



Università degli Studi di Padova

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

TITANIOCROMIA TRAMITE OSSIDAZIONE ANODICA

RELATORE

PROF. VINCENZO PALMIERI

CORRELATORE

DOTT.SA VANESSA RAMPAZZO

LAUREANDO

CRISTIAN PIRA

matricola n° 471269-MT

ANNO ACCADEMICO 2003-2004

Introduzione

La colorazione del titanio ha assunto notevole importanza in questi ultimi trent'anni, da quando cioè questo materiale, inizialmente utilizzato solo in campo militare nei settori aerospaziale e aeronautico, è diventato di uso comune. Ha trovato infatti impiego nei campi più disparati, da quello chimico ed elettrochimico, a quelli meccanico, petrolchimico, energetico, dei trasporti aerei, terrestri e marini, architettonico, del restauro dei monumenti, alimentare, biomedico e sportivo; ovvero in tutti quei settori in cui sono necessarie le sue caratteristiche di leggerezza, resistenza meccanica, inossidabilità e ipoallergenicità.

Tecnica principe per la colorazione del titanio è l'ossidazione anodica, che produce una colorazione di interferenza. Rispetto al titanio "nudo", il titanio anodizzato trova impiego principalmente per motivi estetici, dato che già naturalmente il titanio si ricopre di una sottile patina incolore di ossido che lo protegge dalla corrosione. Bisogna però aggiungere che lo strato di ossido colorato migliora la già ottima resistenza alla corrosione e riduce il rilascio di ioni del metallo quando è impiantato nel corpo umano (rilascio peraltro molto basso anche in assenza dell'anodizzazione); per questo motivo, talvolta, la finitura della superficie delle protesi ortopediche in titanio (caso classico è quello delle protesi d'anca) prevede un'ossidazione che dà colori di interferenza [1]. Altri campi di utilizzo dell'anodizzazione, oltre a quello già citato delle protesi ortopediche, sono quello delle attrezzature sportive (mazze da golf, biciclette, sci, racchette da tennis); e quello delle applicazioni architettoniche, dove l'aspetto attraente e la resistenza agli agenti atmosferici lo inseriscono tra i materiali ideali, nonostante il prezzo relativamente elevato del titanio. La maggioranza delle realizzazioni architettoniche in titanio colorato si trova in Giappone, dove vanno ricordate la sede del Golf Club di Hanasysyachi (azzurro chiaro), il Tempio di Daitokuji Oublaiin (verde) e l'opera più nota, la Art Tower di Mito realizzata da Arata Isozaki, che presenta sia colori di interferenza (blu chiaro, azzurro argento, giallo) che tinte di altra natura (marrone e grigio). Il titanio anodizzato, grazie alla sua ipoallergenicità, leggerezza, resistenza e soprattutto alla bellezza delle sue tinte è presente sia in gioielleria che nelle montature degli occhiali.

La colorazione assunta dal titanio ossidato elettrochimicamente, come precedentemente accennato, è una colorazione di interferenza, funzione dello spessore della pellicola di ossido cresciuto, determinato a sua volta dalla

differenza di potenziale applicata. Lo spessore dell'ossido varia da qualche nm a qualche centinaio e le tinte che si ottengono sono brillanti e spaziano in un'ampia gamma di colori: oro, viola, blu, azzurro, celeste, verde, fucsia, per citare i principali.

I colori prodotti dall'ossidazione anodica del titanio furono studiati per la prima volta nel 1967 da due ricercatori inglesi, Cotton e Hayfield [2], e sono stati oggetto di numerosi lavori del professore del politecnico di Milano Pietro Pedefferri che, oltre a realizzare dei veri e propri quadri con le tinte di interferenza del titanio ossidato elettrochimicamente, per primo, assieme al designer James Rivière, ha utilizzato il titanio anodizzato per la realizzazione di gioielli e monili [3]. Pedefferri va inoltre ricordato per aver brevettato numerose soluzioni [4] che si prestano bene all'ossidazione elettrochimica del titanio, quali, per esempio: acido cloridrico, solforico, citrico, nitrico, cloruro di sodio, citrato d'ammonio, idrossido di sodio.

Scopo di questa tesi è completare il brevetto, dimostrando la presenza di ulteriori soluzioni adatte all'ossidazione del titanio con risultati paragonabili alle soluzioni brevettate; studiare inoltre l'influenza dell'agitazione, della finitura iniziale del titanio, della prepassivazione e della temperatura, sul processo; vagliare infine la possibilità di verniciare l'ossido colorato, al fine di preservarlo dai segni lasciati dal contatto con le mani¹.

¹ La superficie del titanio anodizzato cambia colore quando viene bagnata con acqua o altri liquidi, per poi riprendere il colore iniziale quando viene asciugata. Il velo di unto lasciato dal contatto con le mani sortisce lo stesso effetto, che viene eliminato dalla semplice pulizia con acqua e sapone e successiva asciugatura [3].

capitolo 1

CENNI TEORICI

1.1 L'ossidazione anodica del titanio

L'ossidazione anodica è un processo elettrochimico realizzato per ispessire e stabilizzare il film di ossido su alcuni metalli e leghe. I metalli principali in cui viene utilizzata sono Al, Cu, Cd, Fe, Mg, Zn, Ti, Nb e Zr.

L'anodizzazione si realizza collegando al polo positivo (anodo) di una cella elettrolitica il metallo da ossidare e al catodo (-) una lastrina di un conduttore inerte alla soluzione elettrochimica, quale possono essere ad esempio carbonio, piombo, nichel e acciaio inossidabile, platino o titanio. Quando il circuito è chiuso gli elettroni vengono estratti dal metallo posto all'anodo e ritornano nella soluzione elettrolitica attraverso il catodo, dove reagiscono con l'idrogeno dell'acqua formando idrogeno molecolare. I cationi del metallo formati all'anodo reagiscono con l'acqua formando uno strato di ossido sul metallo.

