

Prof. P. Pedefferri
Politecnico di Milano
OSSIDAZIONE ANODICA DEL TITANIO

Alla superficie del titanio (ma anche di altri metalli quali: il niobio, il tantalio, lo zirconio, il tungsteno, ecc.) è possibile formare dei film di ossido che danno colori di interferenza variabili con il loro spessore in un'ampia gamma di tonalità.

Questi film si possono ottenere anzitutto per via termica. Ad esempio riscaldando il titanio all'aria lo spessore del film raggiunge valori sufficienti a dare una prima tenue colorazione gialla già a 500°C. Salendo con la temperatura e quindi con lo spessore del film le tinte di interferenza divengono via via giallo-oro poi marrone quindi porpora, bruno, celeste, rosa, verde fino ad assumere attorno ai 900°C una colorazione grigio-marrone. Al di sopra dei 900°C sono ancora presenti le colorazioni ma queste appaiono degradate.

La via più usata per ottenere le diverse tinte in modo controllato e riproducibile è però l'ossidazione anodica.

L'OSSIDAZIONE ANODICA

La prima scala cromatica

Facendo funzionare anodicamente il titanio in una soluzione salina, al crescere del potenziale applicato aumenta lo spessore dell'ossido che il processo anodico

forma sul metallo. Di conseguenza cambia il suo colore che passa, crescendo il potenziale da 0 a 100 V dall'oro, al porpora, al blu, all'azzurro, all'argento, al giallo, al rosa, al violetto, al cobalto, al verde, al rosa, al grigio, come è indicato in Tabella 1.

Tabella 1 - Prima scala cromatica

	potenziale (V)
Oro	10
Porpora	15
Blu	20
Azzurro	25
Argento	35
Giallo	45
Rosa	70
Violetto	80
Verde cobalto	90
Verde	100
Rosa	120
Grigio	130

Come elettrolita si può utilizzare qualsiasi soluzione acquosa che sia dotata di sufficiente conducibilità purché non risulti troppo aggressiva nei confronti del titanio sotto ossidazione (e quindi vanno escluse ad esempio le soluzioni fluoridriche, cloridriche, ecc.) o troppo passivamente (e quindi vanno escluse soluzioni alcaliniche ecc.). Le soluzioni che hanno trovato maggior impiego sono soluzioni di acido solforico (al 5%), fosforico (al 10%), solfamnico (al 10%), di solfato di magnesio (al 5%), di solfato d'ammonio (al 10%), di fosfato trisodico (al 5%) e loro miscele.

E' opportuno operare a temperatura ambiente in quanto a temperature più elevate si producono film di ossido più porosi.

Ai fini dell'ottenimento di buoni risultati è di fondamentale importanza un'accurata preparazione preliminare della superficie del titanio. Tra l'altro variando il tipo e/o le modalità di preparazione superficiale, e quindi variando le caratteristiche della superficie del titanio prima dell'ossidazione, si ottengono colorazioni con sfumature ed intensità diverse. Così ad esempio partendo da una superficie sabbiata oppure solamente decapata, oppure da una superficie lucida piuttosto che opaca si ottengono tinte nettamente diverse anche applicando identici processi di ossidazione.

Ai colori che sopra abbiamo elencato diamo il nome di colori della prima scala cromatica. I colori di questa scala sono ben noti fino dagli anni '60 quando il titanio è entrato nell'uso industriale. Esiste però la possibilità di ottenere su titanio anche una seconda scala di colori.

La seconda scala cromatica

Quando il titanio viene ossidato in ambienti opportuni presenta la caratteristica singolare di conservare "memoria" nel colore dei suoi ossidi delle condizioni iniziale dell'ossidazione. Infatti, se il potenziale a cui inizia l'ossidazione è superiore ad una soglia critica non si ottengono i colori della scala cromatica prima descritta ma altre tonalità che in relazione al valore del potenziale finale variano all'interno di quella che chiameremo seconda scala cromatica che va dal rosso al turchese, al blu, al celeste, all'argento attraverso tutta una serie di tinte intermedie (Tabella 2).

La seconda scala cromatica è più ricca di sfumature della prima perché le tinte finali vengono a dipendere da tutta la storia elettrochimica subita dall'ossido, come vedremo più avanti, oltre che da numerosi altri fattori come: lo stato di superficie, la composizione e la temperatura del bagno, il tipo di titanio usato, ecc.

Questa particolare sensibilità della seconda scala da una parte ritorna utile per allargare il campo delle sfumature ottenibili; dall'altra rende abbastanza difficile il controllo e quindi la riproduzione esatta di una particolare tinta.

Ad ogni modo la seconda scala presenta sempre toni più caldi e più morbidi di quelli della prima. I film ottenuti risultano peraltro più porosi e molto meno resistenti rispetto a quelli della prima scala.

