

BRUNITURA A FREDDO DI OTTONE CuZn40

L'OSSERVAZIONE E LO STUDIO DELLA COLORAZIONE SUPERFICIALE DEL RAME E DELLE SUE LEGHE HANNO ORIGINI ANTICHE. QUESTO PROGETTO HA L'OBIETTIVO DI CARATTERIZZARE DAL PUNTO DI VISTA MICROSCOPICO E DELLE PROPRIETÀ A CORROSIONE LO STRATO BRUNITO OTTENUTO TRAMITE IMMERSIONE IN UNA SOLUZIONE OSSIDANTE, E LE DIVERSE TIPOLOGIE DI VERNICI TRASPARENTI PROTETTIVE TESTATE. LA MORFOLOGIA E LA QUALITÀ SUPERFICIALE SONO STATE STUDIATE CON ANALISI AL SEM, LA COMPOSIZIONE CON ANALISI EDS-SEM E XRD, E LE PERFORMANCES A CORROSIONE CON TEST DI NEBBIA SALINA NSS, E TEST DI IMPEDENZA IN SOLUZIONE AL 3.5% DI NaCl

¹ Ni.Va. srl; via Cristoforo Colombo 9, Campodarsego, 35011, Padova, logori@niva-line.it

² Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Padova, Via Marzolo 9, 35131, Padova, alessiogioorgio.settimi@unipd.it (A.G.S.); denise.hanoz@studenti.unipd.it (D.H.); luca.pezzato@unipd.it, (L.P.); manuele.dabala@unipd.it (M.D.)

VEGA BRONZE

PROCESSO DI BRONZO BIANCO ELETTROLITICO

RAPIDA
DEPOSIZIONE

ESENTE DA
PIOMBO E NICHEL

PUÒ ESSERE UTILIZZATO
COME SUBSTRATO

DI FACILE MANTENIMENTO

DEPOSITO FINALE
ESTREMAMENTE BIANCO E LUMINOSO

LUNGA VITA DELLA SOLUZIONE GALVANICA



 **LEGOR**[®]

LEGORGROUP.COM



SCOPRI DI PIÙ

T. 0444 467911
info@legor.com



L'uso del rame e delle sue leghe trova riscontro fin dai tempi antichi. È stato osservato, infatti, che l'interazione del metallo con l'ossigeno dell'atmosfera può portare all'alterazione del colore naturale del metallo, rendendolo più scuro. Inoltre, è stato riscontrato che un'interazione prolungata del rame e delle sue leghe con gli agenti atmosferici possono portare in alcuni casi alla formazione di una patina azzurra o verde. Tali fenomeni hanno incrementato l'interesse nel combinare funzionalità e proprietà tecniche con effetti artistici ed estetici legati alla formazione di patine colorate sulla superficie dei metalli. Sono state, pertanto, studiate le condizioni chimiche adatte per creare effetti simili in modo artificiale, più veloce ed industrializzabile. [1]

La continua ricerca di nuove forme di design ed effetti particolari per manufatti e oggetti ha portato alla scoperta di nuovi modi per ottenere una colorazione superficiale. [2] La colorazione del metallo è ancora usata come forma di espressione in grado di influenzare la percezione dell'oggetto da parte dell'osservatore esaltandone la forma o le peculiarità meccaniche. [3] Una delle prime soluzioni usate per ottenere una patina scura, nera su rame e ottone era formata da clorito di sodio e idrossido di sodio con temperature operative da 50 a 120°C a seconda della concentrazione dei reagenti, del tempo di immersione, dell'intensità del colore desiderata. [4] Altri composti chimici testati per l'ossidazione del rame e ottone erano: persolfato di ammonio, molibdato di ammonio, Sali di nichel, idrossido di sodio.

Anche un approccio elettrochimico è stato sviluppato per la colorazione superficiale di rame e ottone: è stato ottenuto un colore nero per ossidazione anodica in un bagno alcalino di molibdato d'ammonio. [5] Soprattutto nell'ambito della gioielleria, è stata spesso usata una soluzione a base del cosiddetto fegato di zolfo, formato da polisolfuri di potassio, a temperature più o meno calde, da temperatura ambiente a 50-60°C. Altri processi sono stati implementati per ottenere per reazione chimica una colorazione nera superficiale ma presentano alcuni svantaggi:

- nel caso di applicazioni a caldo con soluzioni a base di permanganato di potassio, solfato ferrico e solfato di rame, si hanno tempi brevi di trattamento ma temperatura di processo intorno al punto di ebollizione della soluzione;
- nel caso di applicazioni a freddo, come con soluzioni a base di nitrato di rame e cloruro di zinco, si hanno cicli di trattamento da ripetere più volte al giorno per svariati giorni. [6]

Questo lavoro di ricerca si pone l'obiettivo di implementare un trattamento di brunitura dell'ottone a freddo, con temperatura ambiente come parametro di processo e un tempo di immersione breve. Inoltre, si cerca di ottenere una buona finitura con un singolo step di brunitura. Si procede caratterizzando e analizzando le proprietà a corrosione dello strato ottenuto per brunitura in soluzioni a base di selenio e solfato di rame, e dei due diversi protettivi trasparenti testati. La scelta delle vernici trasparenti è molto importante: si cerca, infatti, il giusto compromesso tra la funzionalità e l'impatto estetico; si vuole evitare che la vernice, seppur trasparente, copra in modo marcato la natura della finitura brunita sottostante.