Il meccanismo di crescita anodica del film di ossido, in particolare quelli di alluminio e tantalio, sono stati oggetto di numerose ricerche. Le regole generali che regolano l'ossidazione anodica del titanio sono le medesime, ma vi sono alcune controversie dovute alle diverse opinioni sulla composizione di tale ossido [5]. In accordo con alcuni autori [6, 7] il primo passo nell'ossidazione anodica del titanio consiste nella formazione di uno strato di ossigeno assorbito (o di alcune specie ossigenate) nella superficie del metallo, o più precisamente nella superficie del preesistente "naturale" film di ossido. La natura di tale assorbimento non è stata ancora spiegata. Il meccanismo della "prima passivazione" è difficile da stabilire, ma è certo che la formazione delle due fasi separate è preceduta (o al limite accompagnata) dalla polarizzazione del doppio strato all'interfaccia metallo-elettrolita [8]. La presenza di specie ossidabili è essenziale per l'ossidazione [9]. La crescita è probabile che sia influenzata in modo eguale dal trasferimento degli ioni Ti^{2+} e O^{2-} sullo strato di ossido già cresciuto e questo suggerisce che il meccanismo di crescita dell'ossido sia il medesimo di quello dell'ossidazione in un gas [10].

Molti autori suppongono una relazione lineare tra lo spessore del film di ossido cresciuto e il potenziale finale applicato, indipendente dalla densità di corrente [3, 11]. Lo spessore dell'ossido è dell'ordine dei 20 \AA V^{-1} . In letteratura si trovano, a

seconda delle tecniche di misurazione utilizzate i valori di 18 [12], 22 [13] e 23.4 [14] Å V⁻¹. La spessore aumenta con l'aumentare della temperatura [15].

Come si accennava precedentemente la composizione dell'ossido è stata oggetto di controversie. Molti autori sostengono sia costituito da TiO₂, altri che sia ossigeno deficiente e alcuni che l'ossigeno sia in eccesso [5]. Altri autori ancora sostengono che sia composto da una miscela di ossidi di titanio, che include TiO, Ti₂O₃ e TiO₂ [5]. Questa controversia è dovuta al fatto che molti autori non hanno misurato direttamente il rapporto Ti:O nel film di ossido, ma sono giunti ai risultati stechiometrici da misure di struttura [5]. Attualmente si pensa che l'ossido consista in TiO₂, non necessariamente stechiometrico, in cui per la migrazione degli atomi del metallo si ha un eccesso di atomi di titanio in prossimità dell'interfaccia ossido-metallo e un eccesso di atomi di ossigeno all'interfaccia ossido-soluzione [16]. Le tre forme cristalline della TiO₂ (rutilo, anatasio, brookite) e anche forme amorfe sono state trovate nell'ossido cresciuto anodicamente [5]. Le differenti strutture sono dovute alle differenti condizioni di crescita dell'ossido.

La resistività dell'ossido è $6 \times 10^{17} \Omega \text{ cm}$ e l'indice di rifrazione è compreso nel range 2.2 – 2.5.

1.2 I colori di interferenza

Il termine interferenza è riferito a quei fenomeni di sovrapposizione ottenuti con onde emesse da due o più sorgenti coerenti, dove per sorgenti coerenti, si intendono le sorgenti di due o più onde per cui in un qualsiasi punto la differenza di fase tra queste onde è costante nel tempo.

L'interferenza dovuta alla riflessione della luce sulle due superfici di una lamina sottile di una sostanza trasparente è il fenomeno che da origine ai colori del titanio anodizzato, in cui la lamina sottile trasparente è l'ossido di titanio cresciuto elettrochimicamente.

Fisicamente l'interferenza su lamine sottili viene spiegata come segue. Supponiamo di osservare a piccoli angoli rispetto alla normale una lamina sottile spessa d , formata da una superficie trasparente con indice di rifrazione n_2 , poggiata su di una superficie con indice di rifrazione n_3 . Il mezzo su cui si propaga la radiazione prima di incontrare la lamina ha indice di rifrazione n_1 . Mettiamoci nel caso del titanio anodizzato, per cui $n_2 > n_1$ e $n_2 > n_3$. Una parte della luce incidente sulla lamina è riflessa sulla superficie superiore; l'onda trasmessa si propaga nella lamina ed è parzialmente riflessa dalla superficie inferiore; la parte riflessa riattraversa la lamina ed emerge nel primo mezzo con direzione parallela a quella del primo raggio riflesso. Le due onde giungono all'occhio sfasate sia per la differenza di cammino ottico che per lo sfasamento di π subito alla prima riflessione e interferiscono sulla retina.

Riferiamoci all'incidenza normale per un calcolo quantitativo. L'interferenza è prodotta da due onde sfasate complessivamente di $\delta = k(r_1 - r_2) + p$; ricordando [17] che $k = 2\pi/\lambda_0$ (dove con λ_0 indichiamo la lunghezza d'onda nel vuoto) e che la differenza di cammino ottico è $2n_2d$ si ottiene:
$$\delta = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda_0} + \pi$$

L'interferenza è costruttiva o distruttiva se:

$$\delta = 2m\pi \quad d = (2m - 1) \frac{\lambda_0}{4n_2} \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad \text{INTERFERENZA COSTRUTTIVA}$$

$$\delta = (2m' + 1)\pi \quad d = m' \frac{\lambda_0}{2n_2} \quad m' = 0, 1, 2, \dots \quad \text{INTERFERENZA DISTRUTTIVA}$$

La colorazione è ottenuta per sottrazione: per ogni spessore maggiore di $\lambda_0/2n_2$ vengono a mancare dalla luce bianca alcune lunghezze d'onda che interferiscono in modo più distruttivo di altre; il colore risultante è somma delle lunghezze d'onda rimanenti.