Tabella 2 - Seconda scala cromatica

	potenziale (V)
Rosso	8
Turchese	10
Blu	12
Celeste	15
Argento	18

Effetti cromatici differenziali

La disponibilità della seconda scala, accanto alla prima, consente di estendere notevolmente la gamma di colori disponibili. Ma c'è di più. Infatti, mentre è possibile passare all'interno della seconda scala - esattamente come all'interno della prima - da un colore al successivo, non è invece possibile passare da colori di una scala a quelli dell'altra. Pertanto una volta che il funzionamento anodico è iniziato ad un certo potenziale rimane stabilito per sempre se si otterranno colori della prima o della seconda scala. Di conseguenza pur imponendo identiche condizioni di ossidazione anche per tempi prolungati ad aree della stessa piastra "marcate" in modo diverso - e questo può essere fatto ad esempio con un pennello opportunamente adattato per trasportare corrente e portato a potenziali superiori e/o inferiori alla soglia critica - si possono variare i toni cromatici ma sempre all'interno della propria scala e perciò senza mai cancellare le differenze cromatiche esistenti tra le aree diversamente "marcate".

In questa sede accenniamo solo ad alcune delle applicazioni rese possibili dalla disponibilità dei colori della seconda scala accanto a quelli della prima e precisamente ad applicazioni: a) decorative e/o pittoriche; b) crono fotografiche; c) elettrochimiche.

Applicazioni decorative e/o pittoriche

La proprietà del titanio di "memorizzare" le condizioni elettrochimiche iniziali dell'ossidazione consente anzitutto di trasformare alla superficie metallica in

segni grafici ed effetti di colore, in modo prevedibile e riproducibile, una serie di impulsi elettrici imposti dall'esterno.

In particolare se si applica al pennello con un opportuno generatore di impulsi un potenziale che porti il titanio successivamente a potenziali superiori e inferiori alla soglia critica si ottengono dei segni (ritmati come gli impulsi inviati dal generatore) che sono la traccia fedele di come il movimento del pennello è stato prodotto alla superficie del titanio (fig. 1).

La "memoria" del titanio può essere utilizzata a fini pittorici anche in altro modo. Le tinte all'interno della seconda scala dipendono dalla storia elettrochimica iniziale di formazione dell'ossido cioè da quello che potremmo definire il profilo iniziale di potenziale (che per un dato punto alla superficie del titanio è l'andamento del potenziale a partire dall'istante in cui l'elettrolita viene a contatto con quel punto).

Il profilo iniziale di potenziale, e quindi i conseguenti effetti di colore, possono essere variati e controllati dall'operatore anche in modo molto semplice, ad esempio variando la velocità e le modalità con cui si muove il pennello alla superficie della lastra. Ciò è dovuto al fatto che durante lo stadio iniziale dell'ossidazione si verificano forti variazioni di resistenza per cui si ottengono profili diversi cambiando la velocità di esposizione di nuove aree al bagno ossidante.

Applicazioni cronofotografiche

La "memoria del titanio" può essere sfruttata anche per mettere a punto un metodo che consente di evidenziare e di fissare alcuni aspetti - a volte altrimenti invisibili - relativi a fenomeni naturali che si producono alla superficie del titanio.

Basta infatti imporre al metallo un potenziale oscillante attorno al valore di soglia per ottenere la posizione del fronte avanzante del liquido ad intervalli di tempo pari a $1/2 f$ (se f è la frequenza con cui oscilla il potenziale). In modo analogo si possono ottenere alla superficie del titanio le successive posizioni del fronte di un liquido che ne sposta un secondo oppure si dissolve o reagisce con questo. Si tratta quindi di una tecnica cronofotografica di visualizzazione e di registrazione che anzi tutto può risultare utile per studiare il movimento di liquidi conduttori. Ad esempio essa rende possibile l'osservazione degli effetti provocati dalla presenza di ostacoli, da particolari geometrie, ovviamente solo nel transitorio iniziale in cui il liquido bagna per la prima volta il metallo. In particolare il metodo può trovare interessanti applicazioni in condizioni ed in situazioni in cui altre tecniche di visualizzazione non possono operare. Può essere questo ad esempio il caso in cui il movimento avviene all'interno di un'apparecchiatura o alla superficie di strutture interrate, ecc.

Ma accanto a questi aspetti tipicamente "fluidodinamici" il metodo consente di coglierne altri più specificamente "chimico fisici" e di misurare grandezze come la velocità di miscelazione o di reazione tra due liquidi, o di evidenziare come i liquidi a contatto mantengano unico il

fronte di separazione o quale sia, invece, la loro tendenza a dare emulsioni ecc. A questo proposito il metodo ha consentito di osservare molti aspetti finora sconosciuti.