Materiali e metodi

Come substrato per il trattamento di brunitura a freddo è stato utilizzato un ottone CuZn40. La composizione dei campioni è riportata in Tabella 1. I campioni di metallo, prima della brunitura, sono stati sottoposti a un'operazione di pulizia mediante una soluzione sgrassante. Il trattamento di colorazione è stato eseguito immergendo il manufatto nella soluzione ossidante a base di acido fosforico, acido selenioso, solfato di rame per pochi minuti a 25°C. Il pezzo viene risciacquato, asciugato ed esposto all'aria. [5]

La soluzione acquosa di brunitura ha la seguente composizione: acido fosforico 7%, acido selenioso 3%, solfato di rame 3%.



In alcuni campioni lo strato brunito è stato successivamente coperto con due diversi protettivi trasparenti: in particolare sono state impiegate una vernice nanocoating (gloss 80) e una vernice trasparente bicomponente acrilica (gloss 25).

Per valutare le peculiarità della superficie di ciascun campione, sono stati utilizzati uno stereomicroscopio, (Zeiss Stemi 2000-C, Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germania) e un microscopio elettronico a scansione (Cambridge Stereoscan 440, Leica Cambridge Ltd, Cambridge, Inghilterra). Prima dell'analisi al SEM, i campioni sono stati sottoposti a un trattamento di doratura superficiale in modo da assicurarsi di lavorare con un layer esterno conduttivo. [8] Per determinare la composizione del coating scuro è stata eseguita un'analisi XRD, utilizzando un diffrattometro Siemens D500 (Monaco, Germania), con raggi CuK α e angolo 2 θ da 20° a 80° (0.05° per step, 5 secondi di conteggio per step). Per avere maggiori informazioni da collegare alla

Tabella 1 - Composizione dell'ottone CuZn40 (%wt)

Materiale	Cu%	Al%	Fe%	Ni%	Pb%	Sn%	Zn%	altro%
CuZn40	59,5	0,05	0,2	0,3	0,3	0,2	39,25	0,2

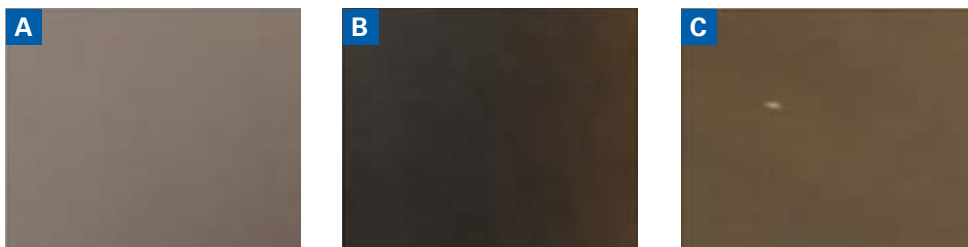


Figura 1 Foto dei campioni trattati: (a) campione brunito non protetto, (b) campione brunito protetto con vernice bicomponente a base acrilica, (c) campione brunito protetto con nanocoating

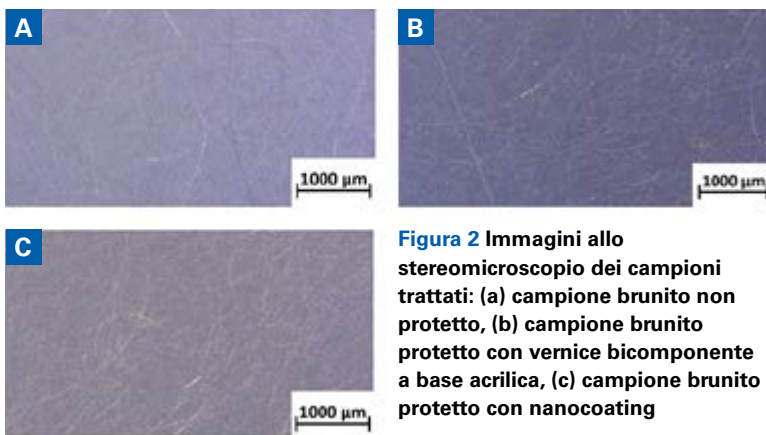


Figura 2 Immagini allo stereomicroscopio dei campioni trattati: (a) campione brunito non protetto, (b) campione brunito protetto con vernice bicomponente a base acrilica, (c) campione brunito protetto con nanocoating

