

# Brunitura a freddo su acciaio inossidabile AISI 304

Debora Logori<sup>1</sup>, Alessio Settimi<sup>2</sup>, Denise Hanoz<sup>2</sup>, Luca Pezzato<sup>2</sup>, Manuele Dabalà<sup>2</sup>-  
<sup>1</sup>Ni.Va. srl; via Cristoforo Colombo 9, Campodarsego, 35011, Padova, logori@niva-line.it;  
<sup>2</sup>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.)

## ABSTRACT

A differenza della brunitura su acciai dolci, la brunitura a freddo degli acciai inossidabili è un processo ancora nuovo e in fase di studio. Questo articolo si pone l'obiettivo di studiare e industrializzare il processo di brunitura a temperatura ambiente di acciai inossidabili. La morfologia e la qualità superficiale del layer nero ottenuto sono state studiate con analisi al SEM, la composizione con analisi EDS-SEM e XRD, e le performance a corrosione con test in nebbia salina NSS, e test di polarizzazione anodica in soluzione al 3.5% di NaCl.

**Parola chiave** Brunitura, acciai inossidabili, selenio, corrosione

## 1. INTRODUZIONE

Nell'ultima decade la combinazione tra funzionalità e bellezza ha assunto sempre più importanza. 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 sulla superficie del metallo. [1] 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. [2]

La brunitura è stato uno dei primi processi sviluppati su metalli, in particolare su leghe ferrose. Questo tipo di trattamento crea un film sottile scuro, di colore nero, sulla superficie dell'acciaio o del ferro aumentando la resistenza a corrosione e sfruttando la semplice reazione chimica tra il metallo e le specie chimiche contenute nella soluzione utilizzata. La brunitura a caldo è stata sviluppata nel 1900 e prevedeva l'immersione dei manufatti da trattare in un bagno formato da idrossido di sodio, nitrato di sodio, nitrito di sodio; la soluzione veniva scaldata fino al punto di ebollizione (140-146°C) e i tempi di immersione variavano da 5 a 20 minuti, a seconda dell'intensità del colore cercato. La formazione del coating nero è legata alla conversione del ferro in magnetite, con formula chimica  $Fe_3O_4$ , grazie all'interazione tra la superficie del metallo e i composti chimici presenti nel liquido ossidante.

Per acciai dolci negli ultimi anni è stato implementato un processo di brunitura a freddo, con temperatura ambiente come parametro di processo e bagni a base di composti di selenio e rame. [3]

Questa soluzione mediamente acida presenta numerosi vantaggi rispetto al processo a caldo: richiede costi di gestione

del processo e dell'impianto inferiori, in termini di energia utilizzata per raggiungere la temperatura operativa di trattamento; evita lo sviluppo di vapori dannosi per l'operatore preservando non solo la conservazione del bagno ma anche la sicurezza dei lavoratori. [4]

Gli acciai inossidabili sono metalli caratterizzati da un'elevata stabilità grazie al naturale layer passivo che si forma sulla superficie del metallo costituito da ossidi e idrossidi di ferro e cromo. [5] Pertanto, lo strato nero su substrato di acciaio inossidabile è stato finora ottenuto immergendo i manufatti in soluzioni liquide fortemente ossidanti a base di nitrato di sodio e potassio con temperature operative di 510°C. [6,7] L'obiettivo di questo progetto di ricerca è lo sviluppo di un processo di brunitura a temperatura ambiente in grado di creare un film nero sottile su una base di acciaio AISI 304 in modo da avere un trattamento industrializzabile, con costi di gestione e parametri di processo adeguati.

## 2. MATERIALI E METODI

Come substrato per il trattamento di brunitura a freddo è stato utilizzato un acciaio AISI 304. La composizione dei campioni è riportata in Tabella 1.

Vista l'importanza dell'impatto estetico, oltre che funzionale, di questa tipologia di rivestimento, in Figura 1 è possibile osservare l'effetto visivo a livello macroscopico di un trattamento di brunitura riuscito correttamente, come obiettivo finale del processo che si va a studiare.