1.3 La misura del colore

Una delle prime tecniche per la misura del colore fu ideata nel 1905 dall'artista americano A. H. Munsell che consisteva in una serie di numerosi gettoni di carta colorata classificati secondo la tinta (tinta di Munsell), la luminosità (valore in notazione di Munsell) e la saturazione (croma di Munsell) per un confronto visivo con colore campione.

Nel 1931 la CIE (acronimo di Commission Internationale de l'Eclairage) ha sviluppato un modello, denominato spazio colorimetrico Y_{xy} , basato sui valori tristimolo XYZ definiti sempre dalla CIE. Il concetto per i valori tristimolo XYZ è basato sulla teoria dei tre componenti della visione del colore, che afferma che l'occhio possiede dei recettori per i tre colori primari (rosso, verde e blu) e che

tutti i colori sono visti come combinazione di questi tre colori primari. La CIE ha definito che l'Osservatore Standard debba avere le funzioni colorimetriche $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ indicate nella figura 1. I valori tristimolo sono così definiti [18]:

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad Y = \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad Z = \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

dove:

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

$S(\lambda)$: distribuzione spettrale relativa dell'illuminante

$\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$: funzioni (colorimetriche) per l'Osservatore Standard a 2° CIE (1931)

$R(\lambda)$: riflettanza spettrale del campione

L'Osservatore Standard utilizza un campo di osservazione di 2°. Nel 1964 la CIE ha definito un ulteriore Osservatore Standard basato sul campo di osservazione a 10° e definito Osservatore Standard Supplementare a 10° (figura 2).

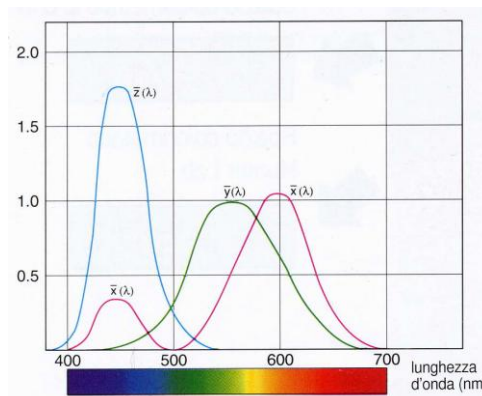


Figura 1

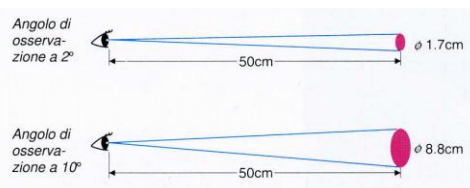


Figura 2

I valori tristimolo X_{10} , Y_{10} , Z_{10} sono definiti nel medesimo modo di quelli con Osservatore Standard a 2° , ma con la sostituzione delle funzioni colorimetriche $\bar{x}_0(\lambda)$, $\bar{y}_0(\lambda)$, $\bar{z}_0(\lambda)$ a quelle $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ (figura 3).

I valori tristimolo sono utili per la definizione di un colore, ma i risultati non sono facilmente visualizzabili. Pertanto, la CIE ha definito, sempre nel 1931, anche uno spazio colorimetrico Y_{xy} , in cui Y è la luminosità (ed è identico al valore tristimolo Y) mentre x e y sono le coordinate della cromaticità calcolate dai valori tristimolo XYZ .

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z}$$

Il diagramma di cromaticità x,y per questo spazio colorimetrico è riportato in figura 4.

Lo spazio colorimetrico $L^*a^*b^*$ (chiamato anche CIELAB) è stato introdotto nel 1976 dalla CIE per eliminare uno dei più grandi problemi dello spazio originale colorimetrico Y_{xy} : le distanze uguali sul diagramma di cromaticità x, y non corrispondevano alle differenze di colore percepite come uguali. In questo spazio colorimetrico L^* indica la luminosità, mentre a^* e b^* sono le coordinate di cromaticità. In figura 5 è riportato il diagramma di cromaticità a^*, b^* . In questo diagramma a^* e b^* indicando le direzioni del colore: $+a^*$ è la direzione del rosso, $-a^*$ è la direzione del verde, $+b^*$ è la direzione del giallo e $-b^*$ è la direzione del blu.

I valori di L^* , a^* , e b^* sono così definiti:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16$$