Nelle figure 2-8 sono riportati alcuni esempi di visualizzazione di fenomeni fluidodinamici o chimico - fisici resi possibili da questa tecnica.

Applicazioni elettrochimiche

A differenti caratteristiche cromatiche degli ossidi corrispondono differenti caratteristiche elettrochimiche. Ad esempio i film della prima scala sono meno conduttori di quelli della seconda. In ogni caso la conducibilità di tutti questi ossidi può venire aumentata se vengono trattati catodicamente oppure mantenuti in soluzioni acide o ancora se posti in ambienti di idrogeno ad alta temperatura. I film così trattati presentano interessanti caratteristiche fotoelettrochimiche interessanti come quelle già determinate per ossidi prodotti in ambiente alcalino (4).

Bibliografia

- (1) Pietro Pedferri, "Disegni su titanio", Ed. CLUP, Milano 1981;
- (2) Pietro Pedferri, "Colori su titanio", Ed. CLUP, Milano 1982;
- (3) Pietro Pedferri, "Movimenti su titanio", Ed. CLUP, Milano 1984;
- (4) L. Peraldo Bicelli, P. Pedferri, G. Razzini, "Anodically Oxided Titanium Films to be used as Electrodes in Photoelectrolysis Solar Cells" Int. J. Hydrogen Energy 11, pp. 647-651, 1986.