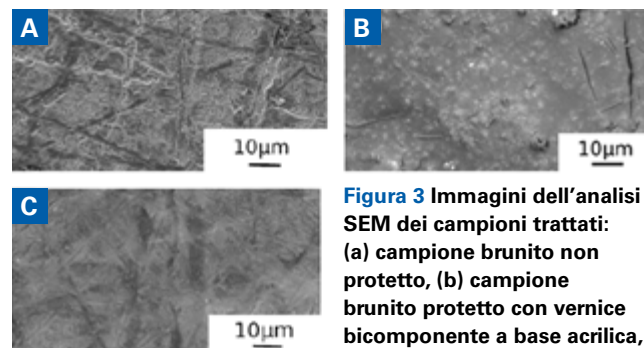


Figura 3 Immagini dell'analisi SEM dei campioni trattati: (a) campione brunito non protetto, (b) campione brunito protetto con vernice bicomponente a base acrilica, (c) campione brunito protetto con nanocoating

chimica di processo, è stata studiata anche la composizione elementare dello strato brunito con un'analisi SEM-EDS. È stato eseguito un test in nebbia salina NSS di 250 ore sul campione brunito non protetto, secondo normativa UNI EN ISO 9227:2017, impiegando la camera in nebbia salina SaltEvent SC500. Prove di impedenza in una soluzione al 3.5% di cloruro di sodio hanno permesso uno studio più approfondito della resistenza a corrosione del campione brunito e di quelli bruniti protetti con nanocoating e vernice acrilica, in modo da capire l'influenza del rivestimento sulle performances a corrosione e avere una guida sulla scelta del protettivo adatto. Questi test sono stati condotti con un potenziostato Amel 2549 (Amel S.r.l., Milano, Italia), affiancato ad un generatore di funzioni (Materials Instruments), oscillando intorno al potenziale a circuito aperto.

Un elettrodo al calomelano è stato usato come elettrodo di riferimento, mentre uno di platino come contro-elettrodo. Il range di frequenza selezionato per i test varia da 105 Hz a 10-2 Hz con una ampiezza di oscillazione di 10 mV. Prima dei test, i campioni sono stati immersi per 20 minuti in modo da stabilizzare il potenziale a circuito aperto (OCV). I da-

ti ottenuti dai test sono stati analizzati con il software Z-View per individuare i parametri chiave degli spettri di impedenza.

Risultati

3.1 Caratterizzazione

Vista l'importanza dell'impatto estetico, oltre che funzionale, di questa tipologia di rivestimento, è stato osservato l'effetto visivo a livello macroscopico di un trattamento di brunitura riuscito correttamente, ponendo l'attenzione anche sull'effetto finale che conferisce la diversa tipologia di vernice utilizzata. Il campione brunito (Fig. 1a) appare di una colorazione marrone, il campione protetto con vernice trasparente a base acrilica, 25 gloss, (Fig. 1b) appare di una colorazione più scura rispetto allo strato brunito non protetto, il campione protetto con nanocoating 80 gloss, (Fig. 1c) sembra avere la stessa colorazione del brunito non trattato.

Per avere maggiori informazioni sulla superficie da un punto di vista qualitativo, è stata eseguita un'analisi allo stereomicroscopio. (Figura 2). Lo studio allo stereomicroscopio mette in risalto il ruolo fondamentale che ha la tipologia di vernice, con relative caratteristiche di bagnabilità e glossaggio, sulla colorazione

finale del manufatto, alterando in modo più o meno marcato l'intensità della colorazione ottenuta dopo la brunitura. Il campione protetto con vernice trasparente bicomponente 2k a base acrilica (Fig. 2b), opaca, caratterizzata da un glossaggio di 25, sembra avere una gradazione di tonalità più scura rispetto al campione brunito non trattato (Fig. 2a). La differenza nella colorazione tra il campione brunito (Fig. 2a) e il pezzo protetto con nanocoating (Fig. 2c), caratterizzato da 80 gloss, risulta non essere significativa.

Per avere un'analisi più approfondita della morfologia superficiale del coating, non solo in termini di intensità del colore ma anche in termini di presenza di difetti, cricche o porosità, è stato effettuato uno studio al microscopio elettronico a scansione. (Figura 3) Le immagini al microscopio elettronico a scansione mostrano per tutti i campioni le caratteristiche morfologiche del layer brunito. È possibile notare l'assenza di cricche e porosità, segnale che il trattamento di brunitura è ben riuscito.

