° caratteristiche di forma (alternata, alternata non simmetrica, pulsante) della tensione applicata, nonché della sua ampiezza e frequenza;

4° condizioni di lavoro quali: temperatura, tempo di funzionamento dopo l'immersione, ecc.

1) *Preparazione della superficie.*

Per evidenziare i fenomeni descritti, è necessario:

1° utilizzare titanio ricoperto dal suo ossido naturale, formatosi per esposizione di parecchi giorni all'aria; oppure:

2° sottoporre il provino ad immersione in soluzione acquosa di acido fluoridrico; facendo seguire un'ebollizione per almeno 15' ⁽¹⁾ in acqua aerata.

La superficie del titanio, all'atto dell'immersione, deve essere completamente asciutta.

Qualora porzioni della superficie siano bagnate; queste si ricoprono dello strato conduttore in bagni basici, viceversa di quello a minor conducibilità in bagni acidi.

La presenza sulla superficie del provino di liquidi non conduttori non porta invece a modificazioni del fenomeno.

In presenza sulla superficie del titanio di ossidi formati per riscaldamento all'aria, oppure per trattamento elettrochimico, o per prolungata ebollizione in acqua, non si ha formazione delle striature.

2) *Natura del bagno.*

Le differenze tra gli effetti ottenibili con i bagni di diversa natura si possono riassumere come segue.

Utilizzando come bagni soluzioni acquose di acidi, quali gli acidi: cloridrico, solforico, perclorico, si ottengono strisce scure (zone meno passive) su fondo giallo oro. In bagni alcalini, si ottengono strisce azzurre (zone più passive), alternate ad altre che mostrano il colore del metallo, o quello dei suoi ossidi, ottenibili anche a bassa d.d.c. (cioè color: marrone, o violetto).

Su titanio trattato con acidi, l'area meno passivata, cioè quella costituita dalle strisce scure, è meno estesa di quella a passivazione più spinta; il trattamento con soda permette, invece, di rendere uguali le aree dei due tipi.

In bagni acidi, si ha notevole attacco del titanio in corrispondenza alle strisce più conduttrici; l'attacco, invece, non si verifica in soluzioni alcaline, nelle quali le zone conduttrici appaiono praticamente esenti da strato.

Il comportamento dell'acido solfamminico si differenzia da quello degli acidi sopra nominati: si ottengono strisce azzurro scuro, alternate con altre azzurro chiaro. In corrispondenza alle strisce più scure, si ha attacco appena rilevabile del metallo.

(1) È possibile anche trattare il titanio con soluzioni di acido nitrico o di acido cromico a caldo. I risultati sono comunque meno netti di quelli ottenibili per ebollizione con acqua aerata.

Comportamento simile a quello dell'acido solfamnico è presentato dall'acido benzensolfonico.

Tra gli acidi provati, il fluoridrico e il fluosilicico non portano a formazione di strati mentre buona parte degli acidi organici, tipo: acido acetico, ossalico, lattico, citrico, od altri inorganici, quali l'acido borico, hanno una conducibilità troppo bassa per consentire d.d.c. adeguate.

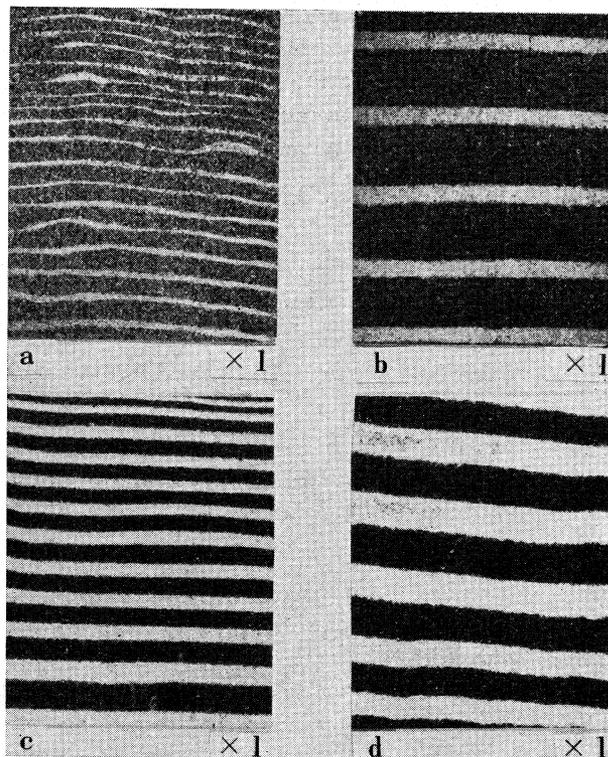


Fig. 1. - Aspetto degli strati ottenuti su titanio, immerso a diverse velocità in soluzioni di acido cloridrico 18% (in peso).

a), b) con tensione applicata alternata (50 Hz); *c), d)* con tensione alternata sovrapposta ad una tensione anodica costante.