Fig. 1



Fig. 2

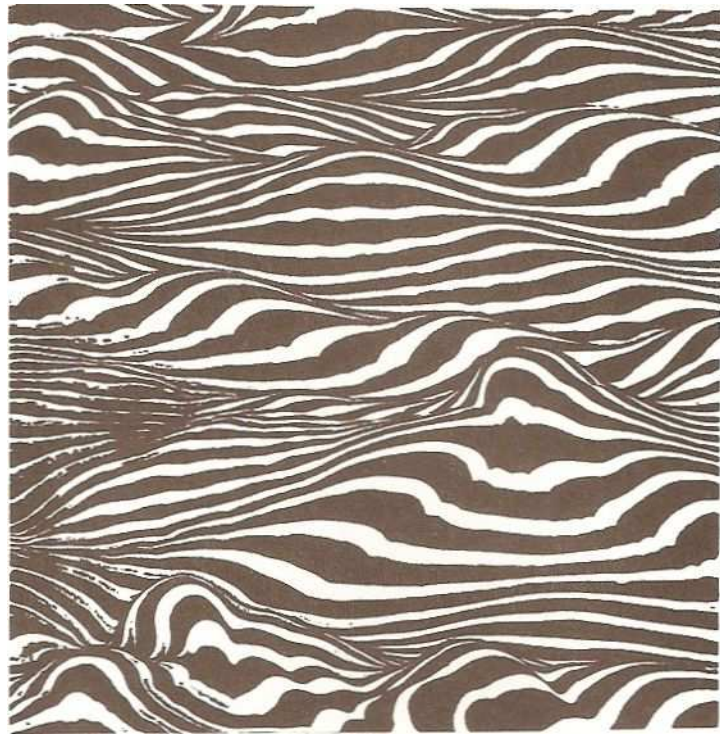


Fig. 3



Fig. 4

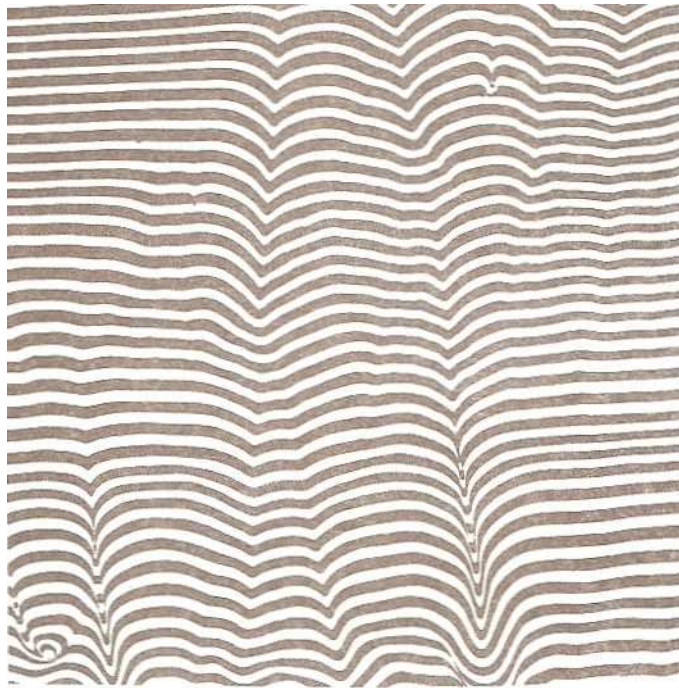


Fig. 5

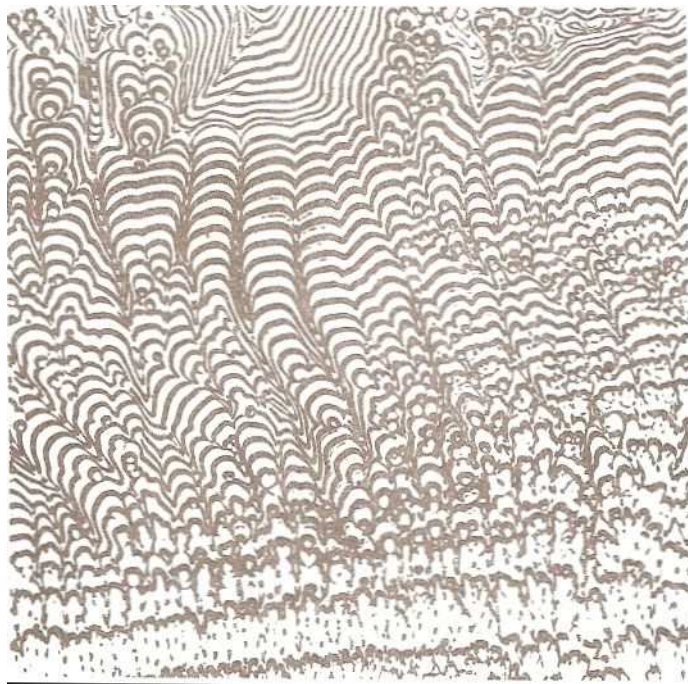


Fig. 6

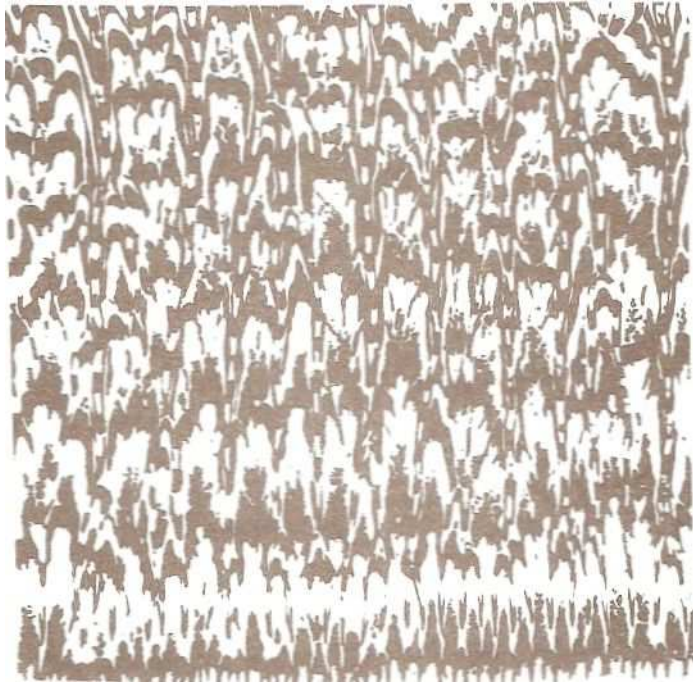


Fig. 7

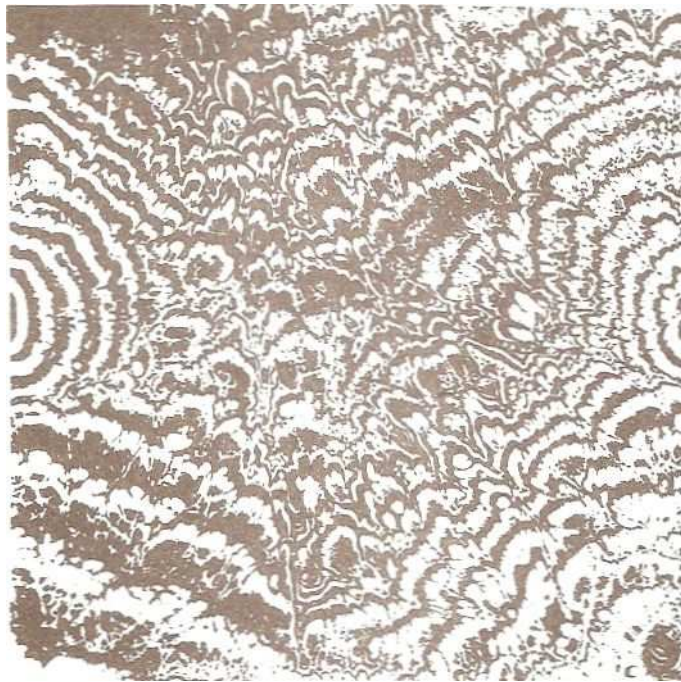


Fig. 8