Lo strato brunito sembra essere comunque abbastanza uniforme, ad eccezione del campione protetto con vernice acrilica che è caratterizzato da piccole zone in cui è presente

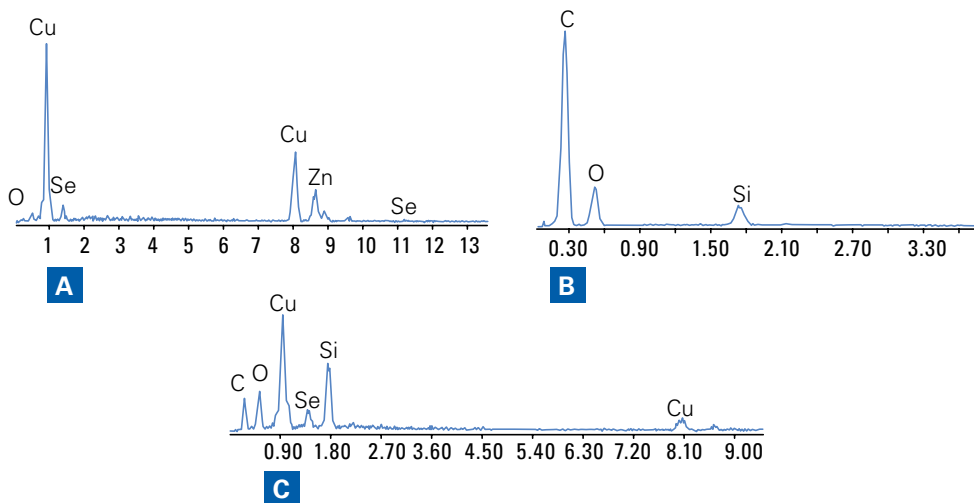


Figura 4 Spettro EDS dei campioni trattati: (a) campione brunito non protetto, (b) campione brunito protetto con vernice bicomponente a base acrilica, (c) campione brunito protetto con nanocoating

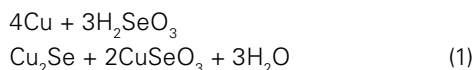
una maggior concentrazione del layer. [7,8]

È stata eseguita un'analisi SEM-EDS su tutti i campioni oggetto dello studio in modo da avere delle prime informazioni sugli elementi che caratterizzano i vari coating. (Figura 4)

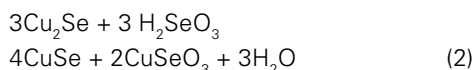
Il pattern del campione brunito (Fig. 4a) mette in evidenza la presenza di rame e zinco, elementi che caratterizzano il materiale base, e di selenio, che sembra essere il principale elemento del layer brunito; i pattern dei campioni coperti da protettivo trasparente rivelano prevalentemente picchi di carbonio e silicio, concordemente con la composizione delle due tipologie di vernici. Dallo spettro del campione trattato con nanocoating (Figura 4c), si rilevano inoltre picchi di rame e selenio, relativi agli strati sottostanti la vernice; tale condizione potrebbe essere legata allo spessore molto sottile del nanocoating, a causa delle modalità di applicazione. Per avere maggiori informazioni sulla composizione del coating, in particolare del coating brunito non protetto, su tale tipologia di campione è stata eseguita un'analisi XRD e i risultati sono riportati Figura 5. [9]

Lo spettro XRD mostra che il coating marrone ottenuto in seguito al processo di brunitura è formato principalmente dal composto seleniuro di rame, Cu_2Se .

Il meccanismo di brunitura a freddo in soluzioni a base di selenio e solfato di rame è suddiviso in due fasi [10]: inizialmente si ha un'ossidazione del rame in Cu_2Se , secondo l'equazione (1)



Successivamente si verifica l'ossidazione di Cu_2Se in CuSe , secondo l'equazione (2)



È possibile notare anche la presenza di zinco, Zn, elemento che caratterizza l'ottone e di ossido di rame, CuO , probabilmente legato all'ossidazione superficiale del rame della lega con l'ossigeno nell'atmosfera grazie all'esposizione all'aria del pezzo dopo il trattamento di brunitura.

3.2 Prove di corrosione

3.2.1 Prove di nebbia salina

Per effettuare un'indagine sulle proprietà a corrosione dei due diversi protettivi testati, nanocoating e vernice acrilica, è stato eseguito un test in nebbia salina, NSS test, per 250 ore, secondo la normativa UNI EN ISO 9227:2017. [11]

Dopo aver constatato che esiste una correlazione tra il numero di ore a cui sottoporre i manufatti all'atmosfera di cloruro di sodio e l'applicazione, si è deciso di effettuare il test NSS con 250 ore di esposizione: infatti, è stato riscontrato che per applicazioni di outdoor protetto (esposizione in ambiente esterno ma senza contatto diretto con le condizioni atmosferiche, ad esempio sotto una veran-

da, un portico, ecc) è consigliato avere un esito del test NSS per almeno 250 ore con assenza di difetti, ossidi o ruggine. Con l'intento di avere le condizioni ottimali per l'utilizzo in outdoor protetto è stata scelta questa tempistica di prova. In tabella 2 e 3 sono riportati i risultati del test.

