

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI

**Tesi di Laurea magistrale in  
Ingegneria dei Materiali**

**INFLUENZA DEI PARAMETRI  
OPERATIVI SUL PROCESSO DI  
ANODIZZAZIONE DURA DEL TITANIO  
GRADO II**

***Relatore: Prof. Manuele Dabalà***

***Correlatore: Ing. Luca Pezzato***

***Laureando: MARCO VOMIERO***

ANNO ACCADEMICO 2015/2016



# Sommario

<b>INTRODUZIONE</b>	1
<b>CAPITOLO 1</b>	
1 Il titanio .....	3
1.1 Aspetti generali .....	3
1.2 Processo di produzione .....	4
1.3 Il titanio e le sue leghe .....	5
1.3.1 Il titanio commercialmente puro .....	5
1.3.2 Le leghe .....	7
1.3.2.1 Leghe alfa .....	8
1.3.2.2 Leghe alfa-beta .....	8
1.3.2.3 Leghe beta .....	9
1.4 Applicazioni e mercato .....	10
<b>CAPITOLO 2</b>	
2 Corrosione e ossidazione anodica .....	13
2.1 Aspetti generali .....	13
2.2 Termodinamica dei processi di corrosione .....	15
2.3 Cinetica dei processi di corrosione .....	16
2.4 Anodizzazione .....	19
<b>CAPITOLO 3</b>	
3 Strumentazione .....	23
3.1 Generatore di tensione .....	23
3.2 Potenziostato .....	24
3.2.1 Elettrodo a calomelano .....	25
3.3 Microscopio elettronico a scansione .....	26
3.4 Microscopio stereoscopico .....	28
<b>CAPITOLO 4</b>	
4 Materiali e metodi .....	31
<b>CAPITOLO 5</b>	
5 Risultati sperimentali del processo di anodizzazione dura .....	35
5.1 Test sul tempo di anodizzazione .....	37
5.1.1 Prova in soluzione 1 per 30min .....	43

5.1.2	Prova in soluzione 1 per 45min.....	44
5.1.3	Prova in soluzione 1 per 60min.....	45
5.1.4	Prova in soluzione 2 per 30min.....	46
5.1.5	Prova in soluzione 2 per 45min.....	47
5.1.6	Prova in soluzione 2 per 60min.....	48
5.1.7	Discussione risultati sperimentali .....	49
5.2	Test sulla temperatura di anodizzazione .....	49
5.2.1	Discussione risultati sperimentali .....	51
5.3	Test corrosione .....	52
<b>CAPITOLO 6</b>		
6	Prove in azienda.....	55
<b>CAPITOLO 7</b>		
7	Risultati sperimentali per la produzione di uno strato di ossido di colore bianco latte .....	61
7.1	Anodizzazione .....	61
7.2	Corrosione .....	67
<b>CONCLUSIONI.....</b>		69
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>		71



# Introduzione

L'obiettivo di questa tesi è quello di studiare il processo di anodizzazione del titanio grado II al fine di ottenere uno strato dal tipico colore grigio scuro adatto per molteplici applicazioni tecniche. Lo studio nasce dalla collaborazione tra il DII e l'azienda ALTI COLOR s.r.l. di Piazzola sul Brenta che opera ormai da tempo nel campo dei rivestimenti sia per quanto riguarda l'alluminio, sia per quanto riguarda il titanio e le sue leghe.

Verrà introdotto il titanio descrivendo la sua struttura e le varie leghe esistenti, passando poi a parlare delle applicazioni.

La resistenza a corrosione è un aspetto fondamentale per i materiali meno nobili e soggetti ad ossidazione, quindi tratteremo della termodinamica e della cinetica con cui si sviluppa questo fenomeno. Nel nostro caso verrà poi studiato come il trattamento di ossidazione anodica permetta di incrementare la resistenza a corrosione rispetto al materiale non trattato.

Prima di cominciare i test è stata eseguita una lunga ricerca bibliografica per avere un'idea approssimativa di quali elettroliti e quali condizioni di processo utilizzare, sebbene tali dati siano molto difficili da reperire.

Sono stati presi in considerazione svariati parametri di processo quali la densità di corrente, il potenziale, l'agitazione, la soluzione elettrolitica, il tempo e la temperatura per trovare la corretta combinazione di parametri operativi in modo da ottenere sulla superficie di lamierini di titanio grado II il maggiore spessore e la maggiore uniformità possibili di ossido.

Infine verranno trattati i parametri di processo per la produzione di uno strato di ossido di colore bianco latte per uso dentistico, sebbene lo studio sia in uno stadio preliminare.

Le prove di anodizzazione, quelle di corrosione e la caratterizzazione dei risultati sono stati eseguiti presso i laboratori del DII sezione materiali dell'Università di Padova.



# CAPITOLO 1

## Il titanio

### 1.1 Aspetti generali

Il titanio è un metallo con alto rapporto resistenza/peso specifico alle alte temperature, eccellente resistenza a corrosione e presenta un elevato punto di fusione che determina una buona resistenza allo scorrimento viscoso a temperature più elevate di quelle degli acciai.

Inoltre costa 6 volte più dell'alluminio e 10 volte più dell'acciaio inossidabile e per questo il 90% del suo utilizzo è esclusivamente nell'industria aerospaziale.

Il titanio è stato scoperto la prima volta nel 1790 ed è il nono elemento più diffuso all'interno della crosta terrestre, costituendone lo 0,6% in peso, ed è, sempre per abbondanza, il quarto elemento metallico fra i metalli strutturali dopo alluminio, ferro e magnesio: la sua concentrazione è circa 1/20 di quella dell'alluminio ed 1/10 di quella del ferro, ma ben 100 volte quella del rame.

Attualmente le fonti di titanio di maggior interesse sono il rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) e l'ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ): i principali giacimenti di rutilo si trovano in Brasile, mentre quelli di ilmenite in Sud Africa, India, USA, Norvegia e Australia.

Il titanio a  $T_{\text{amb}}$  presenta una struttura esagonale compatta (hcp) denominata fase  $\alpha$ . Questa struttura si mantiene stabile fino a  $882^\circ\text{C}$ , al di sopra della quale la struttura del titanio subisce una modificazione allotropica presentando un sistema cubico a corpo centrato (bcc) conosciuto come fase  $\beta$ , che rimane stabile fino al punto di fusione a  $1668^\circ\text{C}$  (fig. 1.1).

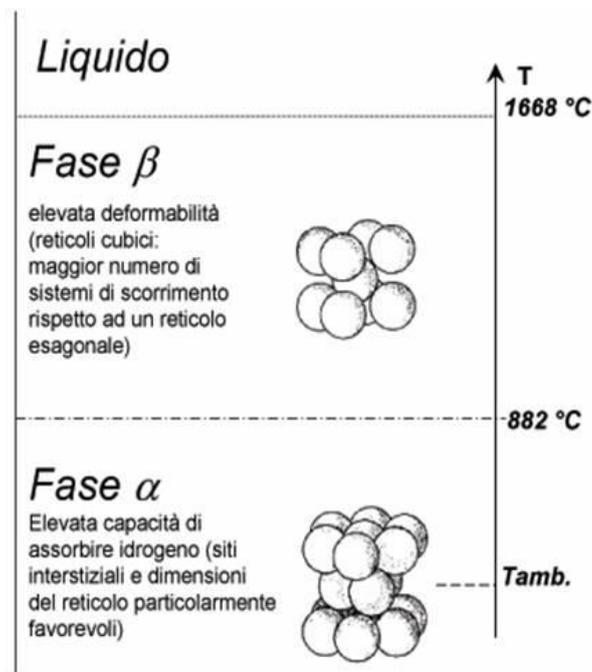


Figura 1.1 Rappresentazione delle strutture  $\alpha$  e  $\beta$  del titanio.

## 1.2 Processo di produzione

In natura, come già detto in precedenza, il titanio si trova sotto forma di minerale che deve subire diversi processi per poter essere estratto e formato in lingotto prima di essere lavorato, come mostra la figura 1.2.

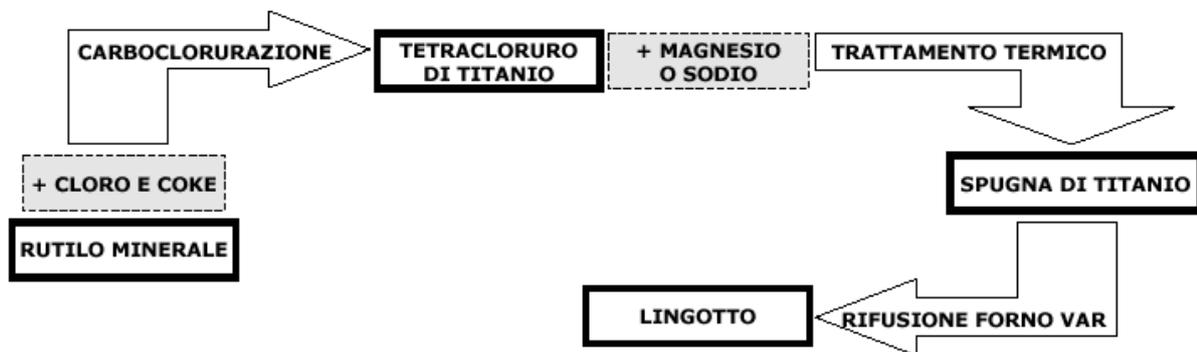
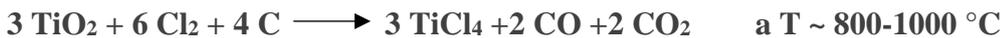


Figura 1.2 Rappresentazione schematica del processo di produzione.

I trattamenti principali per ottenere il titanio sono due:

1) Carbochlorurazione:



2) Riduzione del tetracloruro di titanio mediante processo termochimico (riduzione con magnesio), attraverso il cosiddetto processo Kroll:



Si ottiene così un prodotto poroso, detto spugna di titanio, che deve essere successivamente addensato mediante rifusione all'arco in un forno elettrico.

## 1.3 Il titanio e le sue leghe

### 1.3.1 Il titanio commercialmente puro

Ci sono sei tipi di titanio commercialmente puro (CP) ed ognuno contiene una diversa quantità di impurezze tra le quali il titanio CP “Grado 1” è il più puro. In generale, sono solo quattro le tipologie di maggior rilievo ed esse contengono dal 99.01% al 99.5% di titanio (fig. 1.3), più piccole quantità di ferro, carbonio, idrogeno, azoto ed ossigeno. Tali elementi sono presenti normalmente in forma residuale e non hanno un effetto significativo sulle proprietà meccaniche; quindi, in senso stretto, il titanio CP è una lega di titanio e di elementi interstiziali.

E' stata creata dall'ASTM una classificazione in gruppi:

- Grado1 = titanio CP con basso contenuto di ossigeno, basso carico di rottura ed alta duttilità (profondo stampaggio e deformazione a freddo).
- Grado2 = titanio CP con > ossigeno che denota maggiore resistenza rispetto al grado1 ed è più largamente usato con migliore compromesso di resistenza, saldabilità e formabilità.
- Grado3 = titanio CP con contenuto di ossigeno ancora maggiore del grado 1 e 2, maggiore resistenza e minore duttilità. E' ben saldabile e viene usato per la costruzione di recipienti in pressione
- Grado4 = titanio CP con contenuto di ossigeno maggiore tra tutti i precedenti. Possiede le caratteristiche di resistenza più elevate. Viene utilizzato per gli organi di trasmissione e nell'industria aeronautica

Nonostante le diverse tipologie di titanio CP non abbiano resistenza simile alle leghe di titanio, esse coprono un intervallo relativamente ampio di livelli di resistenza e sono utilizzate sia per applicazioni strutturali che non strutturali. Tutti i tipi di titanio CP sono prontamente saldabili; esso è ottenibile attraverso tutte le possibili lavorazioni al laminatoio, per colata o per metallurgia delle polveri.

Generalmente, il titanio non legato è utilizzato in applicazioni in cui si desidera un'ottima resistenza a corrosione ed in cui l'alta resistenza non è un fattore determinante. Nel titanio CP, inoltre, l'ossigeno funziona da rinforzante controllato: la resistenza aumenta se aumenta la quantità di ossigeno all'interno di un range controllato, poiché troppo ossigeno produce un infragilimento del materiale. Questo tipo di titanio è, quindi, utilizzato per rivestimenti degli aerei, elementi di rinforzo, pareti refrattarie, pannelli per esplosione di proiettili, anelli ed elementi di fissaggio nei

motori. Applicazioni commerciali comprendono scambiatori di calore, valvole, attrezzature per lavorazioni e componenti marini.

<b>Common ASTM/ASME Titanium Grades</b>	
<b>Grade</b>	<b>Description</b>
<b>Grade 1</b>	Unalloyed titanium, low oxygen, low strength
<b>Grade 2</b>	Unalloyed titanium, standard oxygen, medium strength
<b>Grade 3</b>	Unalloyed titanium, medium oxygen, high strength
<b>Grade 4</b>	Unalloyed titanium, high oxygen, extra high strength
<b>Grade 5</b>	Titanium alloy (6% aluminum, 4% vanadium)
<b>Grade 7</b>	Unalloyed titanium plus 0.12% to 0.25% palladium, standard oxygen, medium strength
<b>Grade 9</b>	Titanium alloy (3% aluminum, 2.5% vanadium), high strength. Mainly aerospace applications
<b>Grade 11</b>	Unalloyed titanium plus 0.12% to 0.25% palladium, low oxygen, low strength
<b>Grade 12</b>	Titanium alloy (0.3% molybdenum, 0.8% nickel), high strength
<b>Grade 13</b>	Titanium alloy (0.5% nickel, 0.05% ruthenium), low oxygen
<b>Grade 14</b>	Titanium alloy (0.5% nickel, 0.05% ruthenium), standard oxygen
<b>Grade 15</b>	Titanium alloy (0.5% nickel, 0.05% ruthenium), medium oxygen
<b>Grade 16</b>	Unalloyed titanium plus 0.04% to 0.08% palladium, standard oxygen, medium strength
<b>Grade 17</b>	Unalloyed titanium plus 0.04% to 0.08% palladium, low oxygen, low strength
<b>Grade 18</b>	Titanium alloy (3% aluminum, 2.5% vanadium plus 0.04% to 0.08% palladium),
<b>Grade 19</b>	Titanium alloy (3% aluminum, 8% vanadium, 6% chromium, 4% zirconium, 4% molybdenum)
<b>Grade 20</b>	Titanium alloy (3% aluminum, 8% vanadium, 6% chromium, 4% zirconium, 4% molybdenum) plus 0.04% to 0.08% palladium
<b>Grade 21</b>	Titanium alloy (15% molybdenum, 3% aluminum, 2.7% niobium, 0.25% silicon)
<b>Grade 23</b>	Titanium alloy (6% aluminum, 4% vanadium, extra low interstitial, ELI)
<b>Grade 24</b>	Titanium alloy (6% aluminum, 4% vanadium) plus 0.04% to 0.08% palladium
<b>Grade 25</b>	Titanium alloy (6% aluminum, 4% vanadium) plus 0.3% to 0.8% nickel and 0.04% to 0.08% palladium
<b>Grade 26</b>	Unalloyed titanium plus 0.08% to 0.14% ruthenium, standard oxygen, medium strength
<b>Grade 27</b>	Unalloyed titanium plus 0.08% to 0.14% ruthenium, low oxygen, low strength
<b>Grade 28</b>	Titanium alloy (3% aluminum, 2.5% vanadium) plus 0.08% to 0.14% ruthenium
<b>Grade 29</b>	Titanium alloy (6% aluminum, 4% vanadium with extra low interstitial elements (ELI)

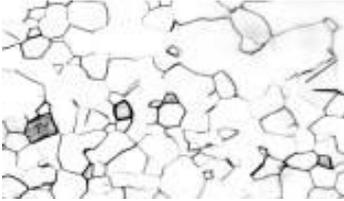
**Figura 1.3** Titanio commercialmente puro e le sue leghe.

### 1.3.2 Le leghe

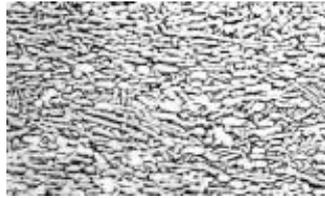
Le leghe sono classificate sulla base della loro struttura cristallografica, in quanto:

- dipende dagli elementi in lega
- definisce le caratteristiche generali di comportamento della lega

Si distinguono pertanto leghe alfa, alfa+beta e beta a seconda della fase presente a  $T_{amb}$ .



Leghe alfa



Leghe alfa-beta



Leghe beta

La principale influenza degli elementi aggiunti al titanio è quella di allargare o restringere i campi di esistenza della fase alfa (fig.1.4)

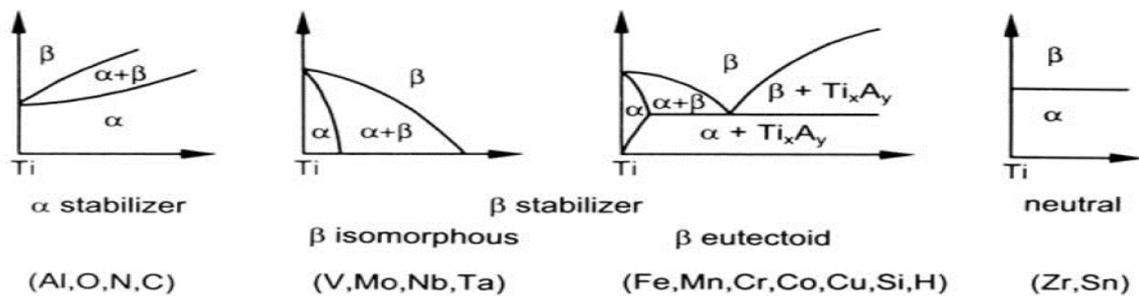


Figura 1.4 Campi di stabilità delle fasi del titanio.

Al, O e N hanno inoltre la proprietà di indurire la fase solida  $\alpha$

Più elementi beta stabilizzanti portano ad un aumento della:

- densità;
- sensibilità al trattamento termico;
- resistenza meccanica a breve termine;
- sensibilità alla velocità di deformazione;
- fabbricabilità.

Più elementi alfa stabilizzanti portano ad un aumento della:

- beta transus;
- resistenza alla scorrimento (resistenza al creep);
- saldabilità [1].

### **1.3.2.1 Leghe alfa**

Le leghe alfa sono un pò meno resistenti a corrosione rispetto al titanio non legato, ma possiedono resistenza maggiore sia di quest'ultimo che di tutte le altre leghe di titanio; inoltre, resistono all'ossidazione ad alte temperature (300°C - 540°C) e presentano miglior saldabilità rispetto ai vari tipi di titanio CP ed ottima duttilità. I livelli di resistenza a temperatura ambiente, comunque, sono i più bassi e queste composizioni non rispondono a trattamento termico.

La principale variabile microstrutturale delle leghe alfa è la dimensione del grano. Per una composizione fissata, la resistenza a breve termine (snervamento) e la resistenza a lungo termine (rottura per creep) sono influenzate dalla dimensione del grano e dall'energia immagazzinata, se ce n'è, a deformazione.

Tra le leghe alfa ci sono tipologie ad alto contenuto di alluminio, con così poca quantità di beta da essere identificate come super alfa. Le leghe alfa più comuni sono la lega Ti-5Al-2,5Sn ed una lega con bassa quantità di elementi interstiziali (ELI), che ha la stessa composizione della precedente. La qualità ELI può essere ottenuta commercialmente per colata o con ogni altro tipo di lavorazione ed è usata in numerose applicazioni aerospaziali; inoltre, è utilizzata per realizzare serbatoi a riempimento di idrogeno liquido e per vasi ad alta pressione operanti al di sotto di circa -200°C, poiché essa mantiene duttilità e tenacità alle temperature criogeniche.

Nella classificazione delle leghe alfa ci sono cinque leghe classificate come quasi alfa, le quali sono caratterizzate dalla presenza di una piccola quantità di elementi beta stabilizzanti; la loro risposta a trattamento termico ed a lavorazione segue più da vicino quella delle leghe alfa che non quella delle convenzionali leghe alfa-beta. Delle cinque leghe quasi alfa, la lega Ti-8Al-1Mo-1V è la più comune e per essa sono stati sviluppati speciali cicli di ricottura: questi aumentano la sua resistenza al creep e la sua tenacità a frattura, poiché permettono di mantenere un buon livello di resistenza.

### **1.3.2.2 Leghe alfa-beta**

Le leghe alfa-beta contengono sia elementi alfa stabilizzanti che beta stabilizzanti; queste leghe possono essere rinforzate con trattamento termico o con lavorazioni termo-meccaniche.