I campioni di metallo, prima della brunitura, sono stati puliti utilizzando una soluzione di sgrassaggio, per rimuovere eventuali tracce di olio o grasso derivanti da lavorazioni precedenti di taglio della lamiera. La superficie è stata successivamente sottoposta a trattamenti meccanici. Il trattamento di colorazione è stato effettuato tramite immersione del manufatto nella soluzione ossidante a base di acido cloridrico, acido selenioso, solfato di rame per 2 minuti a 25°C. La soluzione acquosa di brunitura è caratterizzata dalla seguente composizione: 2% di solfato di rame, 1% di acido fosforico, 4.5% di acido selenioso, 1% di trade secrets.

**Tabella 1 - Composizione dell'acciaio inossidabile AISI 304 (%wt)**

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	N%	Ni%
<b>AISI 304</b>	0.07	1.00	2.00	0.045	0.03	18.00	0.11	8.00



Figura 1 - Immagine della superficie brunita a livello macroscopico

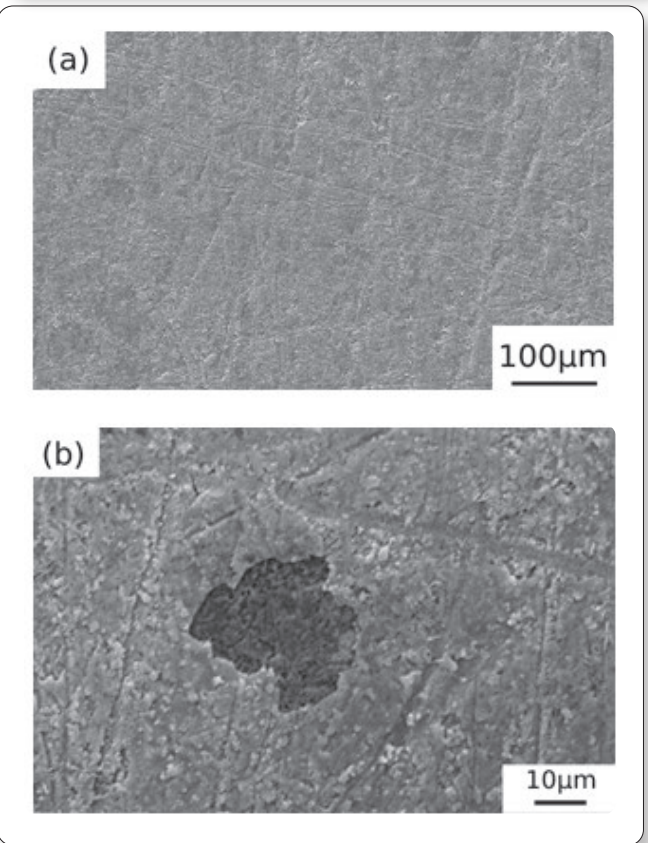


Figura 2 - Immagini al SEM dello strato brunito (2 a), focus su una zona locale (2 b)