Dopo 96 ore di esposizione del pezzo nella camera di nebbia salina si riscontra la formazione di lievi prodotti biancastri localizzati sui bordi del campione con vernice bicomponente acrilica. Al termine della prova si osservano sempre lievi prodotti biancastri e lievi alonature scure su tale tipologia di campione. (Figura 6a). Il campione con nanocoating dopo 96 ore non presenta difetti ma al termine della prova presenta moderati, non lievi, prodotti biancastri localizzati sui bordi del campione. (Figura 6b).

La prova non mostra una variazione significativa nel comportamento a corrosione dei due campioni. Per avere uno studio più accurato sono state eseguite delle prove di impedenza, prove di corrosione adatte soprattutto a testare le proprietà dei rivestimenti.

3.2.2 Prove di impedenza

Per valutare le proprietà a corrosione del layer brunito e dei differenti protettivi trasparenti usati sono stati eseguiti test di impedenza in una soluzione al 3.5% di cloruro di sodio. Per avere delle informazioni più complete sono stati testati i seguenti campioni: ottone non trattato, ottone brunito, ottone brunito protetto con vernice acrilica, ottone brunito protetto con nanocoating. Da una prima analisi grafica la resistenza a corrosione del rivestimento può essere qualitativamente considerata come la parte reale dell'impedenza a

PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DAL 1973 DI:

- IMPIANTI GALVANICI MANUALI ED AUTOMATICI PER IL TRATTAMENTO DELLE SUPERFICI
- IMPIANTI AUTOMATICI DI ASCIUGATURA, PASSIVAZIONE E DISOLEATURA PER BULLONERIA E MINUTERIA
- SCRUBBER DEPURAZIONE FUMI
- MANUTENZIONE E AMMODERNAMENTO IMPIANTI ESISTENTI



RIVENDITORE UFFICIALE ITALIA



Dove siamo

via Palude 8
23801 Calolziocorte (LC) - Italia
tel. +39 0341634746
email: info@cieinternational.com
web: www.cieinternational.com



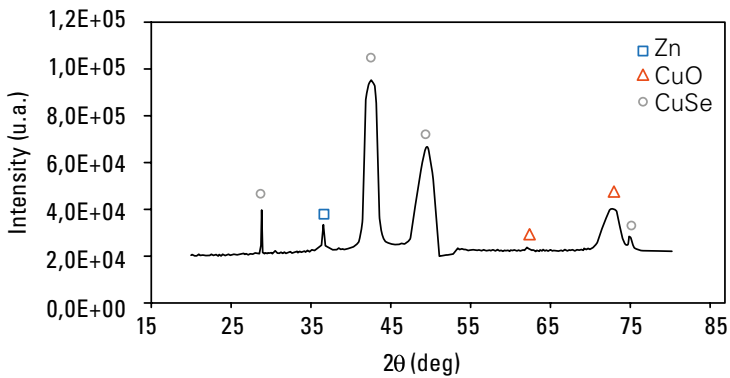


Figura 5 Spettro XRD della superficie del campione brunito brunita acrilica, (c) campione brunito protetto con nanocoating

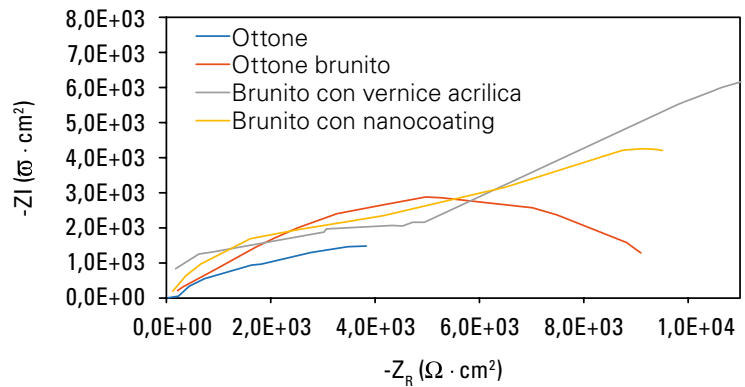


Figura 7 Diagramma di Nyquist relativo alle prove EIS eseguite sui vari campioni in soluzione 3.5% NaCl