Generalmente, quando si desidera un rinforzo, le leghe vengono raffreddate rapidamente a partire da alta temperatura, nel range di temperature di stabilità alfa-beta o anche sopra la temperatura di beta transus. Questo "trattamento di solubilizzazione" è seguito da un trattamento a temperatura

intermedia (invecchiamento o ageing) per produrre la giusta miscela di prodotti alfa e beta trasformati; in tal modo queste leghe possono essere lavorate mentre il materiale è ancora duttile e, successivamente, subiscono il trattamento termico che permette di rinforzare il materiale. La risposta al trattamento termico dipende dalla velocità di raffreddamento adottata a partire dalla temperatura di solubilizzazione e, quindi, può essere legata alle dimensioni della sezione.

Le leghe alfa-beta hanno un'alta resistenza, ma sono meno formabili delle leghe alfa, e la saldatura per fusione si ottiene con efficienze del 100%. Questa classe di leghe di titanio incide su oltre il 70% di tutto il titanio impiegato commercialmente.

Dal punto di vista microstrutturale, i costituenti alfa, quelli rimasti beta e quelli trasformati in beta possono esistere in diverse forme: equiassici, aciculari o come combinazione di questi due. Le strutture equiassiche si formano durante la lavorazione della lega nel range di temperature alfa-beta e durante la ricottura a basse temperature; le strutture aciculari, invece, hanno origine da lavorazioni o da trattamenti termici a temperature prossime alla beta transus, seguiti da rapido raffreddamento. Il rapido raffreddamento dalle alte temperature nel range alfa-beta si traduce nella formazione di strutture primarie di alfa equiassico e secondarie di beta trasformato.

Il Ti-6Al-4V è la lega di titanio maggiormente utilizzata rappresentando infatti circa il 45% della produzione globale. Considerando un basso indurimento, l'alto contenuto di alluminio di quest'ultima le conferisce un'eccellente resistenza ed ottime proprietà ad elevate temperature; essa è considerata una lega di titanio per scopi generici e le può essere attribuita qualsiasi forma attraverso lavorazione o per colata. Alterando i livelli interstiziali di Ti-6Al-4V si danno nuove proprietà alla lega: la riduzione degli elementi interstiziali produce un'eccellente tenacità, un punto importante nelle applicazioni criogeniche e nelle applicazioni a profonda immersione; con un trattamento termico appropriato, inoltre, la resistenza della lega Ti-6Al-4V aumenta fino al 35% di quella in condizioni ricotte.

### **1.3.2.3 Leghe beta**

Il titanio può esistere completamente in fase beta a temperatura ambiente (fase beta metastabile): l'aggiunta di alcuni elementi in lega, infatti, può inibire la trasformazione da beta ad alfa. Le leghe beta sono abbastanza ricche di beta stabilizzanti e povere di alfa stabilizzanti, in modo che possa essere ottenuta con velocità di raffreddamento appropriate una microstruttura in cui sia presente solo fase beta. Proprio a causa del loro alto contenuto di elementi in lega, le leghe beta hanno densità maggiore (4,84 - 5,06 g/cm<sup>3</sup>) rispetto alle leghe alfa-beta e, quindi, i valori dei loro

rapporti resistenza/densità non possono essere alti come quelli delle leghe alfa o alfa-beta. Le leghe beta sono instabili e la precipitazione di fase alfa nella fase beta metastabile è un metodo usato per rinforzarle; sono, quindi, leghe in grado di acquisire una buona durezza, hanno buona lavorabilità a freddo quando sono trattate in soluzione e presentano alta resistenza quando sono invecchiate.

Le leghe beta possono essere formate prontamente a temperatura ambiente ed a temperature un po' più alte; inoltre, hanno miglior saldabilità rispetto alle leghe alfa-beta. Possono essere trattate a caldo in soluzione, formate in condizioni non eccessivamente pesanti ed indurite per invecchiamento nella parte finale della lavorazione, ottenendo alta resistenza.

In generale, componenti prodotti in lega beta non possono essere ottenuti per colata.

## **1.4 Applicazioni e mercato**

Attualmente i settori di utilizzo sono molto diversificati e, grazie soprattutto all'ottimo rapporto resistenza/peso, il titanio viene usato nelle costruzioni aeronautiche, per la realizzazione di componenti per turbine, motori per jet, strutture aeree, etc. È, inoltre, particolarmente indicato in tutti i casi in cui è richiesta una particolare resistenza alla corrosione; viene anche usato per la fabbricazione di contenitori per rifiuti nucleari, di caldaie e tubazioni per i desalinizzatori per la potabilizzazione dell'acqua marina. Anche nel campo delle costruzioni navali il suo utilizzo è in aumento. In chirurgia medica le leghe di titanio, grazie alla loro ottima biocompatibilità, vengono usate con successo per la realizzazione di valvole cardiache, come rivestimento per apparecchi bioimmersi come i pacemakers, articolazioni per le anche, perni per ossa frantumate, apparecchi acustici; in chirurgia maxillofacciale queste leghe sono impiegate per la realizzazione di lamine di ricostruzione (pelli artificiali). Inoltre, a seguito del suo successo come materiale di rivestimento per il museo di Guggenheim a Bilbao in Spagna, il titanio viene valutato come materiale architettonico; infine, è utilizzato per fare montature per occhiali, pezzi per automobili, motociclette, biciclette, sci, mazze da golf e racchette da tennis.

Nonostante la sua grande diffusione come elemento impuro in natura, il costo del titanio metallico puro utilizzabile per scopi industriali è tuttora piuttosto elevato a causa delle caratteristiche del mercato mondiale, tipicamente oligopolistico. In particolare, il mercato mondiale del titanio è fortemente influenzato dalla domanda, piuttosto discontinua, proveniente dall'industria aeronautica che richiede un prodotto puro, pagato anche ad alto prezzo. Manca una quotazione ufficiale del prezzo del titanio, fattore determinante nel produrre un mercato poco trasparente, e si è creato nel corso degli anni un circolo vizioso di basse previsioni di vendita, bassi investimenti e,

quindi, basso sviluppo dell'industria, alimentato dagli alti costi che permangono quando gli investimenti sono scarsi.

Inoltre, il prezzo del titanio metallico puro rimane elevato poiché gli attuali processi industriali, basati principalmente su tetracloruro di titanio, non permettono di ottenere il metallo puro a condizioni vantaggiose dal punto di vista economico. Infine, lo sviluppo di componenti in titanio è frenato non solo da motivi economici, ma anche da problemi tecnologici: spesso, infatti, gli impianti ed i processi produttivi che permettono di ottenere un determinato componente, ad esempio in acciaio, non sono adatti alla realizzazione dello stesso componente in titanio e, quindi, anziché sostituire l'attrezzatura e le tecnologie esistenti sostenendo grosse spese a breve termine, i produttori preferiscono rinunciare ai vantaggi conseguibili a lungo termine attraverso l'utilizzo del titanio. E' necessario, perciò, mettere a punto nuove ed economiche tecnologie che consentano l'uso del titanio in produzioni su ampia scala, e non solo in mercati ristretti o di nicchia come accade attualmente [14].



# CAPITOLO 2

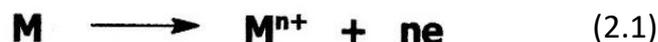
## Corrosione e ossidazione anodica

### 2.1 Aspetti generali

Un metallo è una sostanza dotata di enorme stabilità se fosse tenuto nel vuoto, ma è chiaro che i metalli di interesse per i nostri usi sono destinati ad essere impiegati nell'atmosfera terrestre, che, per quanto riguarda questo aspetto, è caratterizzata dalla presenza di tre componenti: l'ossigeno, l'umidità e il biossido di carbonio, e, purtroppo, molto spesso anche impurezze che possono esercitare un ruolo notevole nel determinare l'instabilità dei metalli. Questa situazione rende l'atmosfera un discreto conduttore ionico e, soprattutto, un ambiente ossidante.

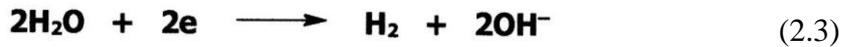
Il contatto di un metallo con l'atmosfera umida porta facilmente e quasi inevitabilmente a processi di trasferimento elettronico che sono la causa di quel fenomeno che va sotto il nome di corrosione. Prima di cominciare ad analizzare questo rilevante fenomeno elettrochimico, vale la pena sottolineare che si tratta di un processo di enorme rilevanza, innanzi tutto sul piano economico: la durata di molti oggetti è legata alla loro corrosione. Ma anche la funzionalità degli oggetti metallici è legata alla loro corrosione, che, pur essendo un fenomeno superficiale, finisce per incidere su molte proprietà Bulk del materiale. La corrosione di un metallo consiste nella sua ossidazione elettrochimica che, molto spesso porta alla dissoluzione come catione nell'elettrolita (generalmente aria umida, ma, molto spesso anche acqua nella quale sono sciolti Sali diversi, fino al caso rilevante dell'acqua marina) con il quale è a contatto, oppure alla formazione di ossidi che si depositano sulla superficie dalla quale si staccano abbastanza facilmente.

Il processo corrosivo è quindi:

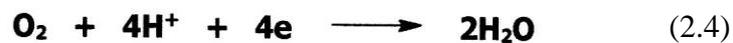


Naturalmente, a questo processo anodico deve corrispondere un equivalente processo catodico che consumi gli elettroni liberati  $M^{n+}$ .

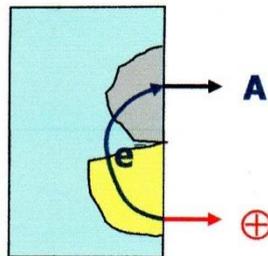
In assenza di specifiche sostanze in grado di ridursi i processi catodici che sono coinvolti sono sostanzialmente due:



che possono essere scritti anche come (a rigore i processi 2.2 e 2.3 sono più corretti in ambiente alcalino, mentre i processi 2.4 e 2.5 sono più corretti in ambiente acido, ma di fatto 2.2 e 2.4 sono lo stesso processo, come pure lo sono 2.3 e 2.5):



La corrosione richiede quindi che ci sia una zona della superficie metallica che funzioni da serbatoio di elettroni, dove avviene il processo anodico; un'altra zona della superficie che funzioni da serbatoio di elettroni, sulla quale avviene uno dei possibili processi catodici; un collegamento elettronico tra queste due zone (che ovviamente è lo stesso materiale metallico in considerazione); un elettrolita (aria umida o acqua) che colleghi le due zone, per chiudere il circuito elettrico e consentire le reazioni chimiche. Questa descrizione della corrosione è nota come local-cell theory of corrosion, teoria della cella locale della corrosione.



**Figura 2.1** *Rappresentazione schematica del processo di corrosione.*

Il caso più normale, e il più frequente tipo di corrosione, è quello in cui le due zone superficiali corrispondono ad una diversa composizione chimica (ad esempio due diversi metalli in una lega, cioè diverse fasi della lega, oppure la presenza di impurezze di un metallo  $M_1$  sulla superficie del metallo  $M$  oppure diverse fasi cristallografiche dello stesso metallo).

In questo caso, cioè in presenza di una superficie eterogenea, la **teoria della cella locale** descrive adeguatamente il processo corrosivo. Un caso eclatante di corrosione quello provocato dal contatto

macroscopico dei due metalli diversi (naturalmente sempre in presenza di un elettrolita in contatto con i due metalli), dato che l'effetto Volta costituisce una *driving force* rilevante. Un altro caso di eterogeneità abbastanza diffuso è quello in cui un metallo è a contatto con due ambienti diversi per cui può avere un diverso valore di potenziale elettrodico o comportarsi in modo diverso come superficie anodica da una parte e catodica dall'altra).

Si pensi ad esempio alla chiglia di una nave tra la parte immersa in acqua marina e la parte emersa, o la palafitta di una piattaforma marina, o una barra parzialmente infissa nel terreno, e così via.

E' però possibile avere corrosione anche sulla superficie di un metallo purissimo, se uno dei processi complessivi di corrosione

## 2.2 Termodinamica dei processi di corrosione

La corrosione è un fenomeno spontaneo che quindi presenta un  $\Delta G < 0$ .

La differenza di energia libera di Gibbs nei processi corrosivi può essere calcolata attraverso la formula:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod a_{i_{ox}}^{v_{ox}}}{\prod a_{i_{red}}^{v_{red}}}$$

Dove:

$\Delta G^0$  = energia libera di Gibbs in condizioni standard

T = temperatura assoluta in Kelvin

R = costante universale dei gas pari a 8,31 J / (mole\*K)

n = numero di elettroni trasferiti nella semireazione

$a_{i_{red}}$  = attività chimica della specie i-esima in forma ridotta

$a_{i_{ox}}$  = attività chimica della specie i-esima della forma ossidata

$v_{red}$ ;  $v_{ox}$  = coefficienti stechiometrici delle relative specie.

La differenza di energia libera di Gibbs può essere collegata ai potenziali di equilibrio attraverso il concetto di lavoro utile e in particolar modo di lavoro elettrico. La formula che collega i potenziali di equilibrio del catodo e dell'anodo (quindi dell'elettrolita e del metallo) e il  $\Delta G$  è la seguente:

$$\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_{cat} - E_{an})$$

Dove:

F = costante di Faraday pari a 96500 Coulombs

N = numero di elettroni trasferiti nella reazione

Dato che  $\Delta G$  è negativo (reazione spontanea) deve risultare che il potenziale di equilibrio all'anodo sia inferiore di quello al catodo.

E' possibile ricavare il valore del potenziale di equilibrio al catodo ed all'anodo attraverso l'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{i_{ox}}^{v_{ox}}}{\prod a_{i_{red}}^{v_{red}}}$$

Applicando l'equazione di Nernst per le equazioni....., si ottiene un diagramma chiamato diagramma di Pourbaix (fig. 2.2). In tale diagramma, ponendo il potenziale E in ordinata ed il pH della soluzione in ascissa, è possibile analizzare come varia il processo di corrosione in aria od in acqua in funzione dell'aggressività dell'ambiente in cui avviene la reazione.

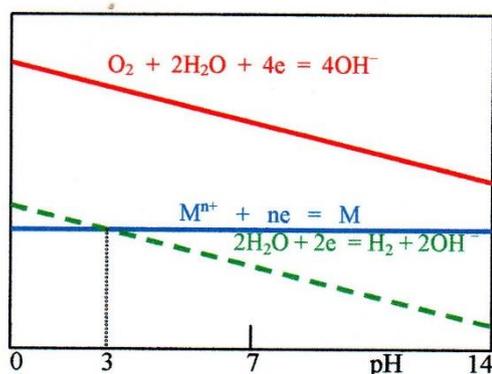


Figura 2.2 Diagramma di Pourbaix.

E' possibile osservare che in questo caso il metallo si corrode in ambiente acquoso solo con un pH < 3, mentre subisce una degradazione continua in un ambiente contenente  $O_2$ .

## 2.3 Cinetica dei processi di corrosione

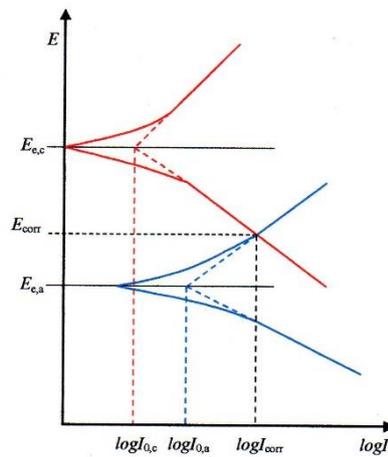
Come abbiamo più volte sottolineato, le conoscenze termodinamiche non sono sufficienti per sapere se un processo avviene realmente, anche se sono sempre necessarie. Se ci troviamo nella zona di immunità del diagramma di Pourbaix di un metallo, possiamo senz'altro affermare che non si ha corrosione, poiché manca la condizione necessaria (cioè la spontaneità del processo

ossido riduttivo, dato che non c'è alcun ossidante efficace). Ma se siamo in una zona di corrosione, non siamo in grado di dire se davvero essa avvenga o, perlomeno, in che tempi essa avvenga. E' necessario avere anche informazioni sulla cinetica del processo corrosivo.

Un primo elemento fondamentale per l'analisi cinetica dei processi di corrosione è il bilancio di carica: è facilmente intuibile che tutta la carica rilasciata dal metallo M che si corrode (cioè si ossida) deve essere completamente consumata dal processo catodico, altrimenti il metallo si caricherebbe. Ciò significa che all'intensità di corrente anodica  $I_a$  (dell'ossidazione di M) deve corrispondere esattamente una intensità di corrente catodica  $I_c = -I_a$ , indipendentemente dalle aree delle superfici che funzionano da catodo e da anodo. In altri termini, non sono le densità di corrente che devono essere confrontate, bensì le intensità. Il valore comune della corrente catodica ed anodica, che si ha durante il processo corrosivo, viene denominato corrente di corrosione  $I_{corr}$ :

$$I_{corr} = I_a = -I_c$$

Dove  $I_a = A_a j_a$ , cioè il prodotto dell'area della superficie che funziona da anodo per la densità di corrente anodica, mentre  $I_c = A_c j_c$ . Per quanto riguarda le densità di corrente, il fatto che si abbia passaggio di corrente implica che il potenziale deve essere diverso dal valore di equilibrio, cioè esisterà una certa sovratensione anodica, corrispondentemente alla densità di corrente  $j_a$  ed una sovratensione catodica corrispondentemente alla densità di corrente  $j_c$ . Come abbiamo accennato all'inizio, il processo corrosivo avviene sulla superficie del metallo per cui i due elettrodi sono cortocircuitati. Se ammettiamo che tra la zona anodica e la zona catodica del metallo la resistenza elettrica sia praticamente nulla (si tratta di un'assunzione del tutto ragionevole), ne consegue che i due elettrodi devono avere lo stesso potenziale elettrodico. Questo valore comune di potenziale elettrodico della zona anodica e della zona catodica viene definito potenziale misto o potenziale di corrosione  $E_{corr}$ . La situazione viene descritta in modo efficace dalle relative rette di Tafel, dato che sia il processo anodico che quello catodico sono controllati dalla cinetica del trasferimento elettronico, almeno in prima istanza. D'altra parte le sovratensioni con cui abbiamo a che fare sono generalmente abbastanza elevate da giustificare pienamente l'approssimazione di Tafel. Ponendo quindi in relazione i potenziali con le correnti in un diagramma semilogaritmico (tipico della Tafel) si ottiene il cosiddetto diagramma di Evans (fig. 2.3).



**Figura 2.3** Diagramma di Evans.

Come si vede dal diagramma riportato sopra, il punto di incontro del verso catodico del processo catodico (la parte inferiore) con il verso anodico del processo anodico (la sua parte superiore) dipende dai due potenziali di equilibrio ( $E_{e,c}$  ed  $E_{e,a}$ ), dalle due correnti di scambio  $I_{0,c}$  e  $I_{0,a}$  e dalle due pendenze di Tafel (che possono essere diverse, a causa del rispettivo coefficiente di trasferimento elettronico  $\alpha_c$  ed  $\alpha_a$ , del meccanismo dei due processi, ma anche dei valori di  $A_c$  ed  $A_a$ ).

Al potenziale di corrosione  $E_{corr}$  si avrà:

$$\eta_c = E_{corr} - E_{e,c} \quad \eta_a = E_{corr} - E_{e,a}$$

Dove:  $\eta_c$  = sovratensione catodica (<0)

$\eta_a$  = sovratensione anodica (>0)

Il potenziale di corrosione accelera il verso catodico del processo di riduzione (riduzione di  $O_2$  o di  $H_2O$ ) ed accelera il verso anodico del processo di ossidazione (ossidazione di M).

Come abbiamo anticipato, al potenziale di corrosione i due processi devono avere la stessa corrente  $I_{corr}$ , ovviamente con verso opposto. Ricordando l'equazione di Tafel:

$$\eta = \text{blog}(j/j_0) = \text{blog}(I/I_0)$$

dove la seconda espressione, in funzione delle intensità di corrente, è ovviamente del tutto equivalente per il processo in esame, dato che l'area elettrodica è unica per tale processo, ma è più adatta all'analisi cinetica del processo corrosivo.

Perciò, sarà:

$$E_{\text{corr}} - E_{e,c} = -b_c \log \frac{I_{\text{corr}}}{I_{0,c}} \qquad E_{\text{corr}} - E_{e,a} = b_a \log \frac{I_{\text{corr}}}{I_{0,a}}$$

dove  $b_c$  e  $b_a$  sono le rispettive pendenze delle rette di Tafel.