Pur riservandoci di ritornare sul comportamento delle superfici « bagnate » prima del trattamento; anticipiamo che mentre, in ambiente acido, le zone eventualmente bagnate si ricoprono dello strato meno conduttore; il contrario avviene con bagno alcalino.

3) Condizioni di alimentazione.

I. - L'impiego di tensione alternata non simmetrica dà luogo essenzialmente:

- a)* ad una modificazione delle caratteristiche degli strati;
- b)* ad una variazione del rapporto fra le aree ricoperte dai due tipi di strati.

E, precisamente, in soluzioni di acido cloridrico aumentando via via la carica circolata nella semionda anodica rispetto a quella catodica; si ha ulteriore aumento della resistenza offerta dalle zone maggiormente passivate (gli strati marroni diventano: dapprima violetti, quindi azzurri, e questi ultimi gialli); spesso accompagnato da un aumento di conducibilità delle zone meno passive (dagli strati marrone-scuro si passa a strati: chiari e non aderenti).

Con soda o potassa si ha, invece, sempre aumento della resistenza.

Il contrario avviene con un aumento della semionda catodica: gli strati azzurri, ottenuti in soluzioni alcaline o di acido solfammonico, diventano: dapprima violetti, poi marrone, fino a scomparire; quelli gialli, ottenuti ad esempio in soluzione cloridrica, scompaiono subito.

Inoltre, un aumento della semionda anodica porta: ad allargamento della zona più passiva in ambiente basico; ad una leggera contrazione in ambiente acido.

II. - In bagni di acido cloridrico, è possibile ottenere le striature anche impiegando corrente pulsante, tale che l'elettrodo di titanio abbia sempre funzionamento anodico. In questo caso, le strisce dotate di maggior conducibilità risultano formate da strati porosi e spesso non aderenti, sotto i quali il titanio presenta un notevole attacco localizzato, il quale, prolungando il trattamento, può portare al taglio dell'elettrodo.

Si osserva che il tipo di strato formato in queste condizioni è identico a quello prodotto dall'attacco del titanio non passivato, sottoposto a tensioni superiori ai 7-10 V.

Con bagni alcalini, si ha invece sempre passivazione uniforme, se l'elettrodo non cambia polarità; per cui il cambiamento di polarità è necessario per la comparsa delle strisce; mentre, in ambiente acido, è sufficiente applicare tensione anodica pulsante, purché di valore adeguato.

RILIEVO DELLE GRANDEZZE ELETTRICHE.

Consideriamo il caso, in cui l'elettrodo di titanio e il controlettrodo (solitamente di grafite) sono collegati con un generatore di tensione alternata e simmetrica.

Con questo tipo di alimentazione, solo in un primo intervallo di tensione efficace (E_{eff}) (e quindi di d.d.c.) la risposta di corrente è alternata e simmetrica.

Appena infatti si manifestano i fenomeni di passivazione per formazione di strato, l'elettrodo di titanio acquista caratteristiche «raddrizzanti», più o meno marcate, a seconda delle condizioni di lavoro e del tipo di bagno. Tuttavia, se si esclude il caso dell'acido solforico (96 %) ⁽²⁾, per la totalità

(2) In acido solforico concentrato, per d.d.c. superiori a un certo valore, le proprietà raddrizzanti del titanio sono praticamente complete, pur non avendosi apparentemente formazioni di strati colorati sulla superficie.

dei bagni sperimentati, la risposta di corrente ad una tensione alternata ha un andamento analogo e precisamente alla semionda catodica regolare fa seguito, nella semionda anodica; dapprima un andamento simmetrico alla semionda catodica, seguito da una brusca caduta di corrente, come mostrano i rilievi oscillografici di fig. 2.

Quindi, per una parte della semionda anodica, si hanno processi ossidativi, ai quali non corrisponde una resistenza di reazione anomala.