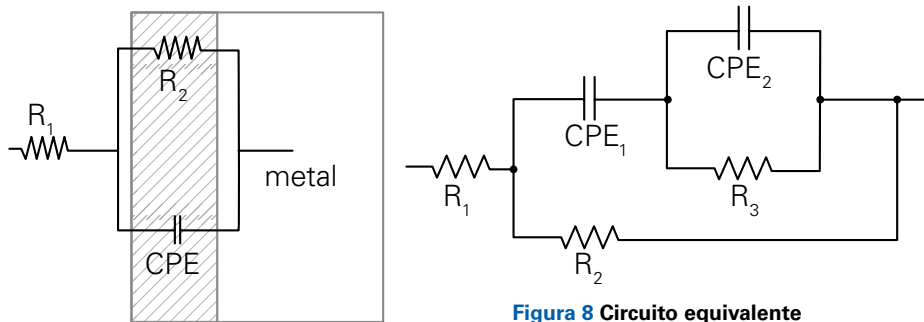


Figura 8 Circuito equivalente per il fitting dei dati sperimentali provenienti dai test EIS

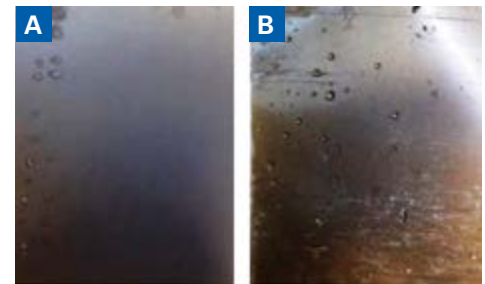


Figura 6 Confronto campioni al termine della prova (250 ore): (a) campione con vernice acrilica, (b) campione con nanocoating

Tabella 2 - Risultati prova NSS per campione con vernice acrilica

Campione con vernice acrilica	
Ore di esposizione	Osservazioni
72	Non si riscontrano difetti
96	Lievi prodotti biancastri localizzati sui bordi del campione
168	Lievi prodotti biancastri e alonature scure localizzati sui bordi del campione
250	Lievi prodotti biancastri e alonature scure localizzati sui bordi del campione

Tabella 3 - Risultati prova NSS per campione con nanocoating

Campione con nanocoating	
Ore di esposizione	Osservazioni
72	Non si riscontrano difetti
96	Non si riscontrano difetti
168	Prodotti biancastri moderati localizzati sui bordi del campione
250	Prodotti biancastri moderati localizzati sui bordi del campione

basse frequenze (intercetta dell'asse x) nel diagramma di Nyquist; in particolare quindi la resistenza del rivestimento è data dall'intersezione tra il ramo destro della curva e l'asse delle x. (Figura 7).

Il diagramma di Nyquist mette in evidenza che i campioni coperti da protettivo, vernice acrilica e nanocoating hanno un'ampiezza della curva maggiore e quindi una resistenza a corrosione più elevata rispetto al campione brunito e al campione di ottone non trattato. Si possono chiaramente identificare nel diagramma due diverse costanti di tempo nel caso dei campioni rivestiti con vernice ad indicare la presenza di un doppio strato (quello brunito e quello di vernice protettiva). Dall'osservazione del diagramma di Nyquist il campione protetto con vernice

Tabella 5 - Valori ricavati dall'analisi tramite circuito equivalente complesso (Fig. 9b) e Z view software

Campione	R_1 [W·cm ²]	R_2 [W·cm ²]	R_3 [W·cm ²]	CPE-1 [F cm ² Hz ¹⁻ⁿ]	CPE-2 [F cm ² Hz ¹⁻ⁿ]	n_1	n_2	chi square
Ottone brunito con vernice acrilica	100	27900	5500	3,02 E -5	2,06 E -05	0,8	0,6	0,02
Ottone brunito con nanocoating	100	15000	5500	2,4 E-4	4,67 E -05	0,74	0,6	0,017

Tabella 4 - Valori ricavati dall'analisi tramite circuito equivalente (Fig.9a) e Z view software per campione di ottone e ottone brunito

Campione	R_1 [W·cm ²]	R_2 [W·cm ²]	CPE-1 [F cm ² Hz ¹⁻ⁿ]	n_1	chi square
Ottone	100	8163	5,6 E -4	0,6	0,05
Ottone brunito	100	8300	7,33 E-5	0,55	0,06

acrilica sembra avere un valore di resistenza a corrosione maggiore. Per avere un'analisi più accurata e quantitativa, è stato eseguito un fitting dei dati sperimentali utilizzando il software Zview. Il circuito equivalente usato per il fitting dei dati sperimentali è riportato in figura 8, secondo le disposizioni trovate in letteratura per lo studio di coating protettivi a base di ossidi. [12-14]

Per quanto riguarda i campioni di ottone non trattato e il campione di ottone brunito è stato usato un circuito semplice (Figura 8a): R_1 rappresenta la resistenza dell'elettrolita, R_2 è la resistenza dello strato brunito o, nel caso del campione non rivestito, dello strato di ossido naturale. CPE-1 rappresenta l'elemento a fase costante, usato nel circuito equivalente al posto del condensatore per avere un fitting più accurato dei dati, il coefficiente n_1 rappresenta la frequenza di dispersione legata alle condizioni superficiali, come rugosità, difetti o porosità.