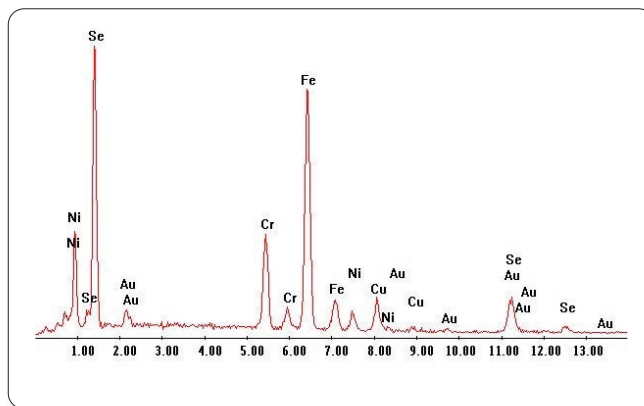


Figura 3 - Spettro EDS relativo ad analisi estesa della superficie brunita

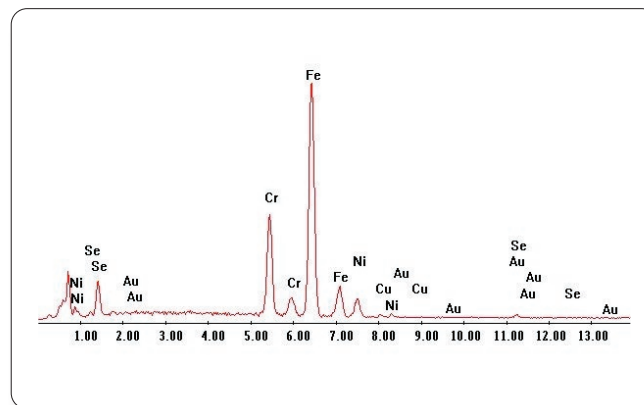


Figura 4 - Spettro EDS del dettaglio della zona scura in Fig. 2b

L'intero processo è schematizzato in cinque fasi.

- Pulizia chimica e meccanica
- Risciacquo in acqua
- Colorazione: immersione per 2 minuti nella soluzione ossidante a 25°C, fino alla formazione del coating nero superficiale
- Risciacquo in acqua
- Asciugatura e esposizione all'aria.

In alcuni campioni lo strato brunito è stato successivamente coperto con cera: in particolare sono state impiegate cera naturale e cera sintetica (a base di cere idrocarburiche, trementina, acetato di etile).

Per valutare le peculiarità della superficie di ciascun campione, è stato utilizzato 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 nero è stata eseguita un'analisi XRD, utilizzando un diffrattometro Siemens D500 (Monaco, Germania), con raggi  $\text{CuK}\alpha$  e angolo  $2\theta$  da  $20^\circ$  a  $80^\circ$  ( $0.05^\circ$  per step, 5 secondi di conteggio per step). Per avere maggiori informazioni da collegare alla chimica di

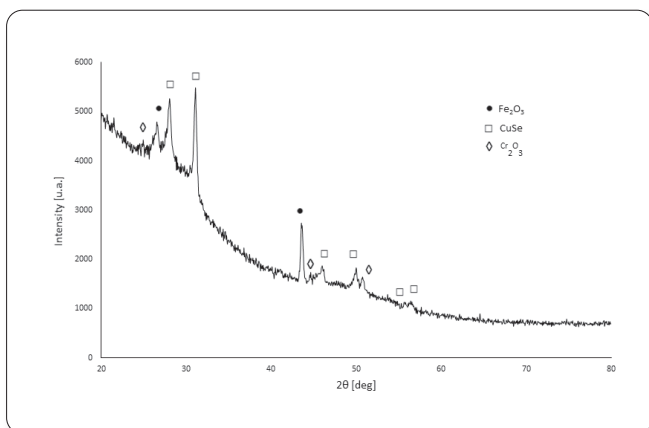


Figura 5 - XRD pattern della superficie brunita



Figura 6 - Immagine del campione di acciaio inossidabile brunito dopo 250 ore di test NSS

processo, è stata studiata anche la composizione elementare dello strato brunito con un'analisi SEM-EDS. Prove potenziodinamiche in soluzione al 3.5% di cloruro di sodio hanno permesso lo studio della resistenza a corrosione del campione brunito e di quelli bruniti protetti con cera naturale e sintetica, in modo da capire l'influenza del rivestimento sulle performance 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), impiegando un elettrodo al calomelano come elettrodo di riferimento, un elettrodo di platino come contro elettrodo ed una velocità di scansione di 5 mV/s.

È, inoltre, 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.