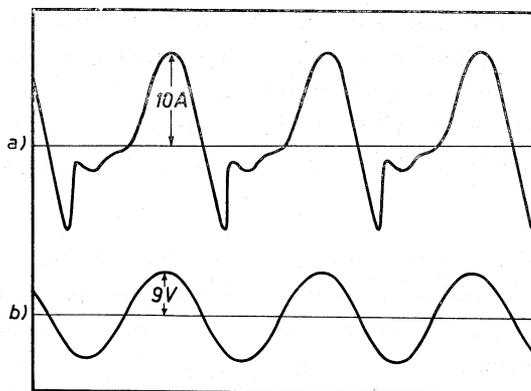


Fig. 2. - Rilievo oscillografico della corrente (a) e della tensione (b) di cella. Controelettrodo di grafite; superficie del titanio immerso 15 cm².

La durata di questo intervallo può essere aumentata, o diminuita, rispetto all'altra, imponendo tensioni alternate non simmetriche, rispettivamente catodica o anodica.

Con tensione pulsante anodica, si osserva una risposta di corrente modulata esattamente come la tensione applicata.

4) Condizioni di lavoro.

L'influenza dei fattori: d.d.c., temperatura e tempo di trattamento, si può riassumere come segue.

Per il verificarsi dei fenomeni, è necessaria una d.d.c. superiore a quella di formazione sulla superficie del titanio degli strati. Ad esempio, per corrente alternata di frequenza industriale, a temperatura ambiente, in soluzione di acido cloridrico 18% in peso, occorre operare al di sopra dei 4.000 A/m².

Questa d.d.c. di lavoro dipende in particolare dalla natura dell'elettrolita e cresce generalmente con la sua concentrazione e la sua temperatura. Diminuisce inoltre notevolmente se alla tensione alternata è sovrapposta una tensione costante anodica; cresce invece se è sovrapposta una tensione catodica.

Il tempo di trattamento influisce nel senso di far variare le proprietà degli strati, in particolare; la resistenza elettrica, il colore ecc.

Un trattamento prolungato nel tempo, inoltre, spesso tende ad uniformare le caratteristiche della superficie.

Gli aumenti di temperatura, oltre ad innalzare l'intervallo di d.d.c., in cui occorre operare, abbreviano i tempi di trattamento necessari per avere strati delle stesse caratteristiche.

DISCUSSIONE DEI FENOMENI.

La spiegazione dei fenomeni, che si producono sulla superficie del titanio nel modo sopra descritto, va ricercata, anzitutto:

1° nella diversità di condizioni di lavoro, in cui vengono a trovarsi le diverse porzioni di superficie che vengono successivamente in contatto con la soluzione;

2° nell'importanza delle « vicende » subite dalla superficie del titanio (per « vicende » si intende l'insieme di modificazioni subite dal titanio considerando anche la loro successione nel tempo).

Tuttavia le differenze morfologiche e di condizioni di ottenimento delle strisce prodotte in bagno acido, o invece alcalino, mentre rivelano l'esistenza di profonde differenze nelle cause e nel meccanismo di ottenimento delle strisce stesse in questi due casi conducono alle seguenti conclusioni:

a) in ambiente basico, le zone attive funzionano praticamente solo da elettrodi a idrogeno ed eventualmente, per una piccola parte, a ossigeno; mentre, in ambiente acido, il titanio metallico subisce un attacco;

b) la formazione di strisce, per trattamento in bagni alcalini, è legata al funzionamento alternativamente catodico-anodico; mentre, in bagno acido, essa dipende dal localizzarsi di tensioni sufficientemente elevate.

La spiegazione dei fenomeni appare allora la seguente.

1° In ambiente acido, l'elettrodo, quando venga immerso in soluzione a tensioni anodiche superiori a 7-8 V, se non è ancora protetto da uno strato ricoprente sufficientemente resistente e dà luogo a prodotti di ossidazione porosi e in alcune condizioni nemmeno aderenti, al di sotto dei quali è poi impedita, anche in seguito allo stabilirsi di tensioni più basse, la formazione di uno strato resistente.

Sono invece in grado di sopportare queste tensioni quelle zone venute in contatto con la soluzione a tensioni più basse e sulle quali si è potuto formare lo strato protettivo.

Prove in corrente continua mostrano d'altra parte che la tensione di *breakdown*, che dà luogo a questo tipo di strato, è dell'ordine di 7-10 V su metallo ricoperto dal suo ossido naturale, mentre sale a valori molto più elevati quando l'elettrodo sia ossidato.