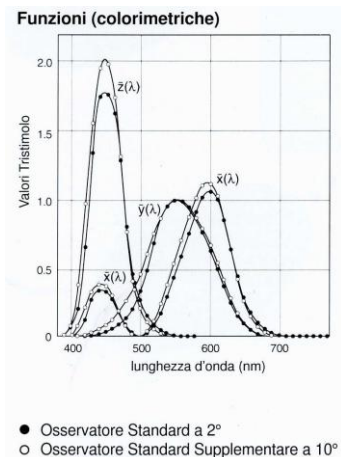


Figura 3

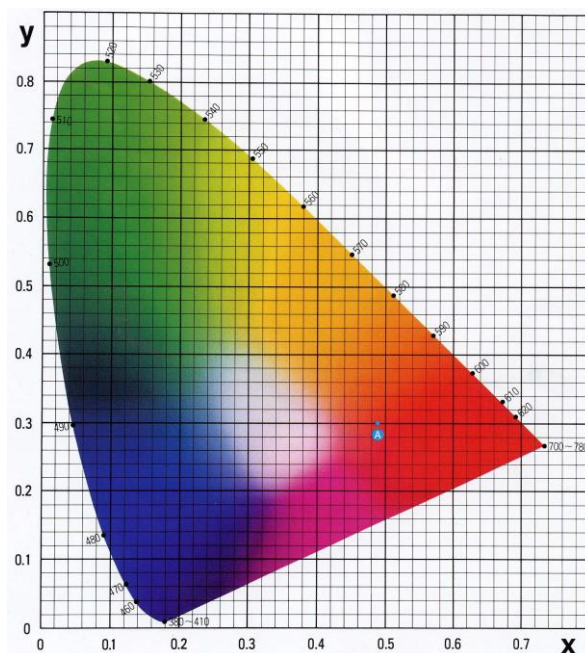


Figura 4

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} \right]$$

$$b^* = 500 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{1/3} \right]$$

dove:

X, Y, Z : valori tristimolo X, Y, Z (per l'Osservatore Standard a 2°) o X_{10}, Y_{10}, Z_{10} (per l'Osservatore Standard Supplementare a 10°) del campione.

X_n, Y_n, Z_n : valori tristimolo X, Y, Z (per l'Osservatore Standard a 2°) o X_{10}, Y_{10}, Z_{10} (per l'Osservatore Standard Supplementare a 10°) di un diffusore di riflessione perfetto.

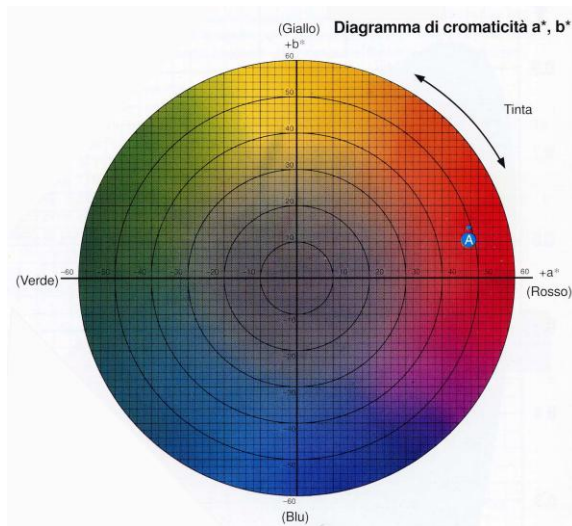


Figura 5

Attualmente è lo spazio colorimetrico più largamente utilizzato per la misura del colore di un oggetto.

Per confrontare il colore con un'altra grandezza fisica, come lo spessore dell'ossido o il potenziale applicato, lo spazio CIELAB non è molto adatto, perché necessita di tre parametri per identificare un colore.

Più comoda risulta la lunghezza d'onda dominante, che può essere definita come quella particolare sensazione visiva prodotta da una radiazione luminosa, diversa per ciascuna possibile lunghezza d'onda della luce dello spettro visibile. Se una determinata luce è composta da una miscela di più lunghezze d'onda, la sua tinta corrisponde a quella di una opportuna lunghezza d'onda che si definisce, appunto, lunghezza d'onda dominante. Viene determinata per via grafica dal diagramma di cromaticità x,y. Se indichiamo un colore all'interno della campana, potremo determinarne la lunghezza d'onda dominante per via grafica, semplicemente congiungendo il punto del bianco con il colore e prolungando il segmento fino ad incontrare la curva dei colori spettrali. I colori situati sulla curva sono i colori puri dello spettro elettromagnetico, mentre quelli situati sulla retta di fondo (detta "retta delle porpore sature"), che unisce le lunghezze d'onda 380-700 nm, sono colori non spettrali ottenuti dalla miscelazione delle sole luci rosse e blu. Per i colori non spettrali non è possibile definire una lunghezza d'onda dominante. In questi casi si fornisce la lunghezza d'onda complementare (viene indicata con un segno -). La lunghezza d'onda complementare si determina tracciando una linea a partire dal punto del colore e passante per l'illuminante fino ad incrociare la curva.

capitolo 2

PARTE SPERIMENTALE

2.1 Reagenti

I substrati di titanio sui quali si è eseguita l'anodizzazione sono costituiti da lastre di titanio grado 1 di dimensioni 1.0 x 70 x 40 mm acquistati presso la ditta Titanium Consulting & Trading S.r.l. di Milano². Le lastre sono poi state forate per permetterne il fissaggio agli elettrodi e marchiate. La finitura non è eccellente, i campioni sono graffiati e sulla superficie sono ben visibili i segni lasciati dalle lavorazioni. L'analisi chimica eseguita sui substrati ha fornito i risultati riportati in tabella 1 (dati comunicati dal fornitore):

tabella 1

		alligante				
		C	Fe	H ₂	N ₂	O ₂
% in peso	min	0.006	0.035	0.0027	0.002	0.030
	max	0.080	0.200	0.0130	0.030	0.150

Elenchiamo di seguito i reagenti utilizzati in questo lavoro di tesi:

- HCl
- HNO₃
- HF
- Acido Citrico
- Agar Agar
- EDTA
- Citrato d'ammonio

2.2 Strumentazione

L'ossidazione elettrochimica è stata eseguita con un generatore di corrente HP 6032A, comandato da un software, sviluppato nei Laboratori Nazionali di Legnaro dell'I.N.F.N.