Si ottiene quindi che:

$$\log I_{\text{corr}} = \log \left[ I_{0,c}^{\beta_1} I_{0,a}^{\beta_2} \right] + \frac{E_{e,c} - E_{e,a}}{b_c + b_a}$$

dove:

$$\beta_1 = \frac{b_c}{b_c + b_a} \qquad \beta_2 = \frac{b_a}{b_c + b_a}$$

La corrosione è quindi un processo spontaneo per la maggior parte dei metalli, tuttavia i fattori cinetici assumono un'importanza notevole e di conseguenza può accadere che  $I_{\text{corr}}$  risulti completamente trascurabile ed il processo corrosivo avvenga con una velocità irrilevante rispetto al ciclo di utilizzo del metallo. Può invece altresì avvenire che la velocità di processo non sia trascurabile e porti a notevoli problematiche nell'utilizzo di quel metallo in determinati ambienti aggressivi [4].

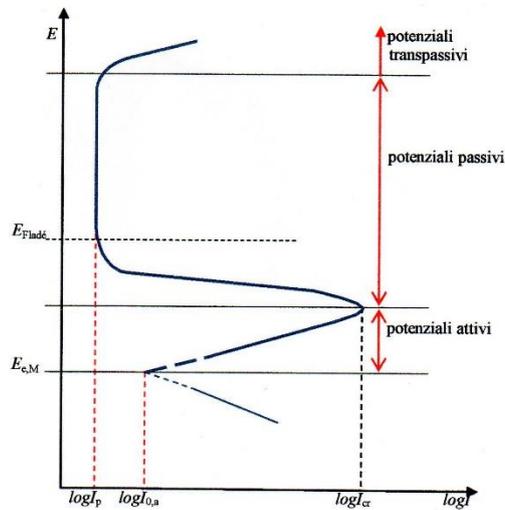
## 2.4 Anodizzazione

Il diagramma di Pourbaix di ciascun metallo può essere suddiviso idealmente in 3 zone: zona di immunità, zona di passività e zona di corrosione.

La zona di stabilità del metallo è detta zona di immunità poiché in tali condizioni il metallo è effettivamente immune da processi corrosivi: un caso importante è quello che caratterizza i metalli nobili, dei quali fa parte l'oro. Infatti l'oro non subisce mai corrosione qualsiasi sia il valore di pH, poiché la zona di immunità si estende al di sopra della linea dell'ossigeno.

Se sulla superficie del metallo riesce invece a formarsi uno strato di ossido molto compatto allora si ha la così detta passivazione, che è un fenomeno di grande rilevanza. In effetti, si è constatato che il fenomeno della passivazione dipende dal potenziale cui è sottoposto il metallo. Se consideriamo infatti un metallo in un ambiente corrosivo ad esempio a contatto con una soluzione

elettrolitica, e lo sottoponiamo ad un potenziale abbastanza negativo da essere nella zona di immunità, non si ha alcun fenomeno corrosivo.



**Figura 2.4** Curve di polarizzazione.

Se si fa aumentare il potenziale a partire da tale valore, si arriverà a superare il potenziale di equilibrio e quindi ad avere il processo di ossidazione descritto dalla relativa equazione di Tafel (i potenziali in cui vale la Tafel sono detti potenziali attivi, dato che producono corrosione). Secondo la Tafel la corrente di ossidazione dovrebbe aumentare progressivamente ed indefinitamente all'aumentare di  $E$  invece si verifica in molti casi che essa raggiunge un valore massimo  $I_{cr}$ , dopo di che diminuisce molto rapidamente all'aumentare di  $E$  raggiungendo valori molto bassi.

All'aumentare di  $E$  la corrente rimane bloccata a tali valori, costituendo la cosiddetta zona dei potenziali passivi, finché si può arrivare a valori così positivi da far riprendere il processo corrosivo, nella zona dei cosiddetti potenziali transpassivi. La situazione è rappresentabile come mostra la figura 2.4. Un dato abbastanza importante è il cosiddetto potenziale di Fladé, che sostanzialmente è il potenziale al quale la protezione dello strato passivo cessa e la superficie torna ad essere corrodibile.

In realtà si è notato che, in diversi casi, la formazione di strati superficiali protettivi comincia ben prima della passivazione, per cui il fenomeno è chiaramente più complesso. E' possibile che il potenziale più positivo porti a modificazioni strutturali che rendono lo strato meno poroso, ma potrebbe esserci anche il contributo del cambiamento di conducibilità elettrica, da ionica ad elettronica, che impedisce la migrazione degli ioni  $M^{n+}$  dalla superficie metallica all'elettrolita e quindi blocca la corrosione.

Quando si raggiunge la zona dei potenziali transpassivi è molto probabile che si producano fratture nello strato protettivo, per cui la corrosione riprende rapidamente [2].

Il titanio fa parte di quei metalli soggetti al fenomeno della corrosione e perciò si sta cercando di aumentarne la resistenza e migliorarne l'estetica per prolungare il suo utilizzo nel tempo.

Questo materiale attrae per il suo basso peso, resistenza a fatica e resistenza a corrosione; per esempio tali caratteristiche sono d'interesse nel campo dentistico poiché il titanio ha un'eccellente biocompatibilità ed è relativamente economico. Altri vantaggi clinici dell'uso del titanio in odontoiatria protesica sono la facilità di ispezioni non distruttive del titanio e le relativamente piccole quantità di radiazione retro diffusa del titanio se un paziente richiede radioterapia per il cancro al cervello.

C'è un problema potenziale nell'applicazione chimica, cioè il fatto che il titanio per dentature può alterare le sue caratteristiche estetiche dopo che è stato utilizzato per un tempo relativamente lungo nell'ambiente orale. A causa dell'alta domanda di protesi dentali, non solo per il ripristino delle funzioni orali, come la masticazione e la pronuncia e la durabilità, ma anche per l'estetica dentale, è importante incrementare le proprietà estetiche delle dentature in titanio per le pratiche di uso clinico.

Inoltre le scarse proprietà tribologiche di queste leghe causano alcuni problemi nelle condizioni di servizio e ne limitano la vita di utilizzo, quindi è necessario migliorare le proprietà della superficie di questi materiali poiché le proprietà di usura sono maggiormente relazionate alla superficie. Per risolvere questi problemi sono stati sviluppati diversi metodi di modifica della superficie, come: *plasma assisted thermo chemical treatment, ion implantation, anodic chemical treatment and thin film deposition*. Di tutti i metodi menzionati il trattamento di ossidazione anodica, od anodizzazione, è il metodo più vantaggioso poiché ha un basso costo, è un processo semplice ed il rivestimento si forma rapidamente.

L'ossidazione anodica viene ottenuta facendo circolare attraverso una cella elettrolitica una corrente elettrica: il metallo M funge da anodo e gli anioni migrano verso di esso, cedendogli le cariche elettriche che trasportano e poi depositandosi sullo stesso [12].

Quest'operazione avviene in corrente continua e gli anioni in soluzione acquosa dipendono chiaramente dal tipo di soluzione elettrolitica utilizzata, alcalina o acida. Il catodo può essere un metallo nobile o anche un metallo specifico in modo da avere una conduzione la più facilitata possibile.

L'anodizzazione più conosciuta ed utilizzata riguarda l'alluminio e le sue leghe secondarie; si possono infatti individuare diverse tipologie di anodizzazione industriale che si differenziano principalmente per il tipo di elettrolita impiegato.

Sono disponibili principalmente 3 tipi di anodizzazione per l'alluminio:

- Cromica, ottenuta da bagni all'acido cromico (Rif. norma MIL-A-8625, Tipo I o IB)
- Solforica, ottenuta da bagni all'acido solforico (Rif. norma MIL-A-8625, Tipo II)
- Dura, ottenuta da bagni all'acido solforico con particolari parametri di lavoro (Rif. norma MIL-A-8625, Tipo III)

Per quanto riguarda l'anodizzazione del titanio, essa consiste nel far circolare corrente tra un provino di titanio e un contro elettrodo in una opportuna soluzione elettrolitica; la differenza di potenziale applicata determina l'ossidazione del metallo a ioni  $Ti^{4+}$ , che poi si combinano con ioni ossigeno a formare progressivamente uno strato di ossido sulla superficie del metallo.

Ci sono principalmente due tipi di processi utilizzati per ricoprire il titanio secondo la norma SAE AMS 2488D:

-anodizzazione di tipo I

-anodizzazione di tipo II o anche detta anodizzazione dura, o grigia;

-anodizzazione di tipo III o anche detta anodizzazione colorata [3].

Quella di tipo I è utilizzata come ricoprimento per l'utilizzo ad elevate temperature.

L'anodizzazione di tipo II invece produce uno strato di ossido che, al termine del processo, risulta essere molto spesso, poroso e di colore tendente al grigio scuro. L'anodizzazione grigia porta ad ottenere uno strato di spessore superiore ai 20  $\mu m$  come da norma ed è tipicamente utilizzata nel campo medico e aerospaziale.

Le proprietà tipiche di questo ossido sono:

-alta resistenza all'abrasione per il fatto che l'ossido si presenta molto spesso ( $\mu m$ );

-elevata resistenza a corrosione;

-proprietà antigrippanti e lubrificanti [18].

L'anodizzazione di tipo III di contro produce uno strato anodico molto fine (nm) che impartisce uno spettro di colori alla parte [6]. Il colore formato dipende dallo spessore dell'ossido che è determinato dal voltaggio di anodizzazione. Il colore percepito è causato dall'interferenza della luce tra lo strato di ossido e la superficie metallica sottostante. Il colore osservato è basato sullo spessore dello strato di  $TiO_2$  che cresce durante il processo di anodizzazione.

Poiché lo spessore dello strato di ossido può essere controllato, una vasta gamma di colori può essere prodotta senza l'utilizzo di coloranti; le lunghezze d'onda che producono il colore d'interferenza prendono forma grazie alla rifrazione della luce attraverso lo strato fine di titanio. Non è l'ossido stesso che è percepito dall'osservatore, ma il suo effetto sulle onde luminose [10].

# CAPITOLO 3

## Strumentazione

La strumentazione utilizzata per ottenere l'anodizzazione del titanio e per analizzare i risultati ottenuti consiste in:

- Generatore di tensione
- Potenziostato
- Microscopio elettronico a scansione
- Microscopio stereoscopico

L'utilizzo dell'apparato sperimentale è avvenuto nei laboratori del DII sezione materiali dell'Università di Padova.

### 3.1 Generatore di tensione

Un generatore è un apparecchio solitamente dotato di due morsetti detti polo negativo (-), a potenziale più basso, e polo positivo (+), a potenziale più alto. Il generatore di tensione accumula le cariche positive al polo positivo e le cariche negative al polo negativo, compiendo un lavoro contro le forze del campo elettrico. Unendo tra loro con un conduttore (per esempio, un filo metallico) i poli opposti del generatore, le cariche scorrono entro il conduttore: un generatore permette quindi di ottenere corrente elettrica per un lungo periodo di tempo [15].

Questo processo, opposto alle forze del campo, necessita di una energia pari al lavoro  $L$  necessario per trasportare al proprio morsetto le cariche e tale lavoro dipende dalla quantità di carica. È allora utile usare una grandezza fisica che sia indipendente dalla carica elettrica  $q$  e che indica perciò il lavoro compiuto per unità di carica elettrica. Questa grandezza è la forza elettromotrice del generatore (f.e.m.) ed è qui indicata con la lettera  $f$ :

$$f = \frac{L}{q}$$

La forza elettromotrice ha la stessa intensità della differenza di potenziale ai capi dei morsetti, quando il circuito è aperto e non circola corrente.

In realtà la forza elettromotrice è la massima differenza di potenziale che un generatore di tensione può offrire.

A circuito chiuso, quando scorre corrente elettrica, la differenza di potenziale ai capi dei morsetti è leggermente minore della forza elettromotrice, poiché parte dell'energia elettrica fornita dal generatore stesso è usata per muovere le cariche al suo interno [20].

## 3.2 Potenziostato

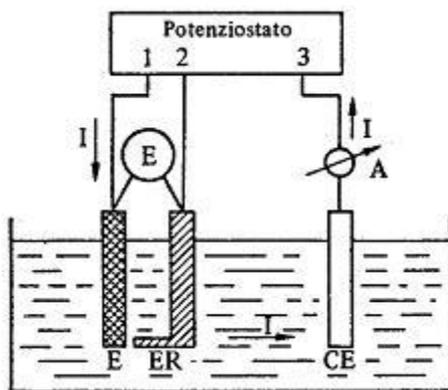


Figura 3.1 Schema del funzionamento di un potenziostato.

Il potenziostato-galvanostato costituisce un'apparecchiatura necessaria nelle misure di sovratensione e polarizzazione. Il potenziostato è un generatore di corrente a 3 morsetti a cui sono collegati 3 elettrodi immersi in soluzione. Come schematizzato in figura 3.1 sono presenti: l'elettrodo sotto esame Working electrode indicato in figura con E, un contro elettrodo (counter electrode) CE, ed un elettrodo di riferimento (reference electrode) ER. Quest'ultimo ha la funzione di creare nella cella un riferimento fisso per il potenziale e quindi deve essere impolarizzabile; per questo attraverso di esso non scorre corrente. Il contro elettrodo ha invece

il solo compito di chiudere il circuito. Tale costruzione permette di studiare solamente il processo elettrochimico e la relativa sovratensione che si verificano all'elettrodo lavorante.

Sono stati utilizzati come elettrodo di riferimento quello a calomelano e come contro elettrodo uno al platino, mentre come elettrodo lavorante il campione di titanio.

Per rilevare curve di polarizzazione potenziostatiche, il potenziostato applica un valore prefissato di tensione tra E ed CE: a seguito dell'applicazione di  $\Delta V$  il sistema elettrochimico varia rispetto alle condizioni iniziali, ma la d.d.p. viene mantenuta costante dall'elettronica dell'apparecchiatura; dopo aver atteso che il sistema giunga in condizioni stazionarie si rileva il valore della corrente che scorre tra E e CE.

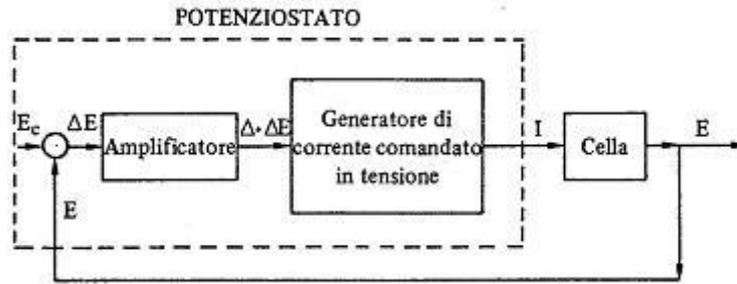
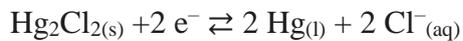


Figura 3.2 Schema a blocchi di un potenziostato.

Il potenziale  $V$  dell'elettrodo è confrontato con una tensione campione  $V_C$  grazie ad un apparato che fornisce un segnale proporzionale alla differenza  $(V-V_C)=\Delta V$ . Tale segnale amplificato è trasmesso ad un generatore di corrente comandato in tensione (fig. 3.2), il quale agisce sulla corrente  $I$  in modo da far variare  $V$  fino ad annullare il  $\Delta V$ . Un amperometro in serie alla cella permette di leggere il valore di  $I$  per ogni valore imposto  $V=V_C$  del potenziale dell'elettrodo [19].

### 3.2.1 Elettrodo a calomelano

-L'elettrodo a calomelano si basa sulla seguente semireazione di riduzione:



per la quale l'equazione di Nernst è:

$$E = E^\circ_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]^2/2 = + 0.2682 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]^2/2$$

Il potenziale dell'elettrodo a calomelano è quindi determinato dalla concentrazione di  $\text{Cl}^-$  in equilibrio con  $\text{Hg}$  e  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

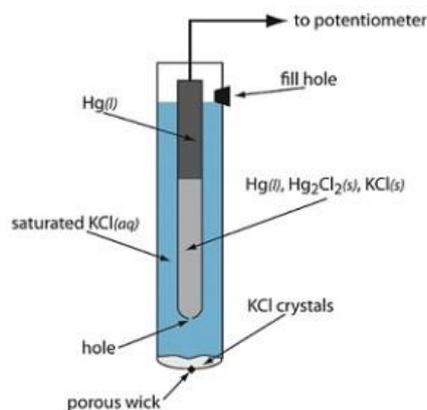


Figura 3.3 Rappresentazione elettrodo a calomelano.

Come si può vedere dalla figura 3.3, l'elettrodo è costituito da un tubo contenente Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e KCl inserito in un altro tubo contenente una soluzione satura di KCl. Un piccolo foro collega i due tubi e un setto poroso funge da ponte salino.

La notazione per questa semicella è:  $\text{Hg}_{(l)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}, \text{KCl}_{(\text{aq, saturo})}||$

Poiché la concentrazione dello ione Cl<sup>-</sup> è determinata dalla solubilità di KCl il potenziale dell'elettrodo a calomelano rimane costante anche se una piccola quantità di soluzione viene persa per evaporazione.

Uno svantaggio di tale elettrodo è costituito dal fatto che la solubilità di KCl è influenzata dalla temperatura: a temperature alte la solubilità di KCl diminuisce e il potenziale dell'elettrodo diminuisce.

Il potenziale di un elettrodo a calomelano contenente una soluzione di KCl non satura è meno dipendente dalla temperatura ma il suo potenziale varia se la concentrazione di Cl<sup>-</sup> a causa dell'evaporazione della soluzione [17].

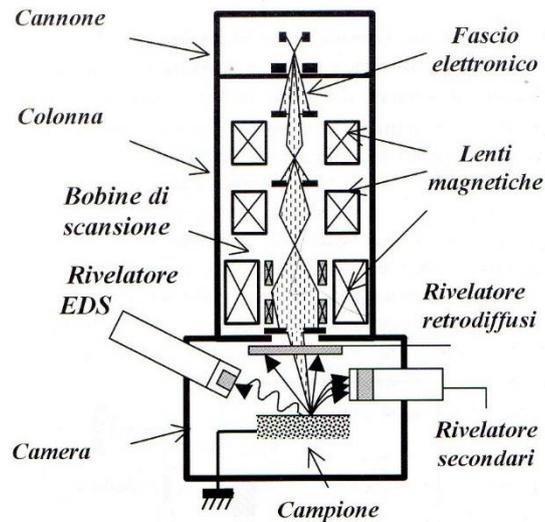
### 3.3 Microscopio elettronico a scansione

Le componenti fondamentali di un microscopio elettronico a scansione sono:

- sistema di vuoto
- sorgente e sistema di accelerazione per la produzione di elettroni liberi di alta energia
- insieme di lenti elettromagnetiche per la focalizzazione del fascio elettronico sulla superficie del campione
- sistema di bobine per imporre la scansione del fascio elettronico sulla superficie del campione
- rivelatore per i vari effetti prodotti dall'interazione fra l'elettrone e la materia
- sistema elettronico di trattamento e conversione del segnale rivelato in segnale televisivo

Per microscopio elettronico a scansione convenzionale SEM s'intende un microscopio dotato di una sorgente termoionica di elettroni con energia del fascio compresa generalmente fra 5 e 30 kV, energia che è costante lungo l'intero tragitto all'interno della colonna, dalla sorgente al campione.

In sistema deve essere in vuoto e il campione deve essere conduttivo e messo a terra, in modo tale che non avvenga alcun accumulo di carica elettrica sul campione.



**Figura 3.4** Rappresentazione delle componenti di un microscopio elettronico a scansione.

In figura 3.4, sono riportate l'immagine delle componenti principali (colonna, cannone, camera e rivelatori) di un microscopio convenzionale con la loro rappresentazione schematica a lato. La colonna è la componente strutturale del SEM che identifica l'insieme delle lenti magnetiche all'interno delle quali gli elettroni primari viaggiano e vengono deflessi. Gli elettroni partono dal cannone, dove sono prodotti alla sorgente elettronica, vengono accelerati da un anodo posto a potenziale positivo rispetto alla sorgente e giungono sulla superficie del campione posto nella camera. Nella camera sono situati generalmente i vari rivelatori che raccolgono i diversi segnali generati dall'interazione fra gli elettroni primari e la materia. Il vuoto deve essere tale per cui il libero cammino medio degli elettroni primari sia superiore alla distanza che gli elettroni debbono compiere dalla sorgente al campione, affinché la probabilità di urto fra gli elettroni del fascio e le molecole residue all'interno della colonna e della camera sia trascurabile: per una colonna di 50 cm un vuoto inferiore a  $10^{-1}$  Pa è sufficiente per realizzare la condizione sopra enunciata. La sorgente elettronica ha però, delle esigenze di vuoto più spinto per evitare fenomeni di bombardamento della regione di emissione da parte di eventuali ioni positivi molecolari residui nell'atmosfera del cannone. Una sorgente elettronica termoionica di tungsteno W richiede un vuoto di almeno  $\sim 10^{-2}$  Pa, cosicché questo è il valore minimo di vuoto che deve essere raggiunto in un SEM convenzionale con sorgente W, dove cannone, colonna e camera hanno il medesimo vuoto [5].