2° In ambiente basico, invece, quelle parti della superficie del titanio che vengono in contatto con il bagno, durante la semionda anodica, si passivano e non diventano più attive nemmeno nella successiva; mentre quelle parti, che inizialmente assumono funzionamento catodico, si comportano

poi da elettrodi a idrogeno, anche in buona parte della semionda anodica. Alla fine del funzionamento anodico, è probabile che anche queste parti siano parzialmente rivestite; tuttavia, essendo esse ancora molto più conduttrici delle altre, sono le uniche attive nella successiva semionda catodica.

APPLICAZIONI.

Si è già menzionata la possibilità di fissare come immagine l'andamento della linea, secondo la quale il liquido viene a contatto con la superficie del titanio, con una frequenza « di ripresa » pari alla frequenza della corrente alternata impiegata; oppure di rendere isolanti, o invece conduttrici, parti della superficie del titanio previamente « bagnate » con un elettrolita, e con dell'acqua.

Queste possibilità costituiscono di per sè delle applicazioni, che diventano ancora più interessanti, se realizzate in condizioni opportune, o con modalità particolari, come descritto qui di seguito.

I. - Caratteristiche figure si possono ottenere ad esempio immergendo orizzontalmente nella soluzione elettrodi di Ti previamente « bagnati » con liquidi vari, non contenenti acqua: ad esempio etere etilico, benzolo, clorofornio, anidride acetica, alcool isopropilico, tetracloruro di carbonio, acetone, ecc. (fig. 3).

Immerso l'elettrodo nel bagno opportuno, man mano che i liquidi, con i quali si era « bagnata » la superficie del Ti, si ritirano (reagendo con la soluzione con cui vengono a contatto o sciogliendosi in essa, o comunque allontanandosi dall'elettrodo); la linea di confine trifasico delle due fasi liquide e del metallo, ogni 1/50 di sec. (con corrente industriale), viene « fissata » sul titanio.

Curve analoghe si hanno anche immergendo elettrodi asciutti.

Nascono in questo modo delle linee « isocrone », che visualizzano la successiva posizione assunta sulla superficie elettrodica dal contatto trifasico metallo-soluzione elettrolitica-liquido « bagnante »; oppure: metallo-soluzione-atmosfera.

Nel caso, in cui il liquido bagnante reagisca con l'elettrolita; le curve permettono una determinazione della velocità di reazione.

Quando invece si produce lo spostamento di un liquido da parte dell'altro, o semplicemente bagnamento della superficie metallica da parte dell'elettrolita; queste linee danno una rappresentazione della legge temporale di spostamento del confine trifasico sulla superficie stessa.

La conoscenza di tale legge permette di dedurre per derivazione anche la distribuzione delle velocità.

È così possibile visualizzare l'influenza di variabili, o di proprietà, che intervengono nella legge del moto, quali: la microrugosità, le forze di adesione, la tensione superficiale, la viscosità ecc.