L'analisi spettrofotometrica e colorimetrica è stata realizzata con uno spettrofotometro portatile Konica Minolta 2600d.

Le foto al SEM sono state eseguite con un microscopio bla bla

² Il titanio commerciale e le leghe di titanio vengono distinte in grado 1, grado 2, etc. in base al contenuto crescente di ossigeno e di altri alliganti.

2.3 Procedura Sperimentale

La procedura seguita in questa tesi per anodizzare il titanio è quella messa a punto da Stivanello e dal dott. Scapin in un precedente lavoro ai Laboratori Nazionali di Legnaro [19].

Operazioni di preparazione dei campioni:

1. Sgrassatura UltraSuoni con tensioattivo basico ALCONOX a 50 °C per 10 minuti
2. Risciacquo con acqua deionizzata in UltraSuoni per 10 minuti
3. Decapaggio con soluzione di HNO₃ (10%) e HF (2.5%) per 2 minuti
4. Risciacquo con acqua deionizzata in UltraSuoni per 10 minuti
5. Asciugatura dei pezzi con etanolo e azoto gas
6. Trattamento preliminare di passivazione anodica per immersione lenta sotto potenziale di 3.9 V (posizionando il pezzo all'anodo) in soluzione 15% di acido cloridrico per una decina di secondi (la corrente di processo deve quasi annullarsi). Il catodo era sempre costituito da una lamina di titanio
7. Risciacquo con acqua deionizzata
8. Asciugatura dei pezzi con etanolo e azoto gas

Colorazione della superficie per anodizzazione:

9. Posizionamento del pezzo da trattare all'anodo (+)
10. Immersione nella soluzione elettrolitica
11. Applicazione di un potenziale stabilito, raggiunto con una rampa di crescita di 1 V/s
12. Stazionamento per 10 minuti al potenziale raggiunto
13. Risciacquo con acqua deionizzata
14. Asciugatura dei pezzi con etanolo e azoto gas

I potenziali esplorati sono stati da 10.0 V a 60.0 V con intervalli di 2.5 V.

Le soluzioni elettrolitiche utilizzate sono state quattro, due brevettate e due non. Le due soluzioni brevettate sono quelle di acido citrico e di citrato d'ammonio; quelle sperimentate in questa tesi: Agar agar ed EDTA. Si è operato a temperatura ambiente (T soluzione ~ 25 °C) e a 60 °C (solo soluzioni di EDTA). Si è inoltre lavorato sia con la soluzione non agitata, sia agitazione mediante ancorotta magnetica. Si è infine provato a modificare la procedura del dott. Scapin, evitando la prepassivazione in HCl (solo soluzioni di EDTA).

capitolo 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

Di seguito riportiamo i risultati ottenuti nelle anodizzazioni con le diverse soluzioni elettrolitiche utilizzate, nell'ordine in cui sono state sperimentate. Prima dei risultati, per ogni soluzione sono riportate le caratteristiche e le condizioni operative. Le misure colorimetriche sono state eseguite su 5 punti differenti del campione. I dati riportati sono il valore medio di queste 5 misure; la deviazione standard può essere intesa come indice dell'uniformità del colore della lastrina.

3.1 Acido Citrico

- Soluzione brevettata
- Concentrazione 20 g/l
- Temperatura ambiente (~ 25 °C)
- Assenza di agitazione
- pH 3