Per i campioni protetti da vernice acrilica o nanocoating, è necessario utilizzare un circuito più complesso in modo da tener conto del contributo alla resistenza a corrosione sia dello strato brunito, sia del protettivo trasparente superficiale (Figura 8b).

Dall'analisi quantitativa con il circuito complesso è possibile ricavare i seguenti parametri: R_1 , ovvero la resistenza dell'elettrolita, R_2 , la resistenza del protettivo trasparente superficiale, R_3 , ovvero la resistenza dello strato

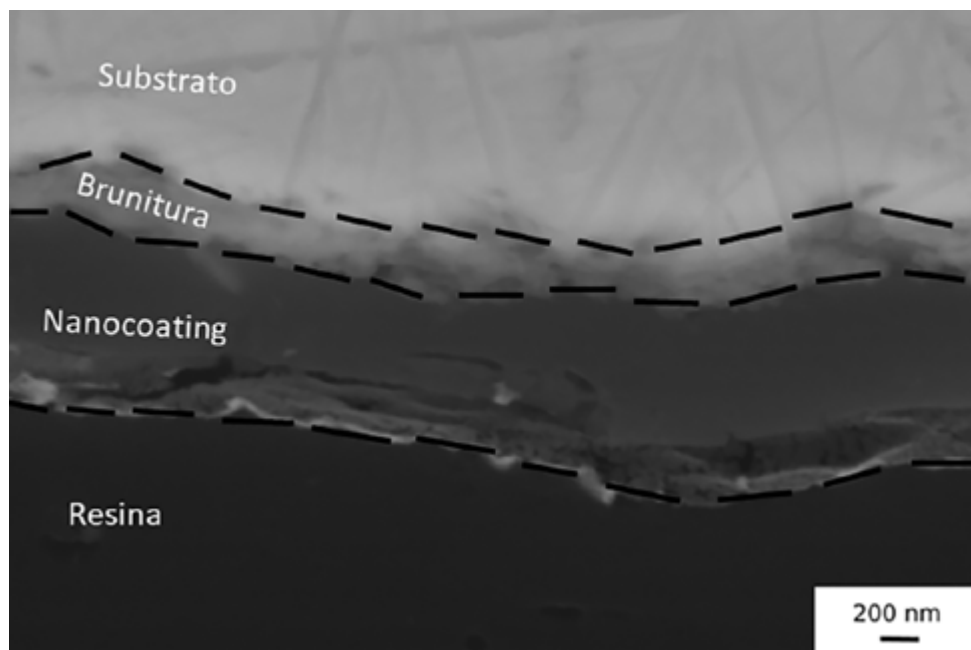


Figura 9 Immagine al SEM della sezione del campione brunito coperto da nanocoating

to brunito, CPE-1 e CPE-2, gli elementi a fase costante, n_1 e n_2 , le frequenze di dispersione legate alle condizioni superficiali, come rugosità, difetti o porosità. Nelle tabelle 4 e 5 sono riportati i risultati dell'analisi quantitativa. I risultati dell'analisi eseguita con Zview confermano le considerazioni effettuate inizialmente dall'osservazione del grafico.

Il campione brunito presenta un valore di R_1 leggermente più elevato rispetto al metallo non trattato. Il campione brunito protetto con vernice acrilica è caratterizzato da un valore di

resistenza R_2 di un ordine di grandezza maggiore rispetto a tutti gli altri campioni, pari a $2.79 \times 10^4 \cdot \text{cm}^2$. L'applicazione di nanocoating sullo strato brunito conferisce una resistenza R_2 maggiore rispetto all'ottone non trattato e a quello brunito, ma non superiore ai risultati ottenuti dopo l'applicazione della vernice acrilica. Per capire se le performance ottenute sono legate a una modalità errata di applicazione del nanocoating sulla superficie del pezzo, è stata eseguita un'analisi del campione in sezione al SEM in modo da rilevare

lo spessore dello strato protettivo. Va sottolineato che il valore di resistenza dello strato brunito, R_2 , considerando il circuito semplice ed R_3 , considerando il circuito complesso, non è perfettamente identico ma la differenza non è significativa, in quanto l'ordine di grandezza risulta invariato.

3.2.3 Spessore del nanocoating

Dall'osservazione al microscopio elettronico a scansione della sezione del campione brunito e protetto con nanocoating trasparente è possibile ricavare lo spessore del protettivo e dello strato brunito. (Figura 9)

Dall'analisi al SEM della sezione del campione, è stato rilevato lo spessore dello strato brunito pari a 300 nm, mentre lo spessore del nanocoating è pari a 923 nm.