Quando una superficie è "investita" da elettroni ad elevata energia sono prodotti diversi tipi di segnali, alla base della microscopia elettronica a scansione sono principalmente due i segnali che interessano: gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi (backscatterati).

Gli elettroni secondari, o segnale SE (Secondary Electron), sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nm (nanometri) e scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza (del campione). Gli SE forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o elettrici. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rivelatore.

Gli elettroni retrodiffusi, o segnale BSE (Back-Scattered Electron), sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli BSE forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza (circa qualche  $\mu\text{m}$ ), alla topografia e alla struttura cristallina del campione [16].

La tecnica di analisi Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) utilizza i raggi X per ricavare informazioni sulla composizione chimica, poiché le energie dei fotoni emessi risultano caratteristici dell'elemento. Questa tecnica è basata sulla capacità del rivelatore allo stato solido Si(Li) di discriminare fra fotoni incidenti di diverse energie. L'intero sistema viene mantenuto in vuoto spinto mentre le sonde sono soggette costantemente alla temperatura dell'azoto liquido per ridurre il rumore elettronico di fondo.

### **3.4 Microscopio stereoscopico**

Il microscopio stereoscopico (fig. 3.5), noto anche come stereomicroscopio, è uno strumento progettato in modo differente dal microscopio ottico convenzionale, e per una differente finalità. Utilizza due percorsi ottici separati, diversamente allineati tra loro ed entrambi terminanti con due obiettivi e due oculari; questi due percorsi ottici provvedono agli occhi destro e sinistro delle immagini diversamente angolate. In questo modo viene prodotta una visione stereoscopica del campione in esame.



**Figura 3.5** *Microscopio stereoscopico.*

Il microscopio stereoscopico viene usato spesso per studiare le superfici di un campione solido o per eseguire attività come classazione granulometrica, dissezione, determinazione di macroinvertebrati, microchirurgia, orologeria, produzione o ispezione di piccole piastre per circuito stampato, grafologia per l'osservazione tridimensionale della scrittura e simili.

Diversamente dai microscopi composti, in un microscopio stereoscopico, il più delle volte, l'illuminazione si ottiene per riflessione piuttosto che per trasparenza, cioè la luce è riflessa dall'oggetto anziché ricorrere alla luce che lo attraversa. L'uso della luce riflessa dall'oggetto consente l'esame di campioni che sarebbero troppo spessi o altrimenti opachi per la microscopia tramite microscopi composti. Tuttavia, i microscopi stereo possono altrettanto bene impiegare l'illuminazione trasmessa, tipicamente con una lampada o uno specchio al disotto di un supporto trasparente posto al disotto dell'oggetto, tuttavia diversamente dal microscopio composto, nella maggioranza dei sistemi stereoscopici l'illuminazione per trasparenza non è focalizzata attraverso un condensatore.

Grande distanza di lavoro e profondità di campo sono qualità importanti per questo tipo di microscopio. Entrambe queste qualità sono correlate inversamente con il potere risolutivo: maggiore è il potere risolutivo (cioè, più piccola è la distanza alla quale due punti adiacenti si possono distinguere), minore è la profondità di campo e la distanza di lavoro. Un microscopio stereoscopico ha un ingrandimento ragguardevole fino a 100x.

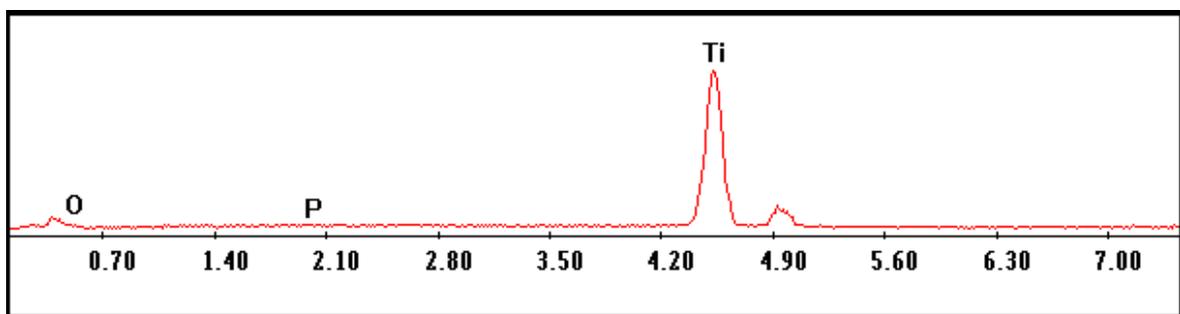


# CAPITOLO 4

## Materiali e metodi

Per il processo di anodizzazione sono stati utilizzati lamierini di titanio grado II di dimensioni 6x4x0,1cm precedentemente preparati.

La composizione del campione non anodizzato è riportata in figura 4.1 in cui si vede la netta predominanza dell'elemento titanio, come era ovvio aspettarsi.



**Figura 4.1** *Composizione campione non anodizzato ottenuta tramite analisi EDS al SEM.*

Ogni provino è stato accuratamente lucidato attraverso 4 tipi di carte abrasive (320, 500, 800, 1200/4000) al fine di ottenere una superficie la più liscia ed omogenea possibile per ottimizzare la deposizione del film di ossido.

Al termine dell'utilizzo di ogni carta abrasiva i campioni sono stati lavati con sapone, per togliere i possibili residui della carta utilizzata, e successivamente spruzzati con alcool etilico.

Infine ogni campione ha ricevuto i seguenti trattamenti di attivazione:

1. Sgrassaggio in ultrasuoni per 10 minuti
2. Lavaggio in acqua deionizzata
3. Attivazione con soluzione di 15%  $\text{HNO}_3$  e 5%  $\text{HF}$  a  $40^\circ$  per 10 minuti
4. Lavaggio in acqua deionizzata

Al termine di questi processi i lamierini (campioni) sono stati anodizzati utilizzando diversi set up sperimentali: in particolare sono stati utilizzate due diverse tipologie di elettrolita alcalino, diverse condizioni di corrente/voltaggio, diverse temperature di processo ed infine diversi tempi di trattamento.

Per anodizzare i campioni sono stati utilizzati due diversi tipi di soluzioni elettrolitiche leggermente sovrassature così preparate:

- Soluzione 1: 180g/L di sodio tripolifosfato disciolto in acqua distillata con pH~8
- Soluzione 2: 180g/L di sale stellare disciolto in acqua distillata con pH~8 [11]

Il sodio tripolifosfato, o trifosfato pentasodico (STPP), fa parte dal gruppo dei composti noti come polifosfati derivanti dalle condensazione di molecole di acido ortofosforico,  $H_3PO_4$ .

Si presenta generalmente in polvere o in granuli bianchi/incolore e vanta le seguenti proprietà:

Formula chimica:  $Na_5P_3O_{10}$

Peso molecolare: 367,86 g/mol

Solubilità: 14gr/100gr  $H_2O$  a 25°C; 32gr/100gr  $H_2O$  a 100°C

Il sale stellare è anche detto sodio ammonio fosfato ed ha le seguenti proprietà:

Formula chimica:  $H_5NNaO_4P$

Peso molecolare: 209.07 g/mol

Solubilità: 16,7gr/100 gr  $H_2O$  a 25°C

Il processo di anodizzazione del titanio è stato effettuato nei laboratori del DII sezione materiali dell'Università di Padova.

La soluzione elettrolitica, posta all'interno di un becker di plastica (fig. 4.2), è stata portata alla corretta temperatura di processo mediante un bagno termostato e, successivamente, è stato collegato un provino di titanio da anodizzare al generatore, mentre un secondo provino dello stesso materiale è stato collegato come contro-elettrodo. Il generatore utilizzato lavora in controllo di corrente, perciò, fissata la corrente di processo, è stata eseguita una rampa in salita di potenziale, graduale e costante per tutta la durata del test.



**Figura 4.2** *Apparato per il processo di anodizzazione del laboratorio.*

I campioni ottenuti sono stati poi caratterizzati mediante analisi al SEM (fig. 4.3), per valutare lo spessore e l'uniformità dello strato di ossido formatosi in superficie, e mediante test di resistenza a corrosione utilizzando un potenziostato.



**Figura 4.3** *Microscopio elettronico a scansione (SEM) del laboratorio.*



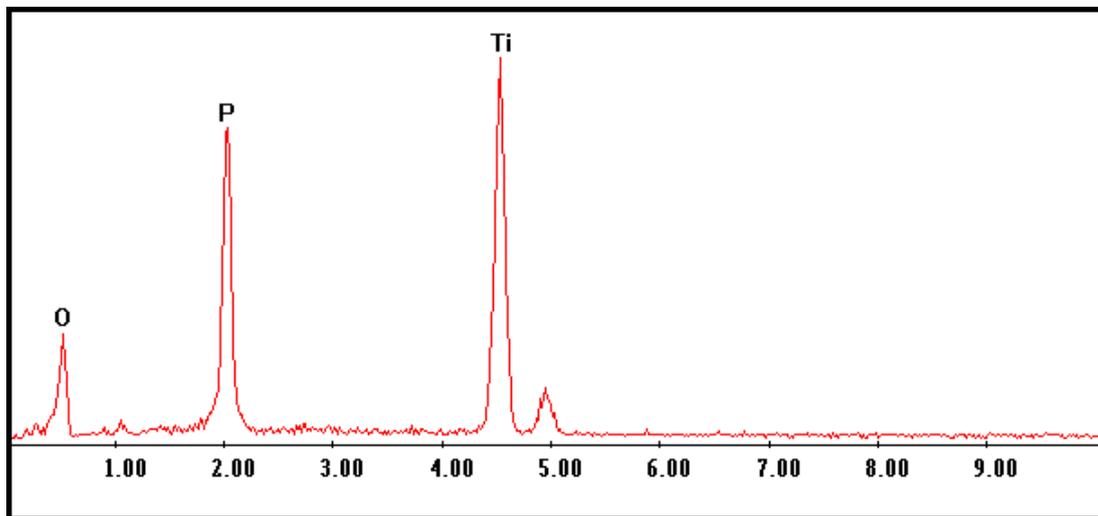
# CAPITOLO 5

## Risultati sperimentali del processo di anodizzazione dura

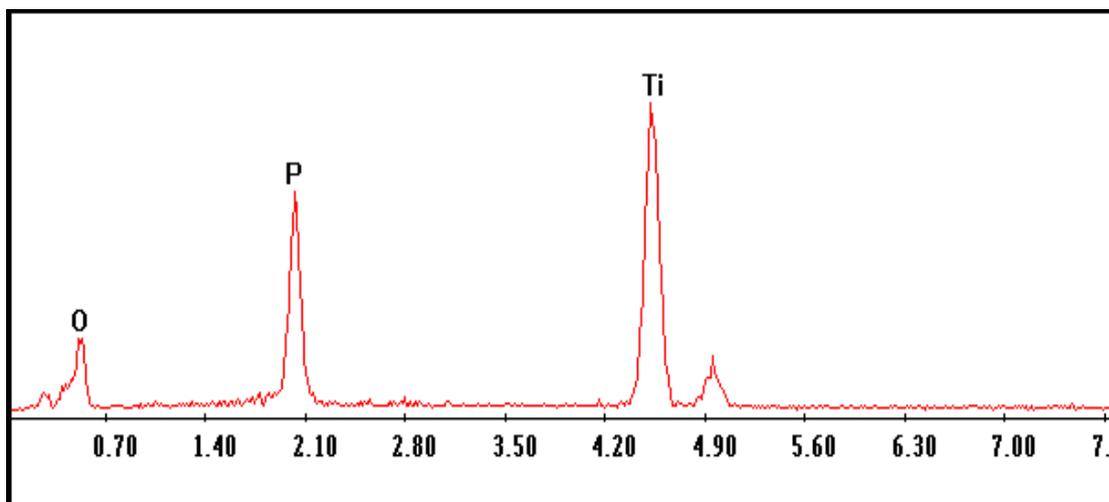
Presso i laboratori del DII di Padova sono stati eseguiti dei test con le due soluzioni elettrolitiche precedentemente descritte al fine di valutare i corretti parametri per ottenere lo spessore maggiore dello strato di ossido protettivo sui campioni di titanio grado II. Sui provini A, B, C, D, E ed F sono stati eseguiti test al fine di valutare il giusto tempo di deposizione, mentre sui provini 1, 2 e 3 al fine di valutare la temperatura più adatta.

Quanto trovato è stato poi sperimentato nell'azienda ALTI COLOR s.r.l. di Piazzola sul Brenta per confermare l'esito degli esperimenti di laboratorio su scala industriale.

Prima di passare ad analizzare le superfici risultanti dal processo è bene analizzare la composizione dello strato depositato rispettivamente usando il sodio tripolifosfato ed il sale stellare .



**Figura 5.1** *Composizione campione anodizzato con sodio tripolifosfato ottenuta con analisi EDS.*



**Figura 5.2** *Composizione campione anodizzato con sale stellare ottenuta con analisi EDS.*

Come si può notare, la composizione dello strato ottenuto dai 2 diversi elettroliti è molto simile (fig. 5.1 e fig. 5.2) ed è formato da 3 elementi principali: Ti, O e P.

Il titanio e l'ossigeno provengono dallo strato di ossido di titanio  $TiO_2$ , mentre il fosforo proviene dalla soluzione elettrolitica.

Qui sotto sono riportate le analisi quantitative ad ulteriore conferma della somiglianza di composizione delle due diverse superfici anodizzate.

Elemento	Wt %	At %
O	47,49	69,33
P	18,99	14,32
Ti	33,52	16,35
Totale	100,00	100,00

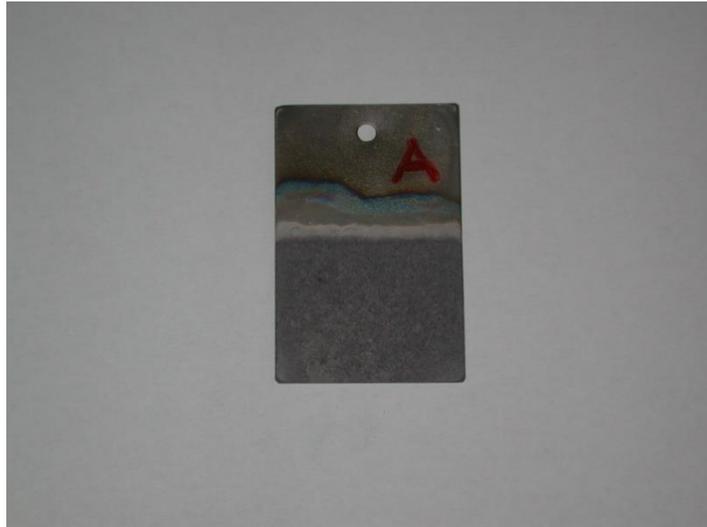
**Tabella 5.1** *Analisi quantitativa della composizione dello strato anodizzato con sodio tripolifosfato.*

Elemento	Wt %	At %
O	47,76	70,09
P	16,05	12,17
Ti	36,2	17,74
Totale	100,00	100,00

**Tabella 5.2** *Analisi quantitativa della composizione dello strato anodizzato con sale stellare.*

## 5.1 Test sul tempo di anodizzazione

Nelle figure 5.3-5.8 sono riportati i campioni osservati allo stereomicroscopio al termine di ciascun processo di anodizzazione della durata di 30, 45 e 60min, sui quali possono compiersi delle valutazioni preliminari.



**Figura 5.3** Campione A anodizzato con  $t = 30\text{min}$  e con soluzione elettrolitica 1.



**Figura 5.4** Campione B anodizzato con  $t = 30\text{min}$  e con soluzione elettrolitica 2.



**Figura 5.5** *Campione A anodizzato con  $t = 45\text{min}$  e con soluzione elettrolitica 1.*



**Figura 5.6** *Campione B anodizzato con  $t = 45\text{min}$  e con soluzione elettrolitica 2.*



**Figura 5.7** Campione A anodizzato con  $t = 60\text{min}$  e con soluzione elettrolitica 1.



**Figura 5.8** Campione B anodizzato con  $t = 60\text{min}$  e con soluzione elettrolitica 2.

Come si vede dalle immagini dei provini, la differenza nell'utilizzo degli elettroliti può essere notata ad occhio nudo in base a ciò che succede all'interfaccia tra lo strato di materiale immerso e quello al di fuori della soluzione: nel caso dei provini A, C ed E è stato utilizzato il sodio tripolifosfato ed al termine di ogni processo si è potuto notare un deposito di tale sale (fig. 5.9), il cui spessore cresce all'aumentare del tempo di anodizzazione, proprio in corrispondenza di tale interfaccia ove la soluzione risulta più agitata.



**Figura 5.9** Deposito di sale tipico dell'anodizzazione in soluzione 1.

Di contro nei provini B, D ed F, per i quali si è utilizzato il sale stellare, si nota una netta linea di demarcazione tra 2 superfici (fig. 5.10), una di colore molto chiaro e l'altra molto scuro. Particolarmente evidente è la situazione presentata dal provino F, col tempo di anodizzazione maggiore dei tre, in cui la differenza di estensione delle due superfici è molto meno marcata; ciò è dato dal fatto che la soluzione comincia ad evaporare molto più vistosamente oltre un certo tempo di processo causando un abbassamento della linea di interfaccia ed una diminuzione della superficie disponibile all'anodizzazione.



**Figura 5.10** Strato scuro tipico dell'anodizzazione in soluzione 2.

Inoltre il rivestimento nei provini anodizzati a 30 minuti risulta incompleto, segno del fatto che il tempo di processo non è sufficiente a formare uno strato uniforme su tutta la superficie; una valutazione opposta può essere fatta per i provini anodizzati a 60 minuti in cui lo strato risulta completamente formato.

Per tutti i campioni sono state fissate alcune variabili di processo quali densità di corrente, agitazione e T, come da riferimento bibliografico, mentre per lo svolgimento del processo è stato deciso di far salire gradualmente il potenziale per ottimizzare la deposizione; sono quindi stati studiati parametri quali il tipo di elettrolita ed il tempo.

Tutto ciò è stato riassunto nella tabella 5.3.

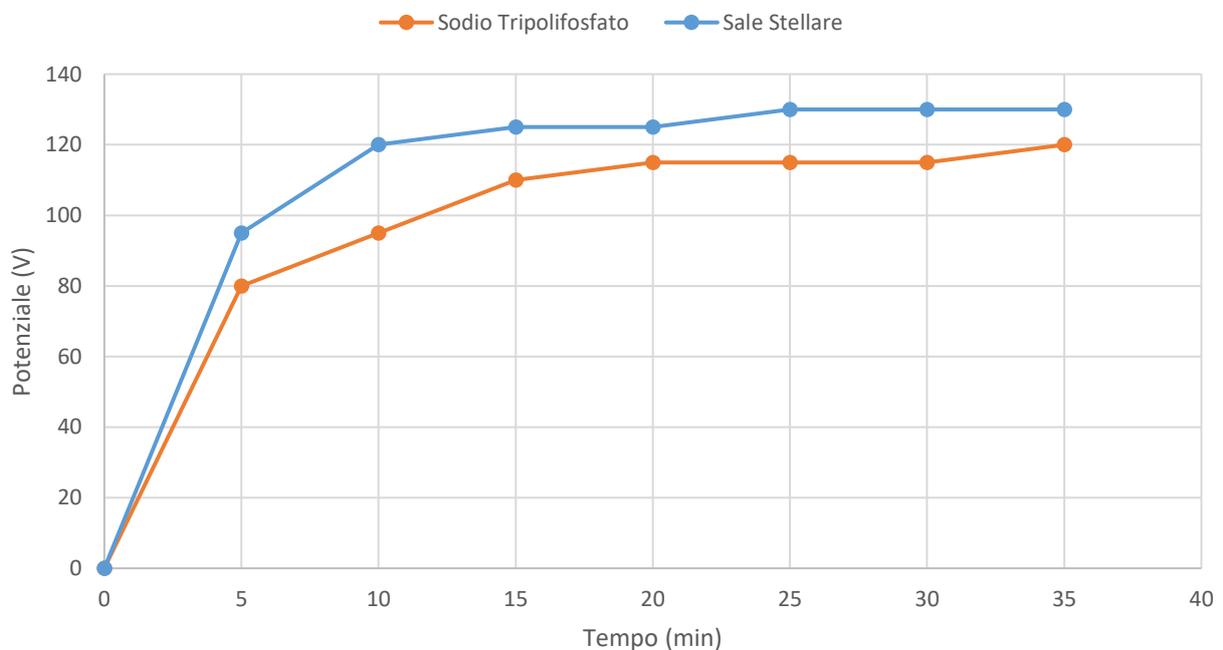
Campione	Sale	T(°C)	t(min)	I(A/cm <sup>2</sup> )	Agitazione
Provino A	Sodio Tripolifosfato	10	30	0,0215	SI
Provino B	Sale Stellare	10	30	0,0215	SI
Provino C	Sodio Tripolifosfato	10	45	0,0215	SI
Provino D	Sale Stellare	10	45	0,0215	SI
Provino E	Sodio Tripolifosfato	10	60	0,0215	SI
Provino F	Sale Stellare	10	60	0,0215	SI

**Tabella 5.3** Parametri di anodizzazione.

Un discorso a sé deve essere fatto per quanto riguarda il potenziale: innanzitutto è stato riscontrato che  $\Delta V$  raggiunge valori massimi di anodizzazione molto maggiori rispetto al titanio “grado V” [13] : il valore di potenziale per ottenere l’anodizzazione grigia di questa lega alfa+beta si attesta attorno i 36V e la densità di corrente presenta un valore di circa 0,0625 A/cm<sup>2</sup> per una superficie immersa di 8,16 cm<sup>2</sup>, mentre per il grado II il potenziale supera abbondantemente i 100V dopo pochi minuti con densità di corrente di 0,0215 A/cm<sup>2</sup> per un’area immersa di 24 cm<sup>2</sup>.