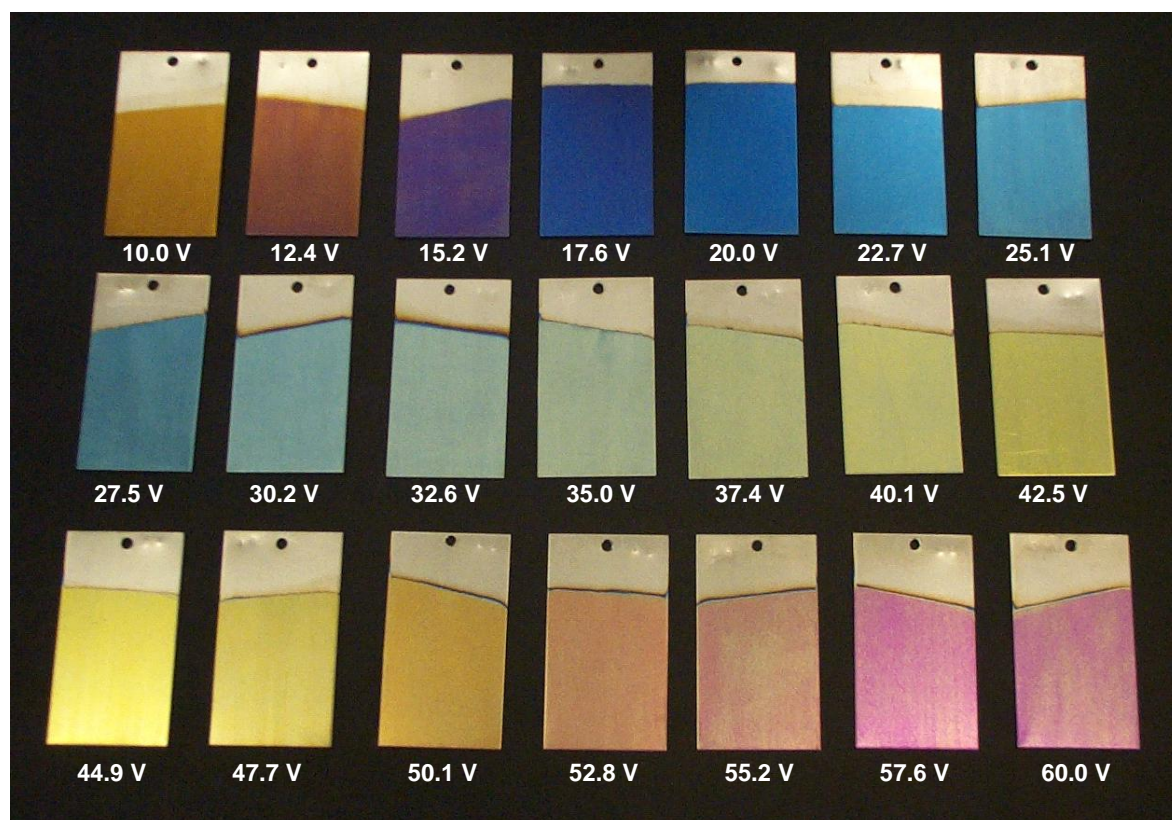


Figura 6

tabella 2

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	50.4870	0.14	10.9366	0.12	42.7098	0.41	577.53		
12.4	40.0571	0.45	18.3923	0.49	8.2502	1.80	609.76		
15.2	36.8938	0.72	17.4531	1.14	-27.4268	1.17	431.19		
17.6	40.5789	0.47	6.5733	0.78	-35.6780	0.52	466.93		
20.0	46.7935	0.30	-2.1542	0.30	-33.4617	0.20	471.24		
22.7	53.9251	0.50	-7.5302	0.24	-25.7278	0.74	473.47		
25.1	59.0622	0.55	-9.3465	0.58	-22.0222	0.79	474.80		
27.5	58.5036	0.93	-7.1443	0.26	-16.7017	0.23	475.03		
30.2	69.3146	0.47	-8.1332	0.03	-6.5627	0.29	481.12		
32.6	70.6884	0.38	-7.8241	0.09	-4.1195	0.41	483.19		
35.0	70.3799	0.57	-7.6011	0.01	1.3341	0.43	498.23		
37.4	73.5757	0.29	-7.4366	0.07	12.8817	0.73	560.32		
40.1	72.1187	0.19	-7.1702	0.07	16.9326	0.85	563.09		
42.5	72.7317	0.13	-6.4513	0.06	29.8411	0.79	566.78		
44.9	70.5409	0.11	-3.0094	0.12	33.2599	1.22	569.37		
47.7	67.4745	0.51	-0.9510	0.19	24.6897	1.39	570.55		
50.1	64.1360	0.36	10.8930	1.21	24.3489	1.44	579.70		
52.5	61.4634	0.37	18.2331	1.15	9.6425	0.71	602.60		
55.2	61.9246	1.22	13.0483	2.34	4.5861	1.89	617.93		
57.6	59.0158	1.18	24.0291	2.14	-10.2978	2.57	518.69		
60.0	59.3335	1.02	19.1722	2.02	-9.2969	1,73	524.99		

Riportiamo i valori della λ dominante³ in funzione del potenziale applicato, per determinare un'eventuale correlazione.

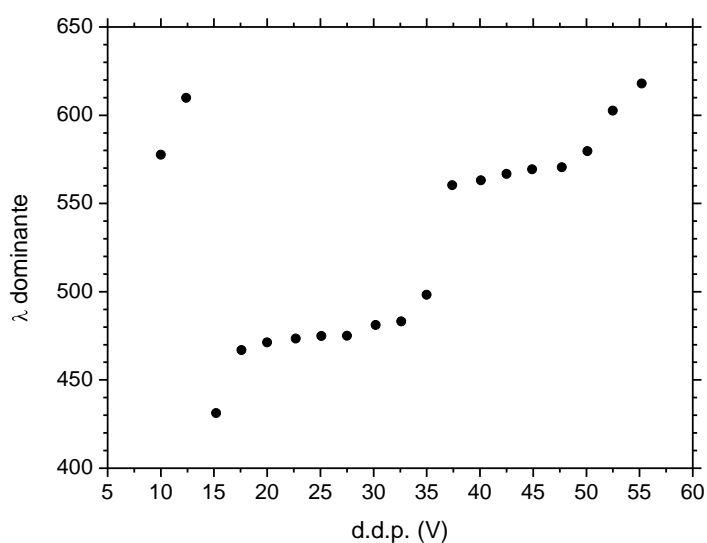


grafico 1

I colori dei simboli rispecchiano, per quanto possibile, il colore corrispondente alla data lunghezza d'onda dominante.

³ Per le tinte non spettrali, per cui non è possibile la definire una λ dominante, ma solo la λ complementare non è possibile la rappresentazione nel grafico.

Possiamo definire l'andamento della λ dominante in funzione della d.d.p. (e quindi dello spessore) andamento a scalino. Esclusi i potenziali bassi, dove il cambiamento è troppo repentino, si vede come la λ dominante cresca in modo lento, ma monotono con la d.d.p. fino a determinati valori per i quali si hanno dei veri e propri salti.

Si vedrà che risulterà semplice spiegare quest'andamento analizzando le curve spettrali ai diversi potenziali.