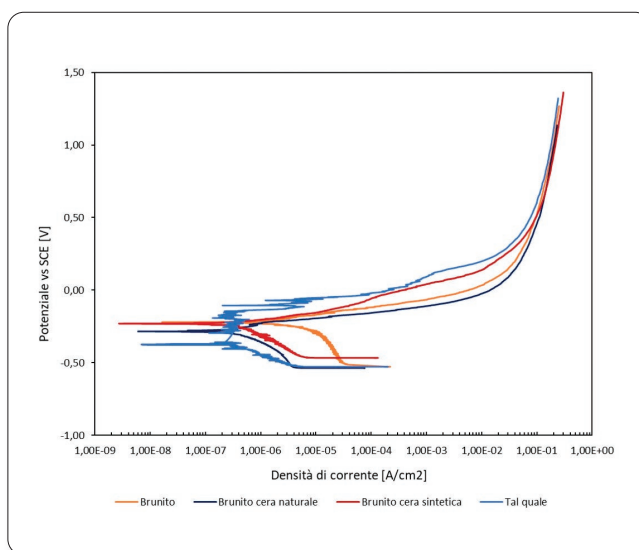


Figura 7 - Grafico dei test di polarizzazione anodica in soluzione 3.5% di NaCl

### 3. RISULTATI

#### 3.1 Analisi superficiale

L'analisi superficiale del coating nero, in termini di uniformità e presenza di porosità o cricche, è stata eseguita con l'osservazione dei campioni al SEM ed i risultati sono osservabili in Fig.2.

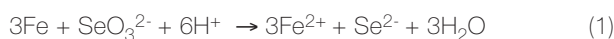
Dalle immagini è possibile verificare l'assenza di cricche e porosità: il coating nero, infatti, è abbastanza uniforme. [9,10] La figura 2 b presenta una piccola zona di acciaio inossidabile non rivestito. Per confermare questa ipotesi è stata eseguita un'analisi SEM-EDS sulla superficie brunita (Figura 3) e sulla zona scura di interesse (Figura 4).

Lo spettro EDS riportato in figura 4 conferma che la zona scura presente nell'immagine SEM ottenuta con elettroni backscattered (figura 2 b) è una zona di metallo non rivestito. Infatti, nella figura 4 è possibile osservare che il picco del ferro è molto alto, mentre il picco del selenio risulta essere molto basso, in contrasto con la figura 3 relativa allo strato brunito.

Lo studio tramite EDS rileva, inoltre, la presenza di rame e selenio sulla superficie, che sembrerebbero essere gli elementi che caratterizzano il coating brunito; la presenza di oro, invece, è legata al processo di doratura del campione prima dell'osservazione al SEM. Il Nichel, il ferro e il cromo sono gli elementi caratteristici dell'acciaio inossidabile. Per avere maggiori informazioni sulla composizione del rivestimento è stata eseguita un'analisi XRD.

Lo spettro dell'XRD (Figura 5) mostra che il coating nero ottenuto sull'acciaio inossidabile è formato principalmente da seleniuro di rame, CuSe.

Il meccanismo di brunitura a freddo dell'acciaio in soluzioni a base di rame e selenio è suddiviso in due fasi: [11] inizialmente si verifica una reazione di ossido-riduzione tra il ferro e l'acido selenioso, portando alla formazione di ioni  $Fe^{2+}$  and  $Se^{-2}$ , secondo l'equazione (1).



Successivamente lo ione  $\text{Cu}^{+2}$ , disciolto in soluzione e adiacente alla superficie del campione, reagisce con  $\text{Se}^{-2}$  formando il coating nero di  $\text{CuSe}$ , secondo l'equazione (2).



Dallo spettro XRD si osserva anche la presenza di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ipotizzando che si formino per ossidazione superficiale dei principali componenti in lega dell'AISI 304, cromo e ferro, a contatto con l'atmosfera, dopo l'estrazione del campione dalla soluzione di brunitura e il successivo lavaggio.