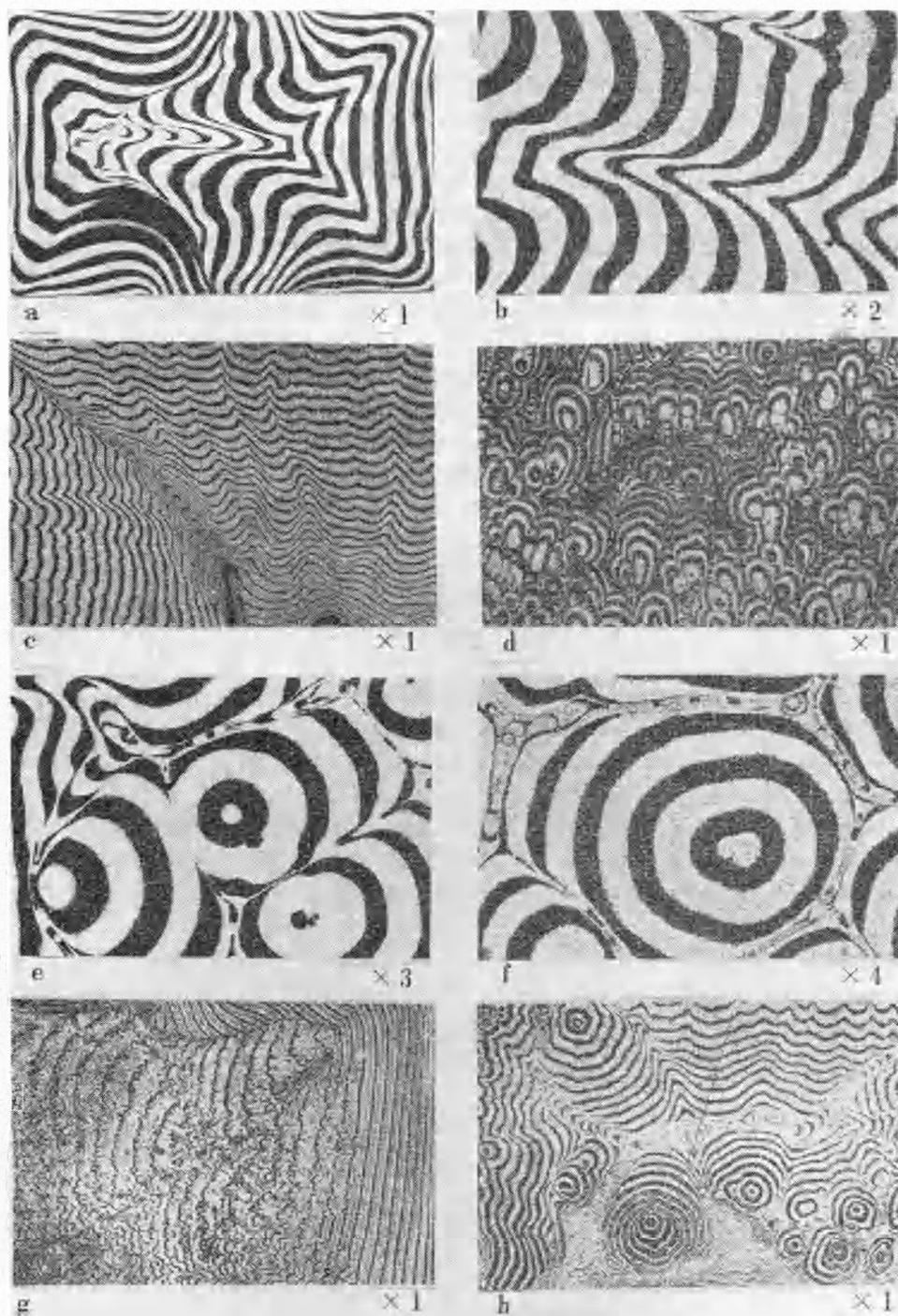


Fig. 3. - Figure di ritiro di liquidi diversi.

a), b): tetracloruro di carbonio; *c), d)*: anidride acetica; *e), f)*: benzene; *g)*: acetone; *h)*: trielina, figure ottenute su titanio in acido cloridrico 18% in peso, temperatura 20°C con tensione alternata (50 Hz) di E_{eff} 7 V sovrapposta a una tensione anodica di 11,5 V.

Le condizioni consigliate per l'ottenimento di queste figure sono: bagno di acido cloridrico 18 %; temperatura ambiente; tensione applicata pulsante anodica, ottenuta sovrapponendo una tensione alternata di valore efficace 7 V (cioè $E_{\max} \simeq 10$ V), a una tensione continua di 11,5 V.

II. - La diversa conducibilità delle varie zone della superficie del titanio, ottenute con uno dei metodi sopra elencati, permette di localizzare l'elettrodeposizione di metalli di qualsiasi tipo praticamente solo sulle zone conduttrici.

Se si vuole ottenere un disegno prefissato, è necessario « bagnare » con un liquido conduttore le parti della superficie del titanio, sulle quali si desidera o non si desidera avere deposito.

Il successivo trattamento rende poi, rispettivamente conduttrici, o isolanti, queste parti, a seconda che venga effettuato in bagno basico o acido.

Le condizioni, che permettono una differenziazione netta delle caratteristiche elettriche delle varie zone, e quindi una netta localizzazione dei depositi, sono ristrette a particolari condizioni di ottenimento.

I migliori risultati sembrano quelli ottenibili in soluzioni di soda (400-800 g/l) con tensione applicata alternata non simmetrica, con semionda anodica maggiore di quella catodica, e con un'immersione lenta. Tensione applicata: alternata di E_{eff} 5 V sovrapposta a una tensione anodica unidirezionale costante di 7 V.

In queste condizioni, l'elettrodo si passiva completamente, tranne che nelle parti, dove era stato in precedenza bagnato.

Come liquido « bagnante », per avere contorni netti, è preferibile usare soda concentrata (molto viscosa).

Sono praticamente assenti le striature, in quanto, essendo la semionda anodica molto estesa rispetto alla catodica e l'immersione lenta; le striature conduttrici risultano praticamente evanescenti.