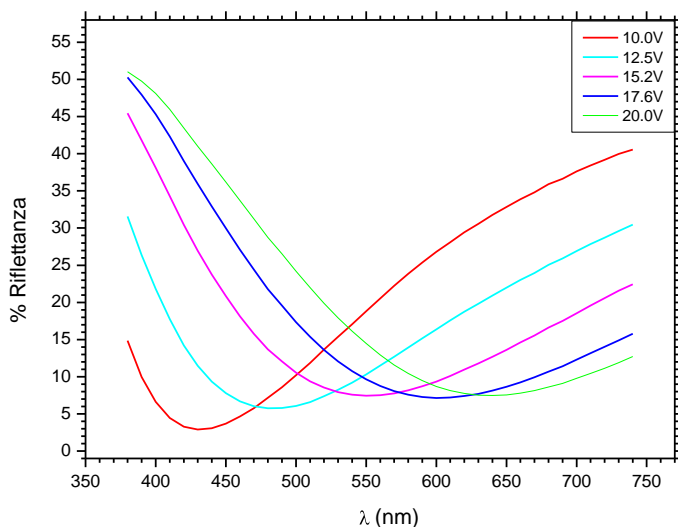


grafico 2

Si vede molto bene, come siano diverse le curve spettrali dei campioni a 10 e 12.5 V (oro e oro bruno rispettivamente) rispetto alle 3 curve che vanno dal viola al blu (15.2 – 20.0 V). Più precisamente, con l'aumento del potenziale si ha la scomparsa del picco ad alta lunghezza d'onda e la comparsa di un picco a sinistra dello spettro.

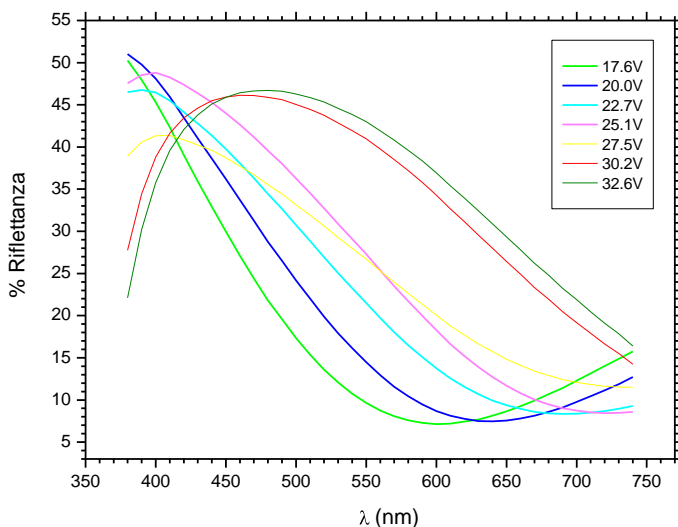
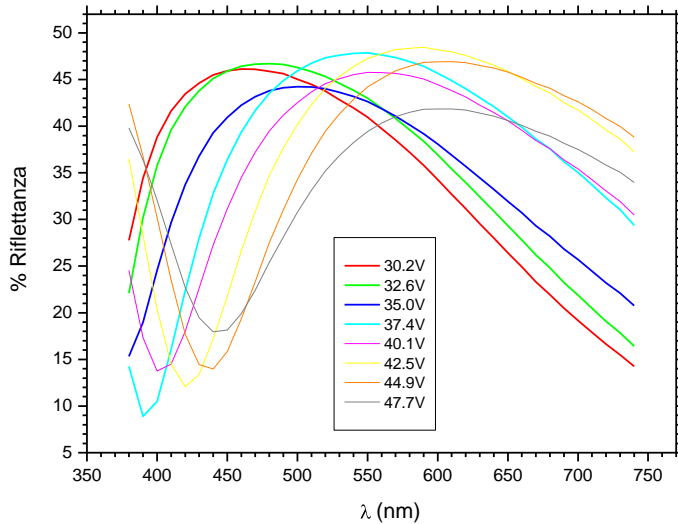
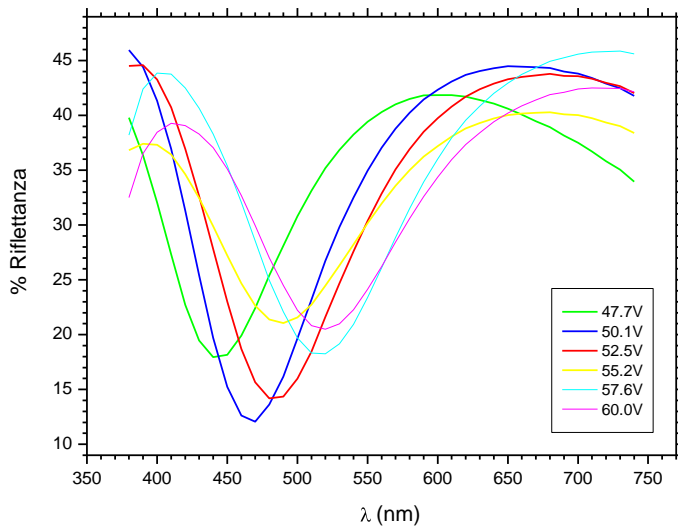


grafico 3

Questa a sinistra è la serie dei blu e degli azzurri che si contraddistingue per un unico picco nella zona ad alta energia dello spettro del visibile.

**grafico 4**

Si vede come il salto tra 35 e 37 V sia dovuto allo spostamento dell'area sottostante la curva della riflettanza dalla parte sinistra (ad alta energia) a quella destra (a bassa energia) dello spettro del visibile.

**grafico 5**

Anche a 50 V il salto nella λ dominante rispetto ai 47 V è dovuto alla comparsa di un nuovo picco a sinistra dello spettro.

In conclusione possiamo constatare come la qualità dei campioni con basso spessore (quelli ottenuti con potenziale **fino a x V**) sia nettamente migliore, con un colore molto uniforme e brillante su tutta la superficie anodizzata, rispetto a quelli di spessore maggiore, dove invece il colore risulta più opaco e non omogeneo, con la presenza a volte di macchioline grigie. Si deve inoltre far notare come i segni delle lavorazioni, non vengano eliminati dall'ossidazione, ma accentuati.

