

Capitano G. Zennaro
Aeronautica Militare

COMPORAMENTO SUPERFICIALE DI LEGHE DI TITANIO IN SOLUZIONI
CONCENTRATE DI H_3PO_4

Dalla presentazione avrete già capito che io mi presento come utilizzatore appartenendo al settore aeronautico il titanio non è una novità per noi. E' già usato da parecchio tempo e il suo uso tutto sommato conosce sempre un notevole incremento soprattutto sul piano qualitativo.

E' proprio da questa oggettiva realtà, che prende origine il nostro lavoro.

Infatti presso i reparti dell'Aeronautica Militare, è necessario procedere periodicamente ad operazioni di manutenzione dei velivoli, che purtroppo non sono fatti completamente in titanio, e che quindi presentano qualche problema.

Da qui la necessità di dover compiere, delle saltuarie operazioni di decapaggio delle superfici metalliche. Per affrontare il decapaggio delle superfici in titanio, noi abbiamo quindi bisogno di conoscere quelli che sono i meccanismi di dissoluzione e protezione superficiale delle leghe di titanio. L'ideale per noi sarebbe stato di conoscere il loro comportamento riguardo alle soluzioni a base di acido fosforico, che è un acido già ampiamente usato per il decapaggio degli altri materiali metallici.

Lo scopo di questo lavoro, in seconda istanza, era quello di formulare un prodotto impiegabile eventualmente anche per il decapaggio delle leghe di titanio.

L'esigenza è dunque quella di disciogliere gli ossidi superficiali protettivi del titanio senza possibilmente attaccare il materiale metallico ancora integro.

Come molti sanno, la protezione del titanio, è dovuta essenzialmente al biossido di titanio che si forma spontaneamente sulla sua superficie e che protegge il materiale in un ampio campo di potenziali e di PH.

In presenza di soluzioni molto acide, questo ossido protettivo non è l'unico ad esistere, ma può avvenire una trasformazione di questo biossido di titanio in un composto differente, un ossido idrato che si forma in una tipica reazione di tipo acido base, che vedremo in seguito, e che non protegge altrettanto bene a PH molto bassi.

Il nostro scopo era quello di riuscire ad attaccare questo strato protettivo di biossido di titanio, mettere a nudo la superficie metallica, in modo da poterla poi eventualmente sottoporre a successive operazioni di preparazione superficiale.

Per studiare il meccanismo di dissoluzione degli ossidi superficiali, ci siamo quindi avvalsi di misure di perdita in peso ed abbiamo usato come campioni di leghe di titanio, le tre più comunemente impiegate in campo aeronautico (all'epoca di questo lavoro) e cioè un titanio commercialmente puro, una lega di titanio 6Al-4V, di cui abbiamo tanto parlato oggi, e una lega di titanio 8Al-Mo-V. Le prove di perdita in peso hanno dimostrato che per tutti questi materiali, dopo un periodo iniziale di attacco, si arrivava ad una velocità di corrosione costante del materiale, quindi anche facilmente calcolabile e prevedibile.

Questa situazione finale alla quale arrivava una superficie di titanio esposta ad acido fosforico, era però diversa dalla situazione iniziale, e questa dipendeva moltissimo dalla situazione precedente subita dal provino. Un provino di laboratorio esposto ad una soluzione di acido fosforico solo 2 ore dopo essere stato lucidato meccanicamente per preparare una superficie omogenea, aveva inizialmente una velocità di corrosione molto alta che poi tendeva ad un valore costante. Gli altri provini, invece, che avevano un tempo di "maturazione" dell'ossido superficiale più lungo, avevano una storia iniziale molto più laboriosa e complicata.

Questo fenomeno era anche evidenziato dall'esecuzione di misure cronopotenziometriche, cioè le misure di potenziali di corrosione nel tempo dei provini di lega di titanio. Per tutti i