In secondo luogo anche i valori massimi raggiunti nelle due diverse soluzioni, in tempi uguali, portano ad un differente valore.

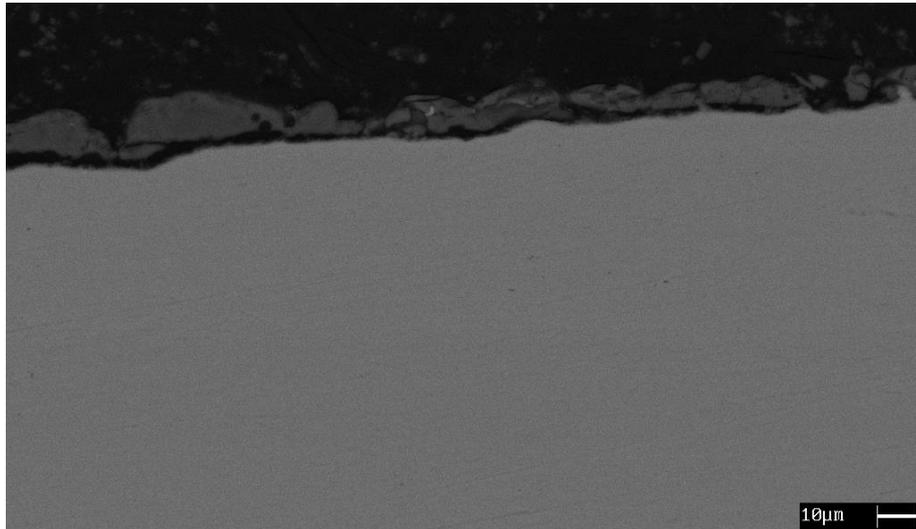
La rampa di salita graduale del potenziale vale solo fino ad un certo punto (fig. 5.11), poiché poi il potenziale comincia ad oscillare frequentemente: infatti, nel caso della soluzione elettrolitica 1, esso cresce gradualmente fino a 80V circa, dopo di che si individuano dei valori approssimativi attorno ai quali avviene l'oscillazione come 80, 90, 110, 115 e 120V fino ad arrivare nella prova di un'ora ad un massimo di circa 127V; nel caso della soluzione elettrolitica 2 la rampa è graduale fino a 95V circa e si individuano come valori di oscillazione 95, 120, 125 e 130V fino ad arrivare quasi a 140V al termine della prova ad un'ora.



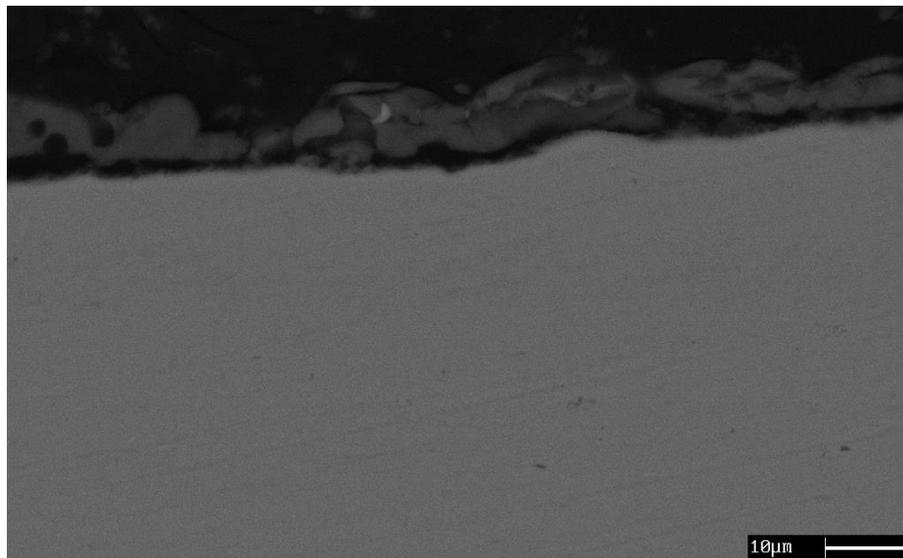
**Figura 5.11** Andamento potenziali di anodizzazione.

### 5.1.1 Prova in soluzione 1 per 30min

Le figure 5.12-5.13 riportano lo spessore dello strato di ossido ottenuto a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , con l'agitazione della soluzione e con una corrente  $i = 0,516 \text{ A}$ .



**Figura 5.12** *Micrografia SEM dello spessore del campione A.*

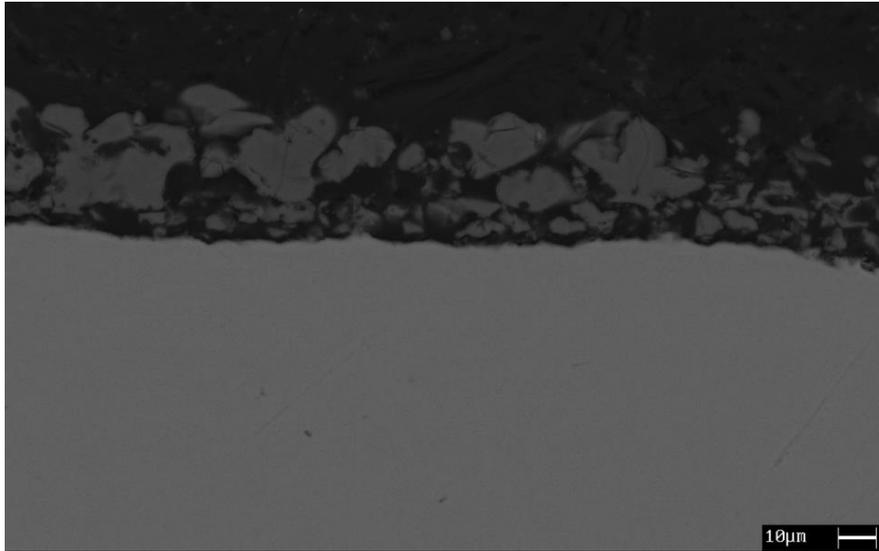


**Figura 5.13** *Micrografia SEM dello spessore del campione A.*

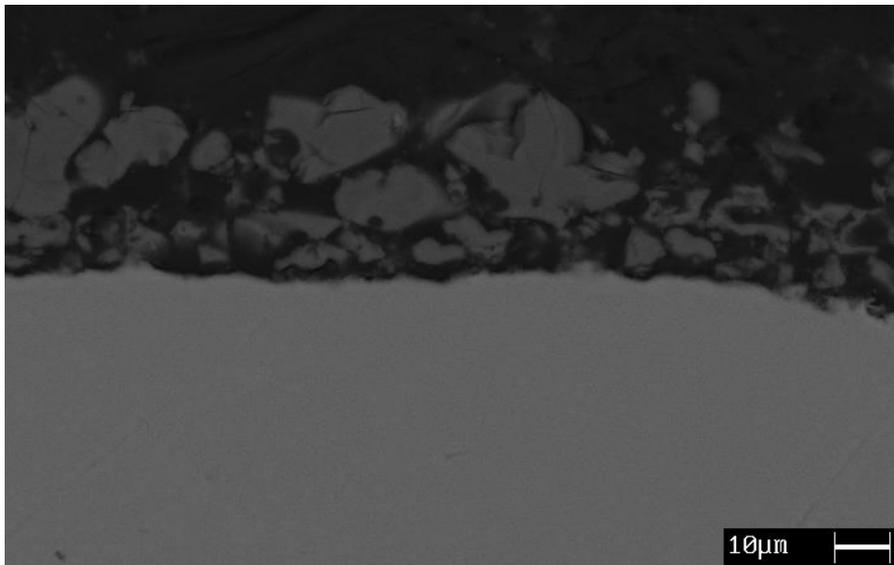
Il rivestimento è abbastanza compatto, sebbene sia anche molto irregolare e poco adeso alla superficie; presenta dei picchi di spessore pari a  $13 \mu\text{m}$  ed uno spessore medio di circa  $10 \mu\text{m}$ .

### 5.1.2 Prova in soluzione 1 per 45min

Le figure 5.14-5.15 riportano lo spessore dello strato di ossido ottenuto a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , con l'agitazione della soluzione e con una corrente  $i = 0,516 \text{ A}$ .



**Figura 5.14** *Micrografia SEM dello spessore del campione C.*



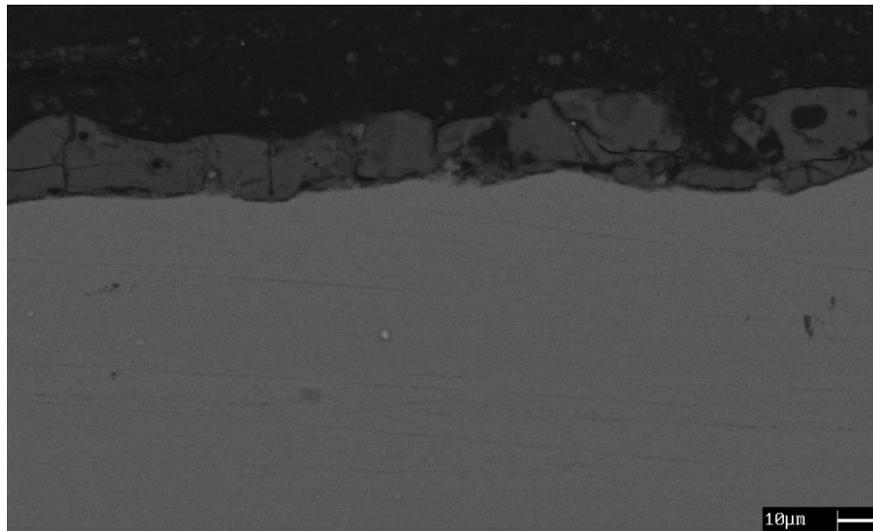
**Figura 5.15** *Micrografia SEM dello spessore del campione C.*

Lo strato depositato è molto irregolare, ma allo stesso tempo anche molto poroso e c'è la stessa mancanza di adesione come il caso precedente.

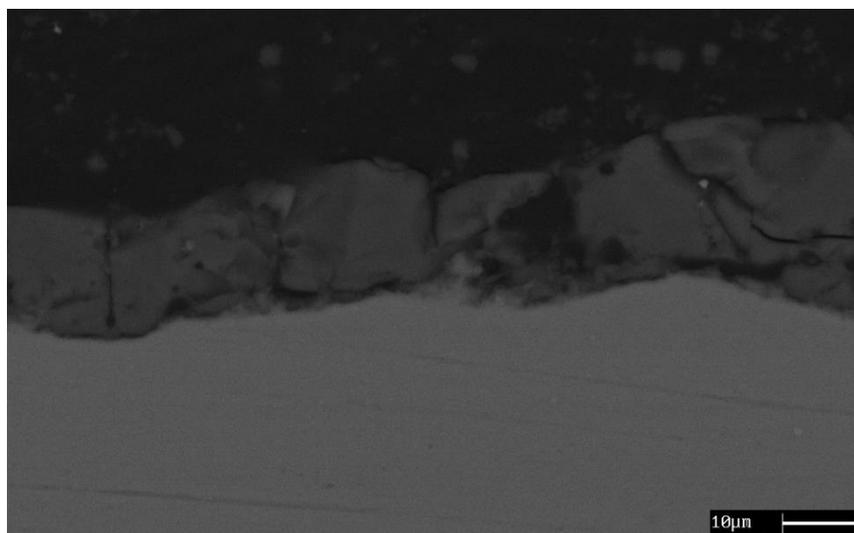
Lo spessore misura un massimo di  $30 \mu\text{m}$  circa ed uno spessore medio di  $17 \mu\text{m}$ .

### 5.1.3 Prova in soluzione 1 per 60min

Le figure 5.16-5.17 riportano lo spessore dello strato di ossido ottenuto a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , con l'agitazione della soluzione e con una corrente  $i = 0,516 \text{ A}$



**Figura 5.16** Micrografia SEM dello spessore del campione E.

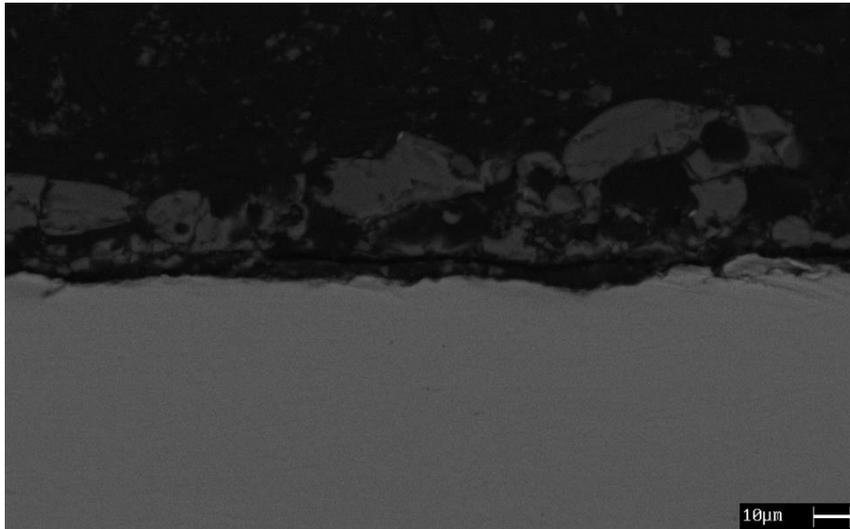


**Figura 5.17** Micrografia SEM dello spessore del campione E.

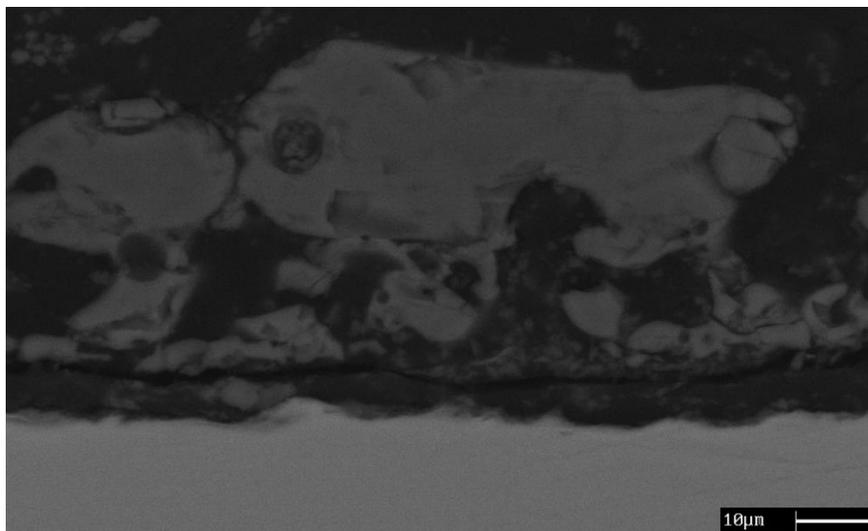
Lo strato depositato è estremamente regolare e presenta un notevole grado di compattezza nella maggior parte della superficie; lo spessore massimo è di circa  $26 \mu\text{m}$  e lo spessore medio è di circa  $20 \mu\text{m}$ . In questo caso l'adesione del rivestimento è migliore rispetto ai due precedenti.

#### 5.1.4 Prova in soluzione 2 per 30min

Le figure 5.18-5.19 riportano lo spessore dello strato di ossido ottenuto a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , con l'agitazione della soluzione e con una corrente  $i = 0,516\text{ A}$



**Figura 5.18** *Micrografia SEM dello spessore del campione B.*

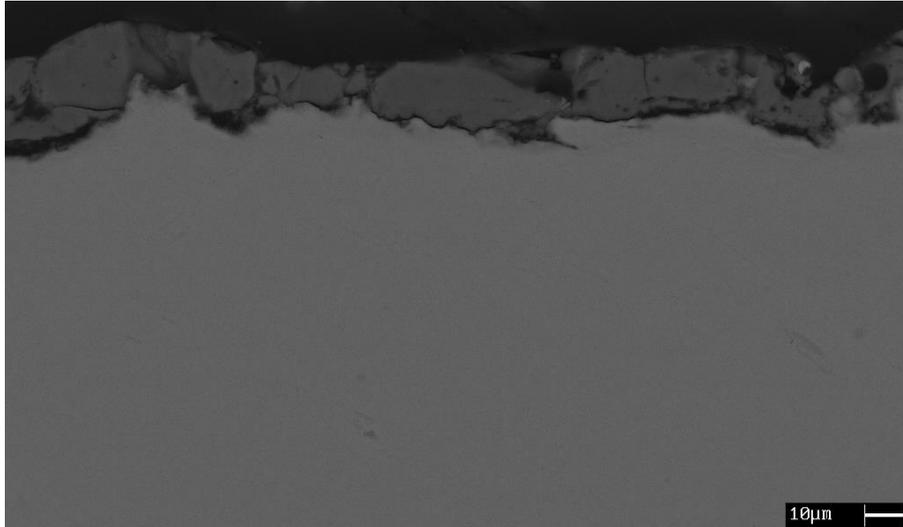


**Figura 5.19** *Micrografia SEM dello spessore del campione B.*

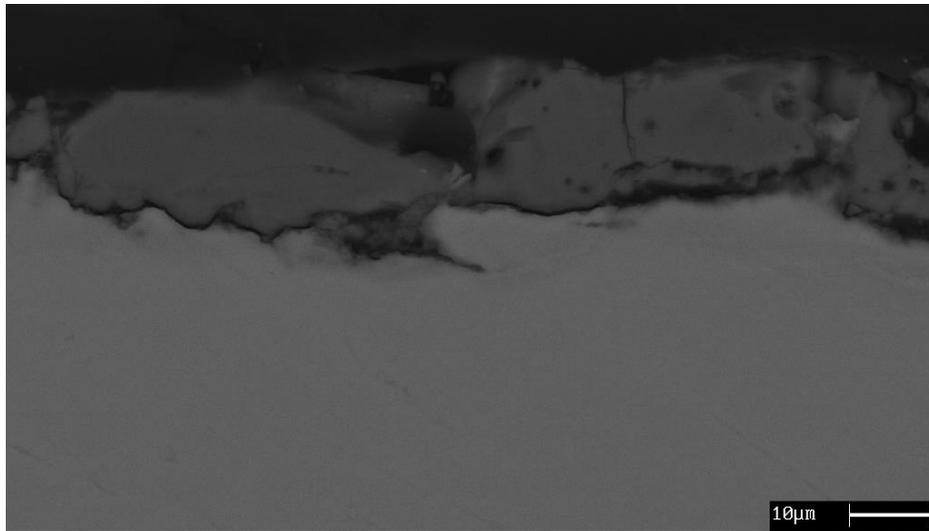
Lo strato depositato in alcuni punti è quasi inesistente, mentre in altri arriva a misurare tra i 25 ed i 38  $\mu\text{m}$ ; manca di compattezza e di uniformità su tutta la superficie. Inoltre manca totalmente di adesione alla superficie.