### 3.2 Resistenza a corrosione

#### 3.2.1 Prove di nebbia salina NSS

Per indagare in modo approfondito le performance a corrosione del layer nero e verificare la necessità di applicare un protettivo al coating brunito, è stato eseguito un test in nebbia salina per 250 ore, secondo normativa UNI EN ISO 9227:2017. [12] Dopo aver osservato che esiste una correlazione tra il numero di ore a cui sottoporre i manufatti all'atmosfera di cloruro di sodio e l'applicazione del manufatto, in caso di assenza di difetti nel corso della prova, si è deciso di effettuare il test con 250 ore di esposizione: infatti, è stato riscontrato che per applicazioni outdoor protetto (esposizione in ambiente esterno ma senza contatto diretto con le condizioni atmosferiche, come ad esempio sotto una veranda, un portico, ecc) è consigliato avere un esito del test NSS per 250 ore con assenza di difetti, ossidi o ruggine. Proprio con l'intento di avere le condizioni ottimali per l'utilizzo outdoor è stata scelta questa tempistica di prova.

Nella Tabella 2 sono riportati i risultati del test.

Dopo 96 ore di esposizione del rivestimento all'atmosfera della camera di prova si osserva l'inizio di formazione di ruggine. Al termine della prova la ruggine è diffusa su tutta la superficie del pezzo (Figura 6). Purtroppo le condizioni necessarie per esporre i manufatti così trattati in ambienti esterni coperti non sono state rispettate. Di qui la necessità di un'ulteriore protezione del rivestimento ottenuto mediante resina protettiva.

#### 3.2.2 Prove di polarizzazione anodica

Per valutare le performance a corrosione del layer brunito e dei diversi tipi di protettivi sono stati eseguiti test potenziodinamici in una soluzione al 3.5% di NaCl. Sono stati testati i seguenti campioni: acciaio inossidabile tal quale (non trattato), acciaio brunito, acciaio brunito protetto con cera naturale e acciaio brunito protetto con cera sintetica. I risultati dei test sono riportati in Figura 7 e Tabella 3.

Dall'intersezione tra le tangenti del tratto anodico e catodico di ogni curva ottenuta presente nel grafico, è possibile ricavare i valori di potenziale di corrosione,  $E_{corr}$ , e della densità di corrente di corrosione,  $i_{corr}$ . [13]. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 3. Il potenziale di corrosione presenta valori molto simili per tutti i campioni, con una differenza tra valore minimo e massimo inferiore al 10%. Il parametro di riferimento [14,15] per questa tipologia di prove è la densità di corrente di corrosione, direttamente correlata alla velocità di corrosione secondo la legge di Faraday: (equazione 3)

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad (3)$$

**Tabella 2. Risultati test di nebbia salina NSS sul campione brunito**

Ore di esposizione	Osservazioni
72	Non si riscontrano difetti
96	Ruggine lieve diffusa sulla superficie del campione
168	Ruggine moderata diffusa sulla superficie del campione
250	Ruggine marcata diffusa sulla superficie del campione

**Tabella 3. Risultati dei test di polarizzazione anodica**

Parametri	Tal quale	Brunito	Brunito cera naturale	Brunito cera sintetica
$E_{corr}$ [V]	-0.3	-0.23	-0.27	-0.25
$i_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$2.8 \cdot 10^{-6}$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$
CR [mm/yr]	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$3.03 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$

Dove  $K_1 = 3,27 \cdot 10^{-3}$  mm g/mA cm yr,  $\rho$  è la densità della specie anodica, EW è il peso equivalente.

Pertanto, a parità di densità, composizione, peso equivalente, minore è il valore  $i_{corr}$ , minore sarà la velocità di corrosione, CR, e maggiore sarà la resistenza a corrosione.

Da un confronto generale emerge che il campione brunito privo di protettivi superficiali è caratterizzato da una densità di corrente di un ordine di grandezza maggiore rispetto a tutti gli altri campioni testati; ha quindi una velocità di corrosione CR maggiore e una resistenza a corrosione minore, come confermano i valori CR in tabella 3. Il protettivo a base di cera sembra avere un effetto migliorativo sulla resistenza a corrosione portando a valori di Corrosion Rate, CR, dell'ordine di , stesso ordine di grandezza del tal quale e un ordine di grandezza inferiore rispetto al brunito non coperto.