provini in titanio commercialmente puro, esposti sia a soluzioni di acido fosforico 7-Molare, sia a soluzioni di acido fosforico 10-Molare, si è osservato che, prima di arrivare al potenziale di corrosione definitivo, ha una sorta di stasi a potenziali più alti che non dipende dalla presenza o meno di ossigeno in soluzione (poichè le misure sono state condotte in soluzioni completamente deossigenate). Dunque questa stasi di potenziale doveva essere attribuita ad un'altra reazione elettrochimica, che partecipava al processo di dissoluzione iniziale. Il fenomeno avveniva ugualmente anche sulle leghe, e non esisteva soltanto in quei provini con un tempo di maturazione estremamente breve, 5-10 minuti non di più; in tutti gli altri casi, avevamo questa stasi che era più o meno lunga a seconda del tempo di maturazione nel provino. Il caso si ripete ugualmente anche se in modo molto meno pronunciato anche per la 8.1.1. Questo comportamento dimostra che c'è un'altra reazione elettrochimica che partecipa all'attacco della superficie del titanio esposto ad acido fosforico; per individuare quale fosse questa reazione, abbiamo compiuto delle misure di polarizzazione potenziostatica dei provini preparati con diversi tempi di maturazione: quando viene eseguita subito la curva di polarizzazione potenziostatica in senso catodico di provini maturati, si osserva sempre un picco di corrente catodica, cioè avviene un fenomeno di riduzione sulla superficie del provino. Il potenziale di questi picchi corrisponde generalmente col potenziale di passivazione del provino che si può ottenere sul provino completamente pulito e lucidato o del provino decapato dopo che tutta questa reazione è andata a completamento. Le curve di polarizzazione potenziostatiche, inoltre rivelano che dopo questo processo di riduzione, avviene anche il normale processo di riduzione dell'idrogeno come era logico aspettarsi in un ambiente così acido, abbiamo anche eseguito sui provini decapati delle prove di polarizzazione in senso anodico e per tutti abbiamo osservato un picco di passivazione ed una corrente di passivazione che varia naturalmente a seconda del tipo di lega

come intensità, ma che non presenta particolari caratteristiche. L'interpretazione di questo picco catodico, è stata da noi data in questa forma: abbiamo supposto che la curva di polarizzazione definitiva che noi ottenevamo, fosse la componente di una serie di curve di polarizzazione, la prima era la curva di polarizzazione anodica dovuta alla passivazione della superficie del titanio, il composto passivante che si veniva a creare spontaneamente a questi potenziali, non siamo stati in grado di determinarlo in modo esatto e ci siamo allora rifatti a dei dati presenti in bibliografia che attribuivano alla superficie del titanio esposta ad ambienti fortemente acidi la presenza anche di un certo strato di idruro di titanio il quale si può ossidare poi a titanio +3, quindi abbiamo una situazione in cui si ha uno strato di idruro di titanio che si ossida a titanio +3 in presenza di una minima quantità di acqua, poi può dar luogo alla formazione di ossidi idrati che sono in grado di passivare relativamente la superficie. Rimane il problema del picco catodico: il picco catodico era dovuto alla somma di questa curva anodica con una serie di reazioni di riduzione: la prima era la classica reazione di riduzione dell'idrogeno, che avviene in ambiente acido e che contribuisce a formare sulla superficie del titanio questo strato di idruri di cui abbiamo parlato; la seconda componente al processo di riduzione era dovuta alla presenza dello ione titanile, questo ione titanile si forma per reazione acido-base proprio come attacco degli acidi sul biossido di titanio presente sulle superfici e può essere ridotto a titanio +3 dando luogo ad una reazione la cui forma caratteristica è quella che troviamo tante volte nelle curve di polarizzazione catodica di reazioni tipiche di processi che avvengono sotto controllo di diffusione; la somma di queste due curve, ci fornisce una curva di riduzione e la somma di tutte da luogo alle curve di polarizzazione osservate. I processi che avvengono o che possono avvenire sulla superficie di leghe di titanio esposte in un ambiente di acido fosforico così concentrato possono essere riuniti in vari tipi di reazioni: 1) reazioni di tipo

acido base tipiche che determinano l'attacco o la trasformazione dello strato protettivo di biossido di titanio, abbiamo quindi il biossido di titanio che può venire attaccato in ambiente acido e dar luogo a questo ione titanile, lo ione titanile attraverso dei fenomeni di idrolisi può a sua volta dar luogo al biossido di titanio idrato che non protegge in situazioni di forte acidità. 2) oltre a questo meccanismo di tipo acido base, sono presenti anche una serie di reazioni elettrochimiche che avvengono a carico degli strati di passivazione e del materiale metallico, queste reazioni elettrochimiche ovviamente le possiamo dividere in reazioni anodiche, semireazioni anodiche e semireazioni catodiche; per quello che riguarda le semireazioni anodiche, dopo la precedente formazione di idruro di titanio, abbiamo già visto che può avvenire l'ossidazione dell'idruro di titanio a +3 e poi la successiva ossidazione da titanio +3 a ione titanile che in soluzione o in presenza del materiale metallico può anche dar luogo alla formazione di biossido di titanio oppure di ossidi idrati, oltre a queste semireazione anodiche ovviamente devono avvenire le semireazioni catodiche che noi abbiamo identificato nella reazione di scarica di idrogeno classica e nell'azione di riduzione dello ione titanile. Dovendo affrontare un problema di formulazione di un prodotto decapante per leghe di titanio, ci troviamo ad avere a disposizione due punti su cui intervenire o due caratteristiche da dover controllare, una è il tipico meccanismo acido base, un'altra invece è una serie di reazione elettrochimiche che contribuiscono ugualmente alla dissoluzione degli ossidi protettivi e della lega.

Grazie!