### 5.1.5 Prova in soluzione 2 per 45min

Le figure 5.20-5.21 riportano lo spessore dello strato di ossido ottenuto a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , con l'agitazione della soluzione e con una corrente  $i = 0,516 \text{ A}$



**Figura 5.20** *Micrografia SEM dello spessore del campione D.*

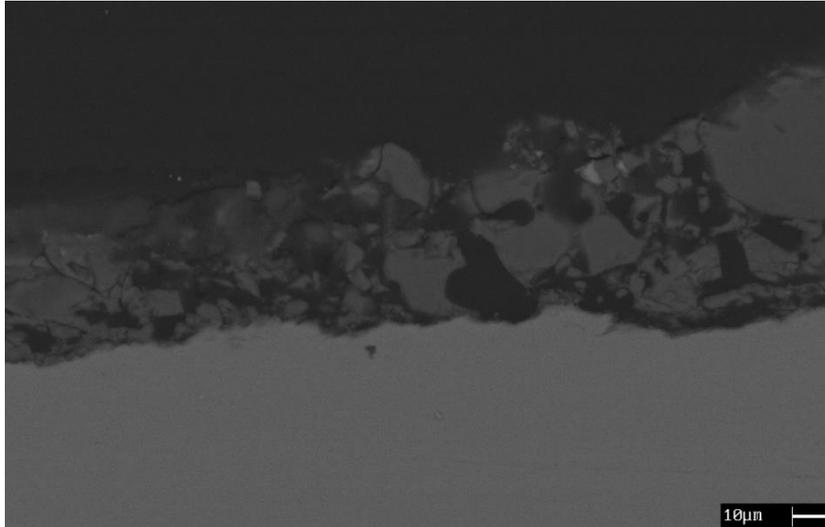


**Figura 5.21** *Micrografia SEM dello spessore del campione D.*

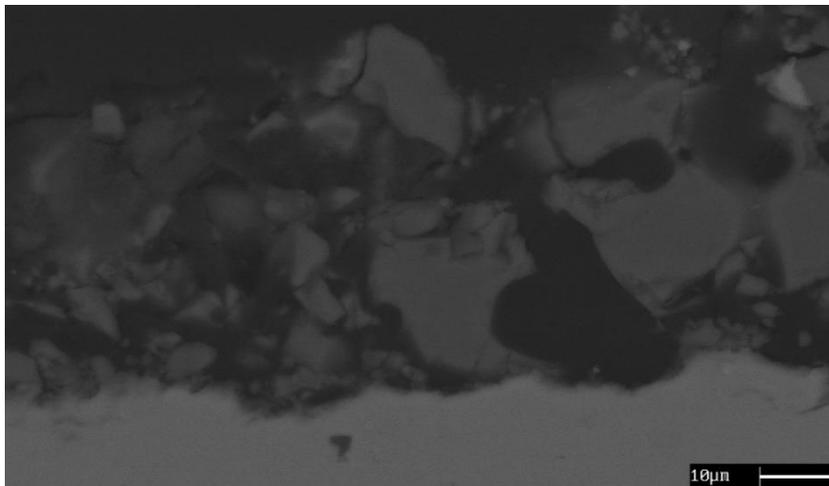
C'è un'evidente compattezza dello strato depositato che è allo stesso tempo uniforme sulla gran parte della superficie e misura circa  $17 \mu\text{m}$  di spessore. Nella micrografia si vede inoltre che lo strato vergine di titanio risulta danneggiato ("corroso") dal processo.

### 5.1.6 Prova in soluzione 2 per 60min

Le figure 5.22-5.23 riportano lo spessore dello strato di ossido ottenuto a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , con l'agitazione della soluzione e con una corrente  $i = 0,516 \text{ A}$



**Figura 5.22** *Micrografia SEM dello spessore del campione F.*



**Figura 5.23** *Micrografia SEM dello spessore del campione F.*

In alcuni punti lo strato presenta uno spessore di circa  $40 \mu\text{m}$ , anche se lo spessore medio è di circa  $35 \mu\text{m}$ ; sembra presentarsi uniforme ed è più adeso rispetto al provino anodizzato a 30 min, ma sono visibili parecchie porosità diffuse.

### **5.1.7 Discussione risultati sperimentali**

Se confrontiamo gli spessori raggiunti nei campioni anodizzati in tempi diversi, ma nella stessa soluzione elettrolitica, possiamo senz'altro affermare che la porosità, nel caso del processo col sodio tripolifosfato, presenta un picco intorno ai 45min. L'uniformità dello spessore è molto buona nel provino A, mentre risulta insufficiente lo spessore medio dello strato; all'opposto nel caso del provino E lo strato è sia molto compatto sia il più spesso dei tre, poiché si misurano almeno 20  $\mu\text{m}$  circa in tutta la superficie.

Nel caso dei campioni anodizzati con il sale stellare, il provino B presenta uno spessore molto elevato, ma lo strato non sembra essere completamente connesso(aderente) alla superficie vergine. Salendo col tempo l'uniformità e la compattezza aumentano, sebbene al tempo massimo di prova sperimentato lo strato risulti molto spesso e poroso.

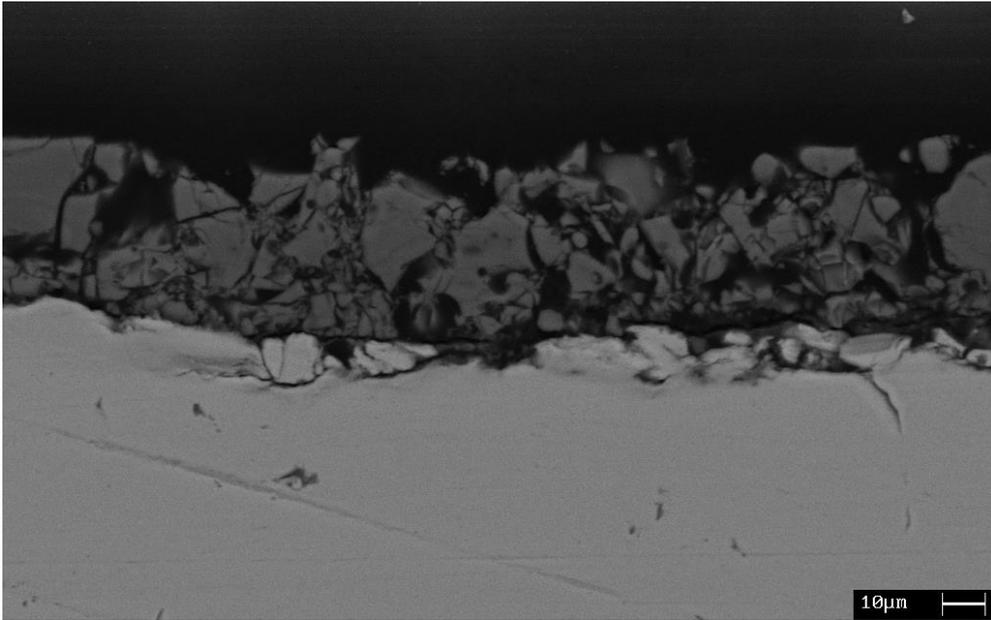
Se confrontiamo i provini anodizzati in tempi uguali, ma in soluzioni elettrolitiche differenti possiamo affermare con certezza che il provino E risulta essere migliore come caratteristiche visive e di spessore rispetto al provino F: incontra contemporaneamente le caratteristiche di elevata uniformità e bassa porosità, inoltre raggiunge il valore minimo di spessore descritto dalla norma SAE AMS 2488D per avere l'anodizzazione di tipo II, o anodizzazione grigia, del titanio. Un altro valore aggiunto è che il sodio tripolifosfato è vantaggioso in termini di costo e di reperibilità.

Perciò, individuato il test E come migliore, sono state effettuate ulteriori prove per studiare l'influenza della temperatura su provini anodizzati a 60min e nella soluzione elettrolitica 1.

## **5.2 Test sulla temperatura di anodizzazione**

Attraverso l'analisi al SEM dello strato prodotto su tre campioni anodizzati con l'elettrolita a base di sodio tripolifosfato ed a T diverse è stata decisa la temperatura migliore di anodizzazione:

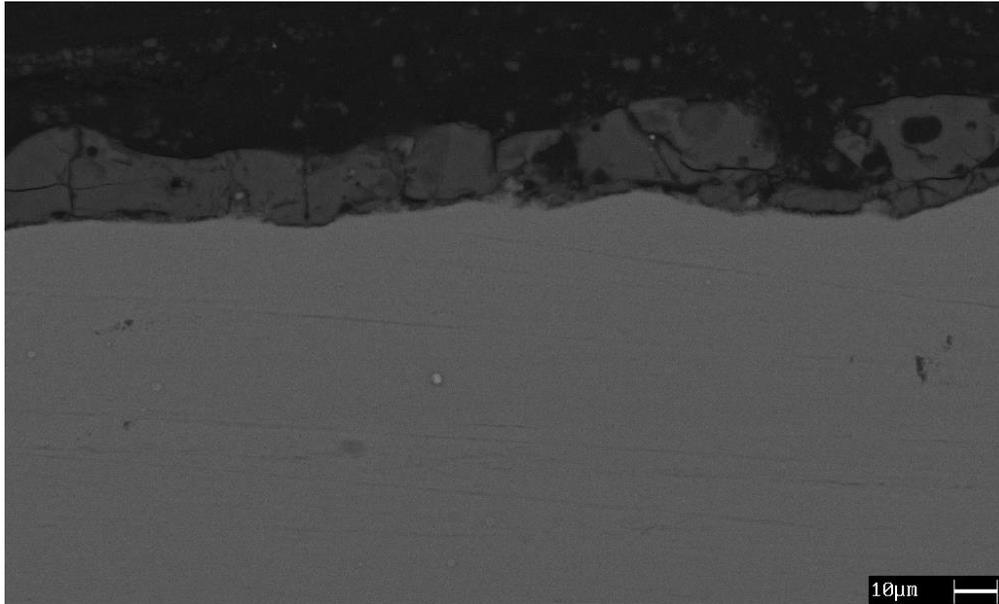
- Campione 1  $\longrightarrow$  20°C
- Campione 2  $\longrightarrow$  15°C
- Campione 3  $\longrightarrow$  10°C



**Figura 5.24** *Micrografia SEM dello spessore del campione 1.*



**Figura 5.25** *Micrografia SEM dello spessore del campione 2.*



**Figura 5.26** *Micrografia SEM dello spessore del campione 3.*

### **5.2.1 Discussione risultati sperimentali**

Dalle micrografie si può vedere come al diminuire della T diminuisca la porosità e come allo stesso tempo diminuisca lo spessore, che però in alcune parti (fig. 5.26) raggiunge anche elevati gradi di compattezza.

Alla T di 10 °C vengono raggiunti spessori superiori ai 20 μm, come già esplicito nella trattazione riguardante il tempo di anodizzazione, e lo strato risulta molto aderente e compatto; alla T di 15 °C, sebbene lo spessore dello strato di ossido risulta essere superiore a quello del provino 1 e pari a circa 27 μm, si mostra meno compatto con porosità diffusa in più punti.

Il caso più negativo è quello mostrato alla T di 20 °C ove lo spessore di circa 36-40 μm supera quello degli altri 2 provini, ma la porosità è totale e si nota un danneggiamento superficiale del substrato.

Alla T di 25°C o superiori il rivestimento non riesce a formarsi sulla superficie.

### 5.3 Test corrosione

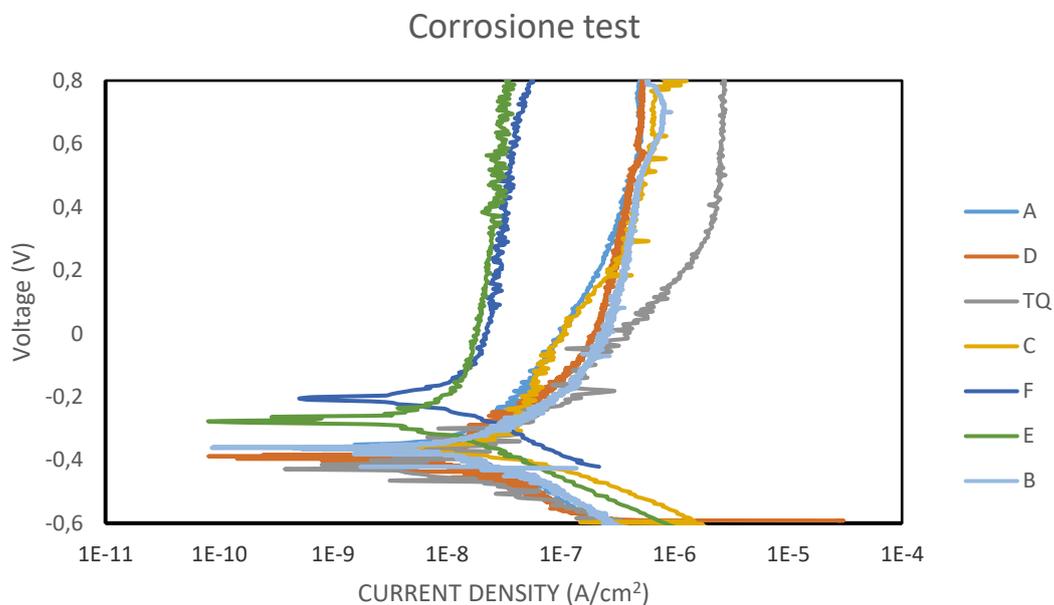
Le prove di corrosione sono state effettuate su tutti i campioni anodizzati con le diverse soluzioni con una temperatura di 10°C e con tempi di 30, 45 e 60 minuti, immersi nella seguente soluzione:

- |  | g/L  |
|--|------|
| • Cloruro di sodio (NaCl)                | 9    |
| • Cloruro di calcio (CaCl <sub>2</sub> ) | 0,24 |
| • Cloruro di potassio (KCl)              | 0,43 |

Questa soluzione è chiamata *Ringer solution* ed è utilizzata tipicamente per le prove di corrosione del titanio anodizzato.

Da ciascuna prova è stata ricavata con il potenziostato una curva che esprime la risposta dello strato depositato alla corrosione come mostra la figura 5.27: è stato possibile valutare quali provini, tra quelli anodizzati a T = 10°C, ma in tempi diversi, fossero i migliori

Si evince che i provini E ed F sono quelli con la migliore resistenza a corrosione tra tutti quelli anodizzati, rispettivamente nella soluzione 1 e nella soluzione 2.



**Figura 5.27** Curve di polarizzazione dei provini anodizzati e del non trattato (TQ).

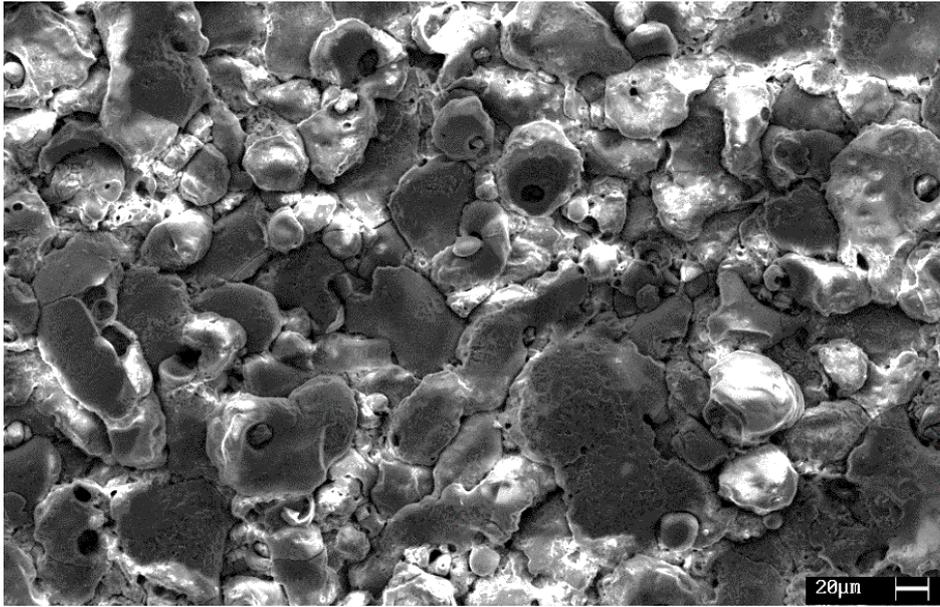
Ciò è dovuto al fatto che il potenziale di corrosione (tab. 5.4) di questi campioni è maggiore rispetto a quello dei corrispettivi, ma anodizzati a tempi minori: lo strato di ossido formato a 60min aumenta la nobiltà del materiale ed interferisce con la corrosione poiché sono necessari potenziali maggiori perché essa avvenga. La bassa compattezza dello strato e l'elevata porosità riducono drasticamente l'efficacia del processo di anodizzazione per i provini testati a tempo minore, tanto da poter sovrapporre le loro curve di polarizzazione a quella del titanio non trattato (TQ).

	$I_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$V_{\text{corr}}(\text{V})$
Campione non anodizzato	$9,0 \times 10^{-9}$	-0,43
Campione A	$7,3 \times 10^{-9}$	-0,36
Campione B	$7,4 \times 10^{-9}$	-0,36
Campione C	$6,5 \times 10^{-9}$	-0,36
Campione D	$7,0 \times 10^{-9}$	-0,38
Campione E	$3,0 \times 10^{-9}$	-0,28
Campione F	$4,3 \times 10^{-9}$	-0,21

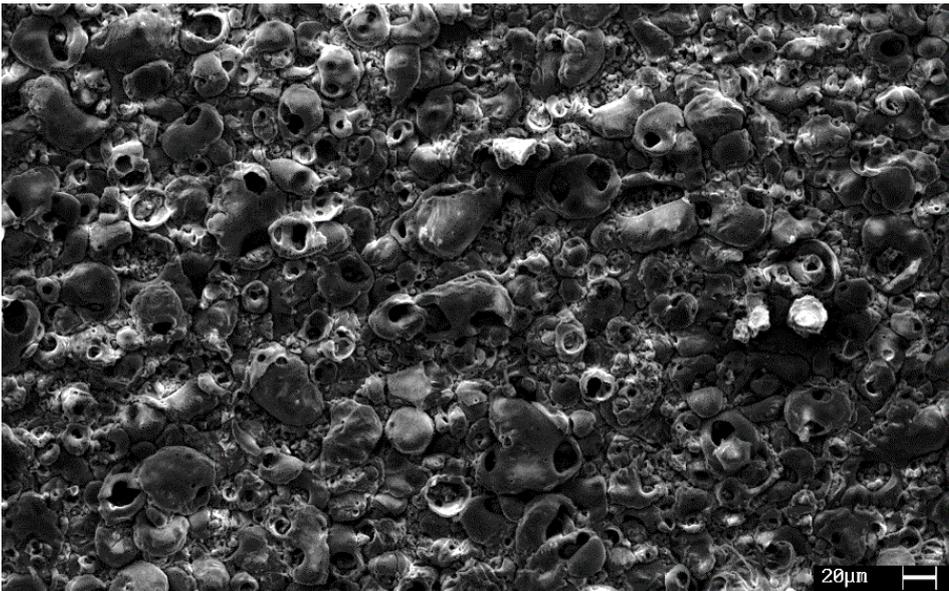
**Tabella 5.4** Densità di corrente e potenziali di corrosione.

Si nota inoltre che il provino E ha la più bassa densità di corrosione tra tutti e pari a  $3,0 \times 10^{-9}$ , perciò si corroderà più lentamente rispetto a tutti gli altri provini, se posto in un ambiente corrosivo, in virtù di una più favorevole  $I_{\text{corr}}$ . Infatti la velocità di corrosione e la densità di corrente di corrosione sono direttamente correlati per la Legge di Faraday. Infine sono state analizzate le superfici dei due campioni migliori, prima del processo di corrosione. La superficie ottenuta in un tempo pari a 60min nella soluzione 1 (fig. 5.28) risulta molto compatta, perchè composta di lamelle di ossido di titanio; le porosità sono di qualche  $\mu\text{m}$ , sebbene solamente localizzate in pochi punti. La superficie ottenuta invece nella soluzione 2 (fig. 5.29) presenta pori di dimensione di qualche  $\mu\text{m}$ , che, a differenza del caso precedente, sono estesi a tutta la superficie.

Il campione E si conferma migliore si conferma quindi il migliore anche in questo caso.



**Figura 5.28** *Micrografia SEM della superficie del campione E non corrosivo.*



**Figura 5.29** *Micrografia SEM della superficie del campione F non corrosivo.*

# CAPITOLO 6

## Prove in azienda

Sono stati eseguiti 3 test di anodizzazione del titanio grado II presso l'azienda usando l'impianto-prova e in condizioni di processo differenti, utilizzando come elettrolita una soluzione più o meno concentrata di sodio tripolifosfato ( $\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$ ) disciolto in acqua che dai test preliminari in laboratorio è risultato come l'elettrolita più promettente e più reperibile per questo tipo di processo.