## 4. DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Dall'analisi morfologica è emerso che il rivestimento nero ottenuto presenta una buona qualità superficiale, con assenza di porosità o cricche. È presente solo una piccola zona non coperta dal rivestimento; tale condizione è riconducibile a come viene eseguito il processo, in particolare ai tempi brevi di trattamento e conseguentemente all'ottenimento di spessori molto sottili del layer superficiale.

Dal test di nebbia salina, NSS, è possibile osservare che il metallo brunito e privo di protettivi non può essere utilizzato per applicazioni outdoor; tali applicazioni, infatti, dovrebbero essere supportate dall'assenza di difetti e ruggine per almeno tutta la durata del test, almeno 250 ore.

Il trattamento di brunitura potrebbe essere adatto per utilizzi indoor, ma comunque in zone non soggette a elevati gradi di umidità. Tuttavia, i test potenziodinamici indicano che una protezione applicata sopra il layer nero, che sia cera sintetica o naturale, incrementa la resistenza a corrosione; pertanto, è comunque consigliabile l'uso di cera o altre forme di protettivi.

Per applicazioni specifiche è necessario effettuare ulteriori

test, considerando le condizioni operative reali. È consigliato svolgere, inoltre, ulteriori prove anche su altre tipologie di protettivi trasparenti superficiali.

**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

1. Matthew, R. Patina: 300+ Coloration Effects for Jewelers & Metalsmiths; Interweave Press LLC.: Loveland, CO, USA, 2014; ISBN 9781620331392.
2. 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
3. P. Jarvi, Room Temperature Blackening Solution, US Patent 4 728 365, Mar 1 1988 R. Farrell, Blackening of ferrous metals, Surface treatments
4. C. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steel-chemistry, structure and growth, Electrochimica Acta 48 (2003) 1093-1104
5. I. Clayton Clingan, Coloring Stainless Steel, US Patent 2 431 986, Dec. 2, 1947
6. T. Smollett, B. Stipanovic, Black oxide coating for stainless steel, US PATENT 3915759, Oct 28, 1975
7. R. Montanari, Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali
8. D. Logori, A.G.Settimi, D.Hanoz, L. Pezzato, Microstructural Properties of Burnished 6060 Aluminum Alloy, Appl. Sci. 2021, 11, 4460
9. R.Uma Rani, A. K. Sharma, S. M. Mayanna, H. Bhojrai, D. R. Bhandari, Black permanganate conversion coatings on aluminum alloys for thermal control spacecraft
10. Z. ZhangCheng, Compound Layer Blackening of Steel at room temperatures, Plating and Surface Finishing, December 2003
11. D. Tromans, Anodic Polarization Behavior of Mild Steel in Hot Alkaline Sulfide Solutions, J. Electrochem. Soc., June 1980
12. Corrosion tests in artificial atmospheres. Salt spray tests., UNI EN ISO 9227:2017
13. R. Govindasamy, S. Ayappan, Study of corrosion inhibition properties of novel semicarbazones on mild steel in acidic solutions, J. Chil. Chem. Soc, 60, N°1 (2015)
14. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM G 102

# ASSOCIATEVI A A.I.F.M.

**Quote associative (comprehensive dell'abbonamento alla rivista "Galvanotecnica e nuove finiture"):**

- Socio sostenitore 700,00 euro
- Socio ordinario 350,00 euro
- Socio studente 50,00 euro

***Per maggiori informazioni sui servizi dedicati ai soci e sulle modalità di iscrizione rivolgersi alla Segreteria A.I.F.M.: [info@galvanotecnica.org](mailto:info@galvanotecnica.org) - tel.: 339 8458916***