Discussione e conclusione

Dall'analisi morfologica è emerso che il coating brunito, con e senza protettivi, presenta una buona qualità superficiale, con assenza di cricche e di difetti di grandi dimensioni. Lo strato brunito è stato realizzato con successo con un processo a temperatura ambiente e a singolo step, cosa molto promettente visti gli indubbi vantaggi tecnologici applicativi del processo a temperatura ambiente. Il colore del rivestimento ottenuto appare tendente al marrone, in linea con le attese, e l'aspetto estetico risulta gradevole, condizione fondamentale considerando il campo applicativo. Le prove in nebbia salina con esposizione dei pezzi nella camera per 250 ore, non sembrano mostrare una marcata differenza nella performance tra le due tipologie di vernici. Le prove di impedenza in una soluzione elettrolita al 3.5% di cloruro di sodio, hanno invece mostrato una maggiore resistenza a corrosione della vernice acrilica rispetto alla nanovernice. Tali conclusioni sono in disaccordo con i risultati attesi. Per indagarne la causa, è stato analizzato lo spessore dello strato di nanovernice: lo spessore è inferiore al micron e pari a 923 nm. La causa sembra essere la modalità di applicazione del prodotto. Comunque, entrambi i protettivi mostrano un aumento delle proprietà a corrosione rispetto al brunito non coperto.

Si consiglia di effettuare ulteriori test ottimizzando le modalità di applicazione del nanocoating sulla superficie, indagando anche la resistenza agli UV e al graffio.

Finanziamento: Questo progetto di ricerca è finanziato dalla regione Veneto attraverso il programma POR FESR Veneto 2014-2020, DGR n.805/2019, Azione 1.1.1., ID domanda 10235223.

Ringraziamenti: Un ringraziamento all'azienda Ni.Va. s.r.l. di Padova per aver sostenuto e finanziato il progetto in accordo con le disposizioni del POR FESR.

BIBLIOGRAFIA

- J. Kaup et al., Metal Coloring and finishing, 1914, New York
- Matthew, R. Patina: 300+ Coloration Effects for Jewelers & Metalsmiths; Interweave Press LLC.: Loveland, CO, USA, 2014; ISBN 9781620331392.
- Ravenscroft, K.N.;William, V.B. Composition and Method for Metal Coloring Process. U.S. Patent 6,309,476, 30 October 2001Author 1, A.B
- Walter R. Meyer, Process for blackening copper or copper alloy surfaces, US Patent 2364993, 1994
- X. Ye, H.N. Zhou, Colored Conversion films of Mo-S-Cu Cluster Compounds on a Copper Surface, Plating & Surface finishing, 1996, 142-145
- R. Hughes, M. Rowe, The coloring, bronzing and patination of metals, 1982, pag. 191
- D. Logori, A.G.Settimi, D.Hanoz, L. Pezzato, Microstructural Properties of Burnished 6060 Aluminum Alloy, Appl. Sci. 2021, 11, 4460
- R.Uma Rani, A. K. Sharma, S. M. Mayana, H. Bhojrai, D. R. Bhandari, Black permanganate conversion coatings on aluminum alloys for thermal control spacecraft
- R. Montanari, Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali
- J. M. Taguri, M. B. JAnjua, Development of superior colored finishes for copper and copper alloys, Electrodeposition and Surface treatment, 1972, p. 77-102
- Corrosion tests in artificial atmospheres. Salt spray tests., UNI EN ISO 9227:2017
- Pezzato, L.; Coelho, L.B.; Bertolini, R.; Settimi, A.G.; Brunelli, K.; Olivier, M.; Dabalà, M. Corrosion and mechanical properties of plasma electrolytic oxidation-coated AZ80 magnesium alloy. Mater. Corros. 2019, 70, 2103–2112. [CrossRef]
- Pezzato, L.; Babbolin, R.; Cerchier, P.; Marigo, M.; Dolcet, P.; Dabalà, M.; Brunelli, K. Sealing of PEO coated AZ91magnesium alloy using solutions containing neodymium. Corros. Sci. 2020, 173, 108741.
- Kendig, M. Electrochemical Impedance Analysis and Interpretation. ASTM Spec. Tech. Publ. 1993, 45, 582
- Venugopal, A.; Panda, R.; Manwatkar, S.; Sreekumar, K.; Krishna, L.R.; Sundararajan, G. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5 NaCl solution. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2012, 22, 700–710.
- Ezuber, H.; El-Houd, A.; El-Shawesh, F. A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater. Mater. Des. 2008, 29, 801–805. [CrossRef]
- Grilli, R.; Baker, M.A.; Castle, J.E.; Dunn, B.;Watts, J.F. Corrosion behaviour of a 2219 aluminium alloy treated with a chromate conversion coating exposed to a 3.5% NaCl solution. Corros. Sci. 2011, 53, 1214–1223. [CrossRef]. ■