### 1^ prova

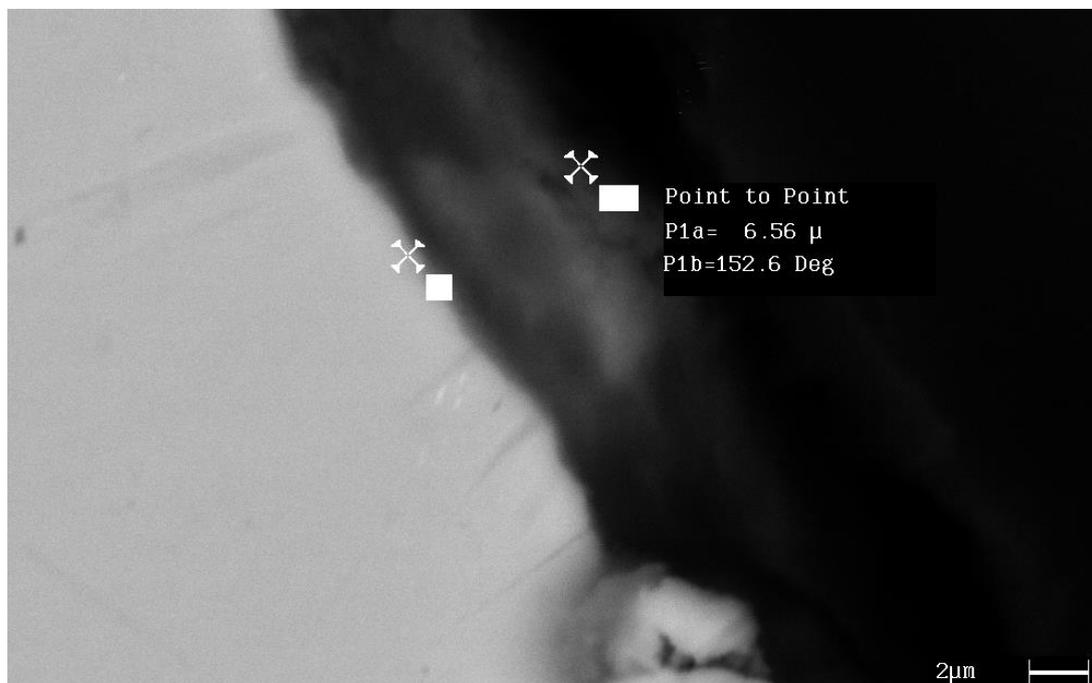
T(°C)	t <sub>tot</sub> (min)	Agitazione	Elettrolita
10-20	50	continua	180g/L di $\text{Na}_5\text{O}_{10}\text{P}_3$

**Tabella 6.1** Parametri di processo della prima prova.

La prova è stata condotta salendo gradualmente col potenziale tramite 2 rampe:

- da 0 V a 90 V nei primi 5 min
- da 90 V fino ad un massimo di 100 V nel tempo rimasto

L'intensità di corrente deve comunque essere mantenuta costante attorno al valore di 2 A, intensità capace di produrre scariche segno del processo di anodizzazione. Di seguito è riportata immagine al microscopio elettronico del rivestimento ottenuto.



**Figura 6.1** Immagine SEM del campione in titanio grado II ottenuto dopo la prima prova.

Come risultato dopo sabbiatura è stato ottenuto uno strato di ossido pari a 6,50 μm circa.

## 2^ prova

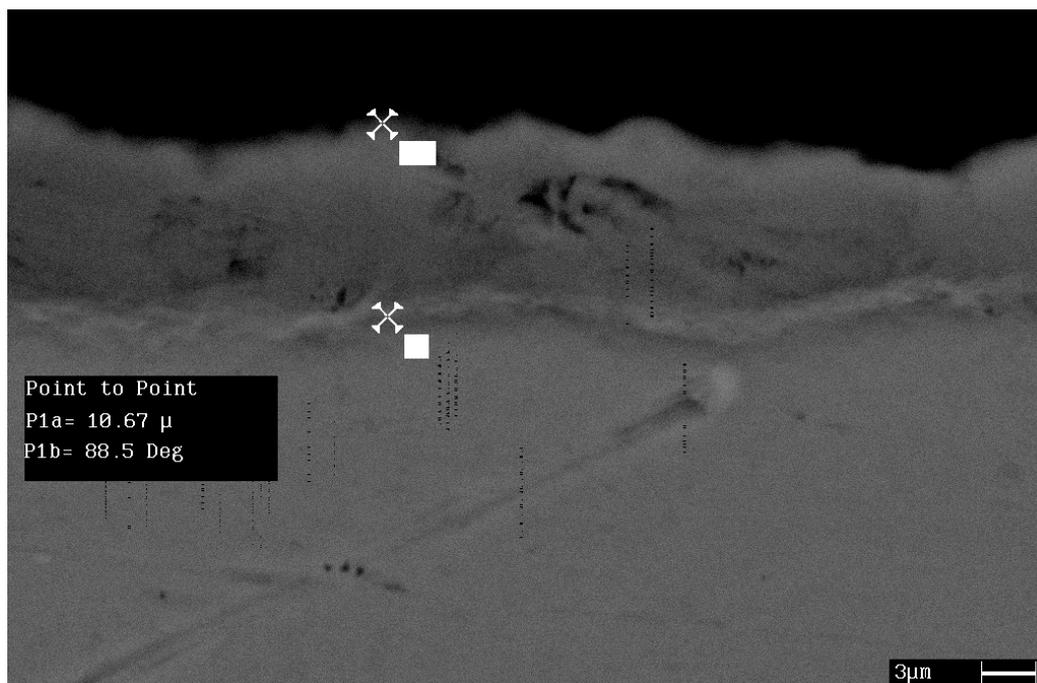
T(°C)	t <sub>tot</sub> (min)	Agitazione	Elettrolita
10-20	80	SI	180g/L di Na <sub>5</sub> O <sub>10</sub> P <sub>3</sub>

**Tabella 6.2** Parametri di processo della seconda prova.

La prova è stata condotta salendo gradualmente col potenziale tramite 2 rampe:

- da 0 V a 90 V nei primi 5 min
- da 90 V fino ad un massimo di 100 V nel tempo rimasto

L'intensità di corrente deve comunque essere mantenuta costante attorno al valore di 2 A, intensità capace di produrre scariche segno del processo di anodizzazione. Di seguito è riportata immagine al microscopio elettronico del rivestimento ottenuto.



**Figura 6.2** Immagine SEM del campione in titanio grado II ottenuto dopo la seconda prova.

A differenza della prima prova, questa è stata condotta per un tempo maggiore e quindi lo strato di ossido, ottenuto dopo sabbatura, è risultato essere più spesso e pari a 10,50 μm circa.

### 3<sup>a</sup> prova

T(°C)	t <sub>tot</sub> (min)	Agitazione	Elettrolita
10-20	80	SI	108g/L di Na <sub>5</sub> O <sub>10</sub> P <sub>3</sub>

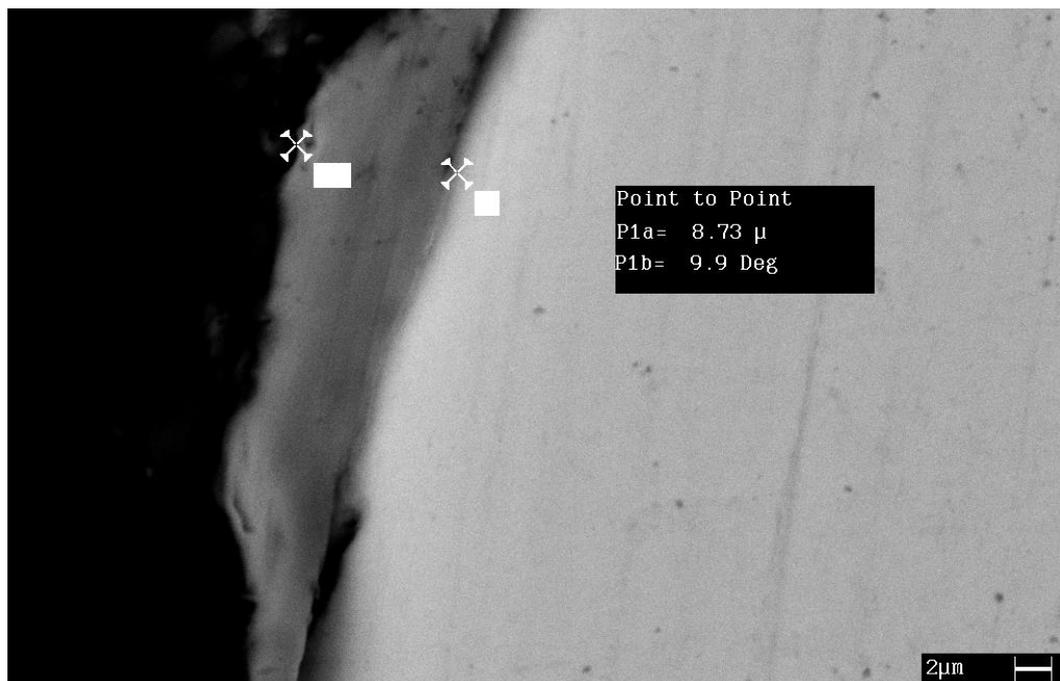
**Tabella 6.3** Parametri di processo della prima prova.

La prova è stata condotta salendo gradualmente col potenziale tramite 2 rampe:

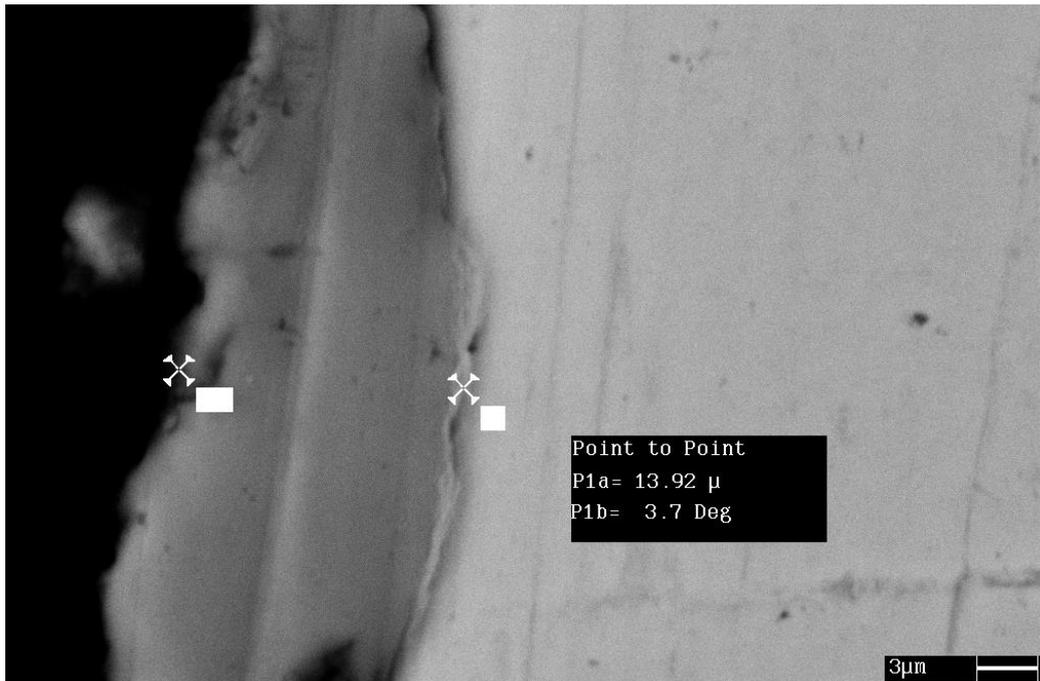
- da 0 V a 90 V nei primi 5 min
- da 90 V fino ad un massimo di 120 V nel tempo rimasto

L'intensità di corrente deve comunque essere mantenuta costante attorno al valore di 1 A, intensità capace di produrre scariche segno del processo di anodizzazione.

Come si può notare dalle immagini SEM sotto riportate si ha uno spessore dello strato di ossido che va dai 9 ai 14 micron. Di conseguenza anche con la soluzione più diluita i risultati sono stati soddisfacenti.



**Figura 6.3** Immagine SEM del campione in titanio grado 2 ottenuto dopo la terza prova.



**Figura 6.4** Immagine SEM del campione in titanio grado 2 ottenuto dopo la terza prova.

Come risultato dopo sabbiatura è stato ottenuto uno strato di ossido compatto di spessore compreso tra i 9 e 14 micron. Tale campione risulta il più promettente e anche l'aspetto superficiale a seguito del processo di sabbiatura è quello tipico del titanio anodizzato grado II con una superficie di color marroncino visibile nella foto sotto riportata (Fig. 6.5). Il colore risulta solo leggermente più chiaro di quello ottenuto con il titanio grado 5.



**Figura 6.5** Foto del campione a seguito di anodizzazione di tipo II e sabbiatura di titanio grado 2 secondo la procedura di prova N°3.

Un riassunto degli spessori ottenuti con le varie prove è riportato nella tabella sottostante.

<b>Campione</b>	<b>Spessore medio [<math>\mu\text{m}</math>]</b>
1° Prova	6.50
2° Prova	10.50
3° Prova	11.5

**Tabella 6.4** Spessori medi delle tre prove eseguite in azienda.

Tra prima e seconda prova l'unica differenza sta nel tempo di prova con la seconda prova che, essendo più lunga, porta ad ottenere uno strato più spesso. Tuttavia si sono riscontrati problemi durante le prove N°1 e N°2 a causa dell'elevata concentrazione dell'elettrolita (180 g/l di sodio trifosfato). Infatti lungo i bordi della vasca si osserva la formazione dopo solo una notte di una spessa crosta di Sali che rendono difficile la pulizia e l'agitazione della vasca. Di conseguenza è stata effettuata la prova denominata come prova N°3 in cui è stata mantenuta la durata della prova N°2 (80 min) ma è stata ridotta la concentrazione dell'elettrolita passando da 180 g/L a 108 g/L. Il test effettuato con questa nuova soluzione ha portato a degli ottimi risultati poiché ha permesso di ottenere uno strato di ossido di spessore medio di 11.5 micron senza osservare i problemi di formazione di precipitato salino osservati nelle prove N°1 e N°2. Chiaramente data la minore concentrazione della soluzione si è dovuto lavorare a potenziali più elevati.



# CAPITOLO 7

## Risultati sperimentali per la produzione di uno strato di ossido di colore bianco latte [7, 8, 9]

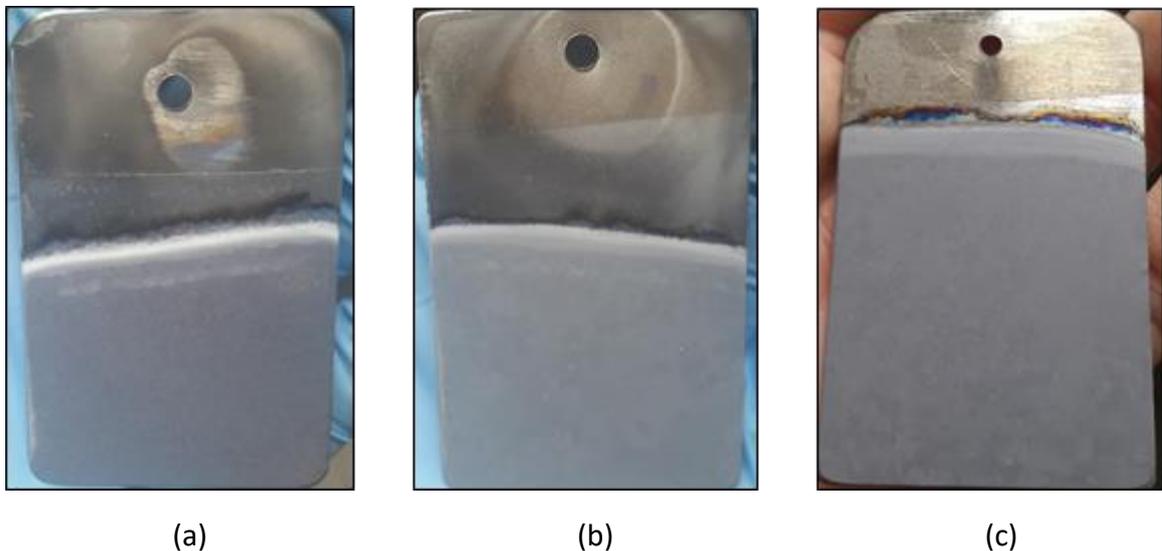
### 7.1 Anodizzazione

L'azienda ha richiesto un secondo studio per ottenere uno strato di colore bianco latte sul titanio grado II per mezzo della stessa anodizzazione, per applicazioni dentali.

Dopo una ricerca bibliografica approfondita è stato scelto come elettrolita l'acido solforico ed è stata utilizzata una soluzione 1 M di  $H_2SO_4$  in acqua distillata per il processo.

I primi 3 esperimenti hanno riguardato la scelta del potenziale di anodizzazione:

- 120V per 30s e densità di corrente libera
- 140V per 30s e densità di corrente libera
- 160V per 30s e densità di corrente libera



**Figura 7.1** *Provini anodizzati a: (a) 120 V, (b) 140 V, (c) 160 V per 30 secondi.*

Queste 3 prove sono state poco soddisfacenti dal punto di vista del colore, anche se i provini (a) e (b) mostrano una striscia di pochi millimetri decisamente bianca.

In virtù del colore più chiaro del substrato, è stata riprodotta la prova compiuta a 140 V ad un tempo pari a  $t = 10\text{min}$  e a  $t = 60\text{min}$ .

Il risultato è estremamente positivo poiché, lavorando a tempi via via maggiori, si forma uno strato sempre più diffuso di colore bianco (fig. 7.2-3).



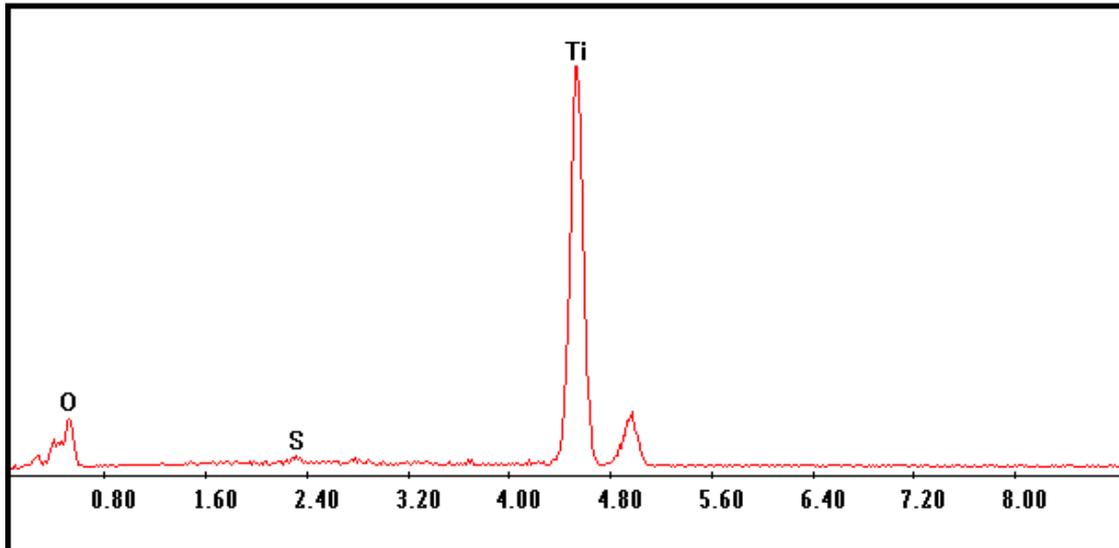
**Figura 7.2** Campione anodizzato con  $t = 10\text{min}$  e  $\Delta V = 140\text{ V}$ .



**Figura 7.3** Campione anodizzato con  $t = 60\text{min}$  e  $\Delta V = 140\text{ V}$ .

La superficie (fig. 7.3) mostra però leggeri segni di discontinuità, causato da una scarsa aderenza allo strato vergine, che si traducono nello sfaldamento completo dello strato anodizzato.

L'analisi EDS al SEM del substrato conferma la presenza di Ti ed O, a conferma dell'ossido di titanio nato al termine del processo di anodizzazione (fig. 7.4); inoltre è presente una piccola quantità di S proveniente dall'elettrolita utilizzato.



**Figura 7.4** *Composizione campione anodizzato in soluzione 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ottenuta con analisi EDS.*

Il problema maggiore consiste nel fatto che lo strato bianco latte non si forma su tutta la superficie contemporaneamente, ma bensì sulla sola interfaccia, tra la parte del provino immersa nella soluzione e quella esposta all'aria, ove avvengono le scariche tipiche dell'anodizzazione: la soluzione raggiunge in pochi minuti una temperatura molto elevata e, man mano che il processo avanza, l'evaporazione graduale della soluzione abbassa il fronte dell'interfaccia permettendo la formazione progressiva dello strato.

Ciò produce due effetti importanti:

- 1) Si perdono 100ml di soluzione dopo un'ora di test
- 2) Sullo strato formatosi nei primi minuti, che rimane esposto all'aria ed ai fumi della soluzione, si formano delle bolle che portano allo sfaldamento progressivo dello strato stesso (fig. 7.3)

Quindi si è cercata una soluzione al secondo problema svolgendo una prova con le seguenti caratteristiche:

- $\Delta V = 140V$
- $T = 40min$
- Tramite un elevatore manuale è stato fatto salire il becker con la soluzione elettrolitica in modo da controllare la formazione dello strato di ossido dal basso verso l'alto ed evitando così di esporlo ai fumi provocati dal processo, dato che la nuova superficie starà sempre al di sotto del pelo della soluzione (fig. 7.6).

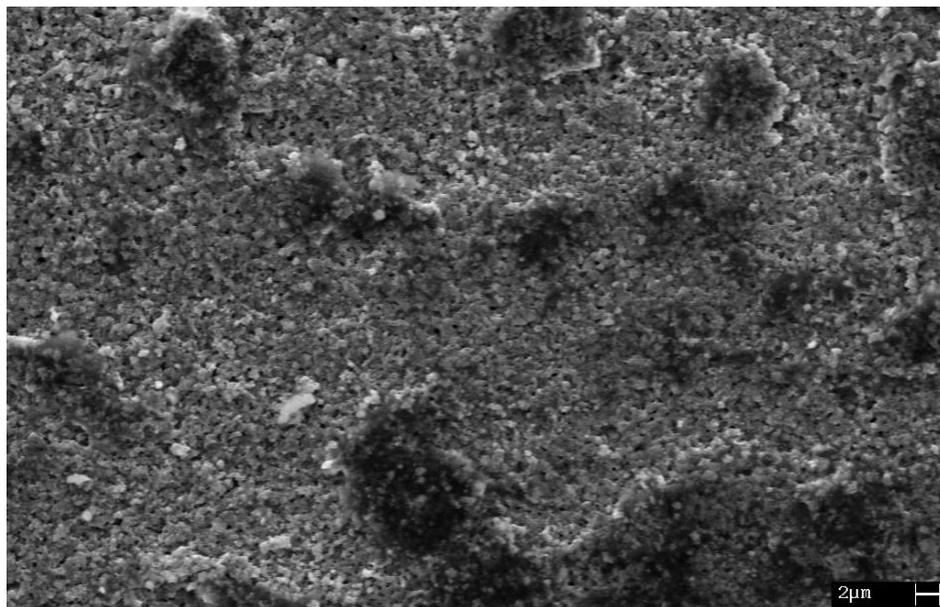
Sebbene questo modo di procedere sia solo sperimentale, l'obiettivo sarà quello di riuscire a produrre in azienda pezzi in serie.



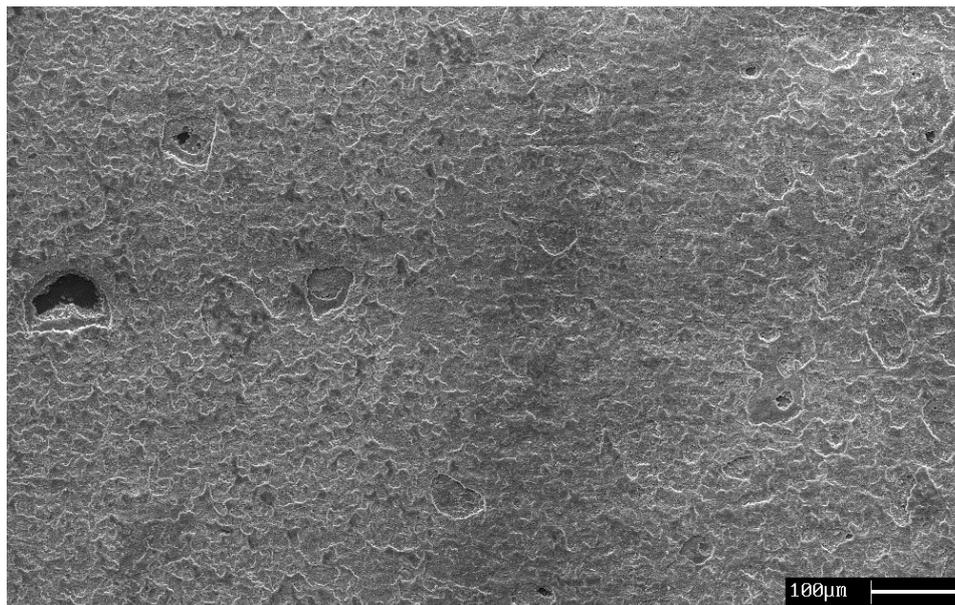
**Figura 7.6** Campione anodizzato con processo ottimizzato.

Al termine della prova lo strato risulta sia di colore bianco latte, sia molto più aderente al pezzo al tatto.

L'analisi della superficie con gli elettroni secondari (fig. 7.7-7.8) mostra uno strato estremamente microporoso che genera il caratteristico colore dell'ossido.

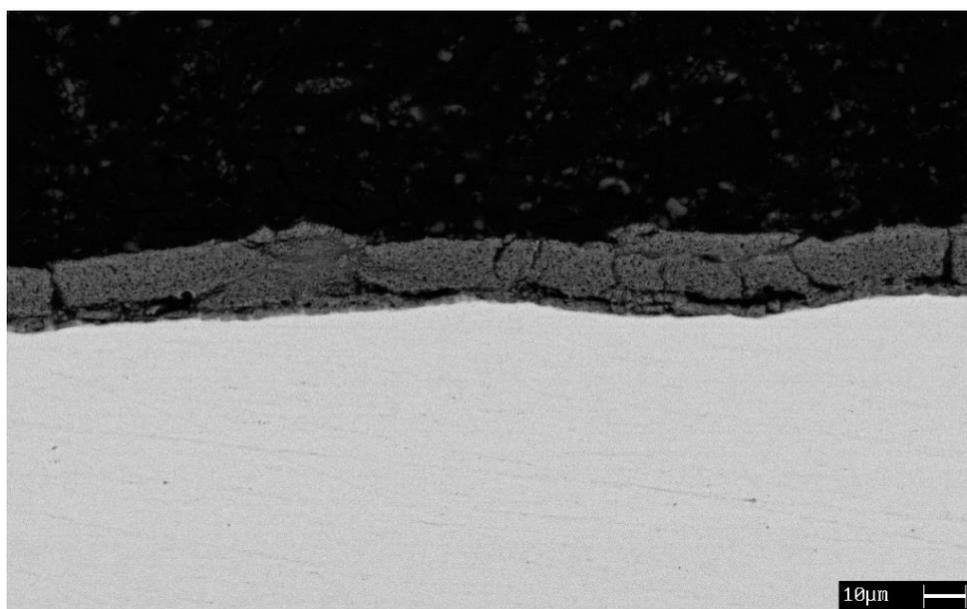


**Figura 7.7** Microstruttura superficiale dello strato di ossido.



**Figura 7.8** *Microstruttura superficiale dello strato di ossido.*

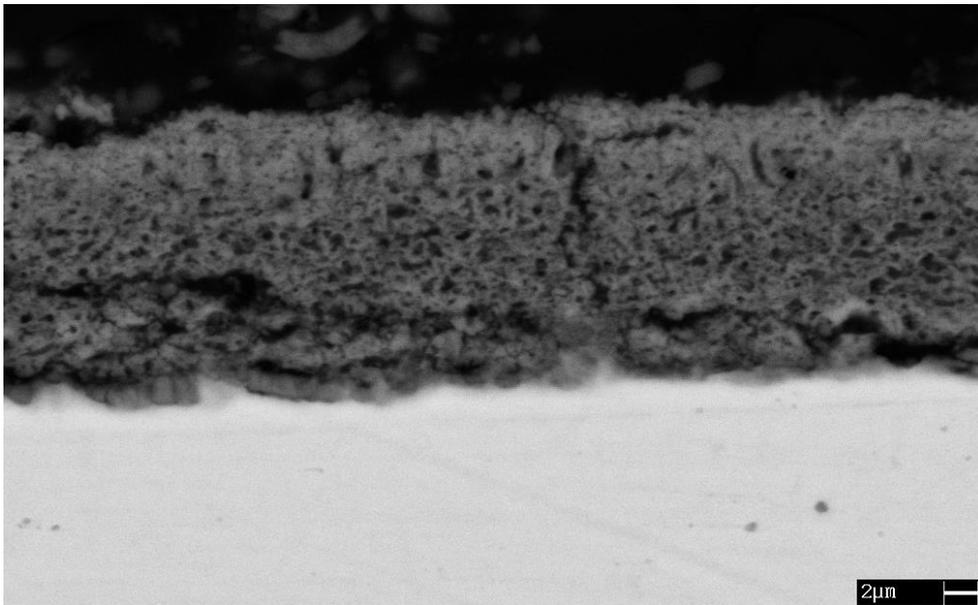
Infine è stata eseguita un'ulteriore analisi (fig. 7.9-7.11), sempre al SEM, per studiare lo spessore. Il provino presenta uno spessore di ossido costante in tutta la superficie e di valore pari a 14 µm circa; è estremamente compatto e la superficie vergine non presenta segni di degrado. Inoltre la struttura microporosa della superficie (fig. 7.7) si ripresenta anche all'interno dello spessore dello strato.



**Figura 7.9** *Micrografia del campione anodizzato con processo ottimizzato a basso ingrandimento.*



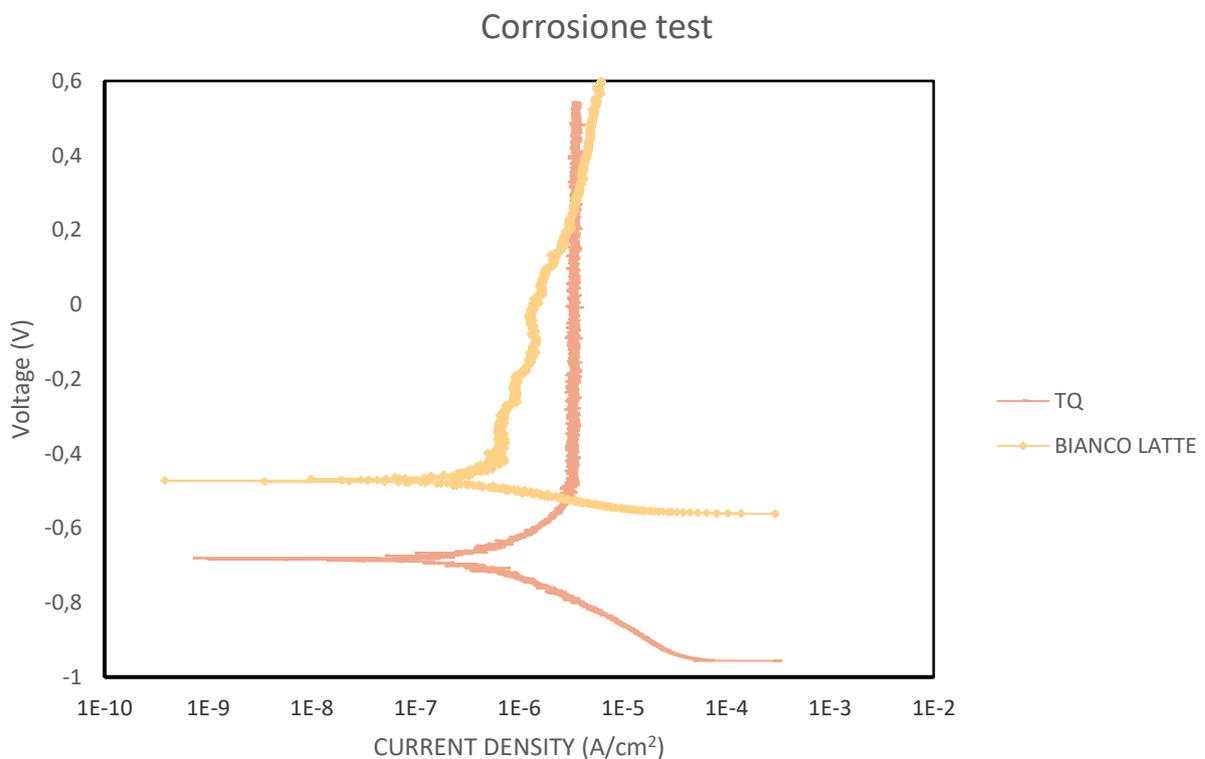
**Figura 7.10** *Micrografia del campione anodizzato con processo ottimizzato a medio ingrandimento.*



**Figura 7.11** *Micrografia del campione anodizzato con processo ottimizzato ad alto ingrandimento.*

## 7.2 Corrosione

Le prove di corrosione sono state effettuate sul provino di titanio non anodizzato (TQ) e sul provino di figura 7.6, il quale risulta essere il migliore tra quelli ottenuti dai test. E' stata utilizzata una soluzione di saliva artificiale per simulare al meglio le condizioni dell'ambiente orale umano al quale dovrà essere sottoposto per esempio un dente in titanio grado II prodotto per mezzo dell'anodizzazione di tipo III per ottenere il colore bianco latte.



**Figura 7.12** Curve di polarizzazione per il provino di colore bianco latte e per il provino non trattato (TQ).

Al termine della prova il provino anodizzato mostra una migliore resistenza a corrosione rispetto al provino non trattato (fig. 7.12) a conferma del fatto che lo strato, oltre che a presentarsi colorato, è anche migliorato per quanto riguarda le proprietà superficiali.

Se valutiamo il risultato dal punto di vista della corrosione allora possiamo senz'altro affermare che il processo di anodizzazione, descritto in precedenza, nobilita il titanio grado II. Dal punto di vista della densità di corrente di corrosione i due campioni non presentano differenze molto evidenti (tab. 7.1).

	$i_{\text{corr}}(\text{A}/\text{cm}^2)$	$V_{\text{corr}}(\text{V})$
Campione non anodizzato	$3,5 \times 10^{-7}$	-0,68
Campione anodizzato	$3,1 \times 10^{-7}$	-0,47

**Tabella 7.1** Densità di corrente e potenziali di corrosione.

Un trattamento di *sealing* post anodizzazione porterebbe ad un abbassamento della densità di corrente di corrosione.

# Conclusioni

Il lavoro di questa tesi ha riguardato la ricerca dei parametri di processo da utilizzare per ottenere l'anodizzazione grigia del titanio grado II per ottenere risultati come da normativa SAE AMS 2488D.

Sono stati utilizzati due tipi di soluzioni elettrolitiche di cui una da ricerca bibliografica, 180g/L di sale stellare, ed una da ricerca sperimentale, 180g/L di sodio tripolifosfato, al fine di ottenere uno strato molto spesso di ossido superficiale per applicazioni tecniche.

Al termine dello studio si è osservato che l'anodizzazione migliore viene ottenuta con parametri specifici: con una densità di corrente di 0,0215 A/cm<sup>2</sup>, agitazione continua della soluzione, tempo di 60min e temperatura di 10° circa; per quanto riguarda il potenziale non può essere stabilito un valore univoco in quanto subisce frequenti oscillazioni che non ne permettono il controllo.

Dall'analisi del tempo di anodizzazione si deduce che all'aumentare della durata dei test lo strato riesce ad uniformarsi su tutta la superficie diventando sempre più compatto e spesso, riducendo la porosità; dall'analisi della temperatura di anodizzazione possiamo invece affermare che all'aumentare della temperatura stessa lo strato rimane più o meno sempre dello stesso spessore, ma si presenta meno compatto e molto poroso.

La soluzione elettrolitica costituita da sodio tripolifosfato risulta la migliore in quanto utilizzando le migliori condizioni di processo produce uno strato di ossido estremamente regolare con spessore massimo di circa 26 µm e spessore medio di circa 20 µm, e non ci sono porosità. Nel caso della soluzione elettrolitica composta da sale stellare si riescono ad ottenere rivestimenti con uno spessore medio di ossido maggiore e pari a 35 µm, ma lo strato è molto poroso e porta ad una bassa compattezza.

Le prove di corrosione confermano quanto detto precedentemente, poiché il provino anodizzato per 60min ed alla temperatura di 10°C nella soluzione col sodio tripolifosfato: ha un potenziale di corrosione tra i più alti ( $E_{\text{corr}} = -0,28\text{V}$ ) e presenta la più bassa corrente di corrosione ( $I_{\text{corr}} = 3,0 \times 10^{-9}$ ), grazie alla quale si corrode più lentamente di tutti.

Una volta individuati i parametri ottimali sono state condotte delle prove in azienda in modo da riprodurre il processo ottimizzato in laboratorio nelle reali condizioni di esercizio. Lo strato di ossido più spesso e compatto è risultato quello ottenuto ad un tempo di 80min, ad una temperatura di 10°C, con la presenza di agitazione tramite flusso d'aria, ma con una concentrazione di sale nella soluzione elettrolitica più bassa e pari a 108g/L a causa di problemi di incrostazioni della vasca.

Lo spessore finale ottenuto dopo sabbiatura è compreso tra i 9 ed i 14  $\mu\text{m}$ .

Uno studio ulteriore è stato effettuato per quanto concerne l'ottenimento di uno strato di ossido di colore bianco latte sullo stesso titanio grado II per applicazioni nell'ambito delle protesi dentali. Dopo molti test il risultato migliore è stato ottenuto utilizzando come elettrolita una soluzione 1M di acido solforico con un voltaggio pari a 140 V. Il tempo di anodizzazione non è un parametro indicativo del processo, poiché al suo aumentare aumenta solo la superficie ricoperta da ossido di colore bianco latte; critico è invece il modo con cui si procede all'anodizzazione perché, se si fa avanzare la stratificazione dall'alto verso il basso, lo strato formato si danneggia sfaldandosi a causa dei fumi, mentre, se si fa avanzare dal basso verso l'alto, lo strato finisce sotto il pelo della soluzione proteggendosi.

La microstruttura caratteristica è completamente microporosa e lo spessore dell'ossido misura 14  $\mu\text{m}$  circa, costante in tutta la superficie.

Dopo la prova di corrosione il titanio anodizzato presenta una  $V_{\text{corr}} = -0,47 \text{ V}$  ed una  $I_{\text{corr}} = 3,1 \times 10^{-7}$ , confermando un miglioramento netto per quanto riguarda il potenziale di corrosione, ma una minima differenza per quanto riguarda la densità di corrente di corrosione.

# Bibliografia

- [1] Dispense del corso “Tecnologia dei materiali metallici”.
- [2] Dispense del corso “Elettrochimica”.
- [3] Normativa SAE AMS 2488D.
- [4] Pietro Pedferri: L’ossidazione anodica tra scienza ed arte, la metallurgia italiana, luglio-agosto 2013.
- [5] Montanari, R. (2005). Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali dal laboratorio alla produzione. Associazione Italiana di Metallurgia, Milano.
- [6] A. Karambakhsh, A. Afshar, S. Ghahramani and P. Malekinejad, *Pure Commercial Titanium Color Anodizing and Corrosion Resistance*, submitted August 12, 2010.
- [7] N. K. Kuromoto, R. A. Simao and G. A. Soares, *Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages*, *Materials characterization*, 2007, 58, p 114-121.
- [8] Z. M. Yan, T. W. Guo, H. B. Pan and J. J. Yu, *Influences of Electrolyzing Voltage on Chromatics of Anodized Titanium Dentures*, *Materials Transactions*, 2002, 43, p 3142-3145.
- [9] C. L. Yang, F. L. Chen and S. W. Chen, *Anodization of the dental arch wires*, *Materials chemistry and physics*, 2006, 100, p 268-274.
- [10] M. V. Diamanti, B. Del Curto and M. P. Pedferri, *Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium*, Wiley Interscience, 2008, 33, p 221-228.
- [11] K. O. Beck, Henderson, Nev, *Titanium Anodizing Process*, United States Patent Office, 1960.
- [12] A. F. Yetim, *Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum condition*, *Surface & Coatings Technology*, 2010, p 1757-1763.
- [13] Tesi triennale Francesco Caccin, Università degli studi di Padova, anno accademico 2013/2014

## Siti Internet

- [14] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/>
- [15] [https://it.openprof.com/wb/generatore\\_di\\_tensione\\_e\\_potenza\\_elettrica?ch=380](https://it.openprof.com/wb/generatore_di_tensione_e_potenza_elettrica?ch=380)
- [16] [http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA\\_ELETTRONICA.htm](http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA_ELETTRONICA.htm)
- [17] <http://www.chimicamo.org/chimica-analitica/elettrodi-di-riferimento.html>
- [18] <http://anodizetitanium.com/titanium-anodizing-tips-and-tricks/ams-2488-titanium-anodizing/>
- [19] <http://ishtar.df.unibo.it/em/elet/circuiti.html>
- [20] <http://www.buildup.it/Portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnici&section=Corrosione&objCode=25265&template=>