3.1.1 Agitazione

Si è cercata un'eventuale influenza dell'agitazione, con alcune prove a diversi potenziali. Il risultato visivo sui campioni realizzati non presenta differenze rispetto a quello dei campioni anodizzati al medesimo potenziale in assenza di agitazione. Visivamente non vi sono quasi differenze, mentre dall'analisi colorimetrica risultano differenze minime, così come dagli spettri, che risultano comparabili.



Figura 7

tabella 3

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	49.9162	0.68	10.5632	0.47	45.7275	0.87	577.14		
17.6	43.2874	0.29	2.8761	0.36	-33.8298	0.27	469.49		
30.2	63.6663	1.30	-8.6582	0.14	-13.1116	1.69	477.26		
60.0	54.7098	1.82	25.5961	3.35	-21.3097	4.16	-549.82		

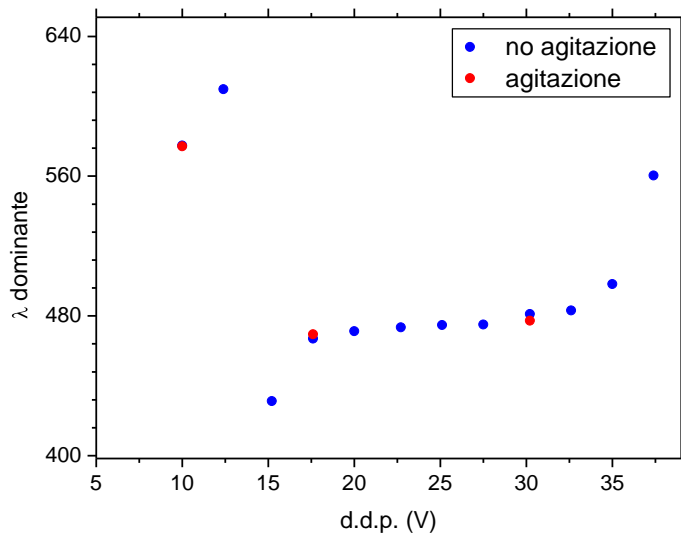


grafico 6

Confrontando i valori di λ dominante in funzione del potenziale si nota una buona sovrapposizione tra i dati delle serie ottenuta in assenza di agitazione e i campioni anodizzati con la soluzione elettrolitica agitata.

3.1.2 Tempo

Si è provato a raddoppiare il tempo di stazionamento (20 minuti) al potenziale di 60.0 V, per vedere se la causa della disomogeneità del colore sulla lastrina fosse il tempo troppo basso di stazionamento al potenziale indicato, così da non permettere una corretta crescita dell'ossido su tutta la superficie. La prova ha dato esito negativo, poiché le due lastrine ottenute con tempi diversi presentano tonalità leggermente diverse, ma in entrambe il colore è distribuito molto disomogeneamente.

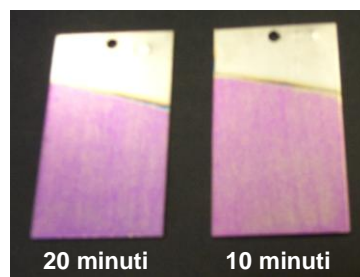


Figura 8

tabella 4

Tempo (min)	d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)
		L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*	
10	60.0	59.3335	1.02	19.1722	2.02	-9.2969	1,73	-524,99
20	60.0	57.3881	0,58	16.3784	0,29	-17.2168	0,71	-554,55

3.1.3 Prepassivazione

Sono state eseguite due prove di anodizzazione escludendo la prepassivazione (punto 6 del processo descritto nella sezione 2.3), che risulta dispendiosa in termini di tempo. I risultati ci consigliano di continuare a prepassivare il campione in HCl, come si vede dalla foto e dalla elevata deviazione standard delle analisi colorimetriche.

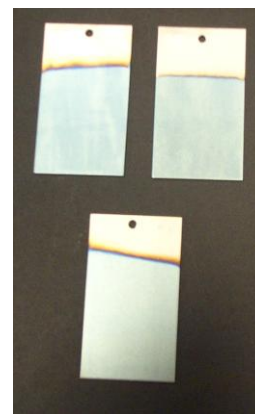


Figura 9

tabella 5

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
32.6	65,99	1,72	-7,5057	0,10	-5,8055	1,23	481,31		
32.6	61,6517	0,99	-6,8127	0,17	-9,9699	1,68	477,58		

3.2 Agar-agar

- Soluzione non brevettata
- Concentrazione 5 g/l
- Temperatura 60 °C
- Assenza di agitazione
- pH ?

Si è deciso di sperimentare come soluzione elettrolitica una soluzione di agar-agar, poiché è un noto inibitore di corrosione, la cui funzione è quella di aumentare il campo di stabilità degli ossidi solubili in ambiente alcalino [20].

Si è dovuto lavorare ad alte temperature e con una concentrazione più bassa rispetto a quella della soluzione di acido citrico, per evitare che la soluzione elettrolitica diventasse troppo densa.

I risultati non sono stati quelli sperati. Si ha la dimostrazione che il titanio si ossida anche in soluzione di agar-agar, ma la patina di ossido cresciuta ha un colore molto disomogeneo lungo la superficie. Le tinte ottenute sono molto particolari e potrebbero trovare spazio nella decorazione artistica di piccoli oggetti, ma non sono utilizzabili in ambito industriale, ad esempio per la colorazione delle montature degli occhiali, dove è richiesta una colorazione perfettamente uniforme. Inoltre le due facce della lastrina presentano colori diversi, il che significa che la soluzione non è abbastanza penetrante.

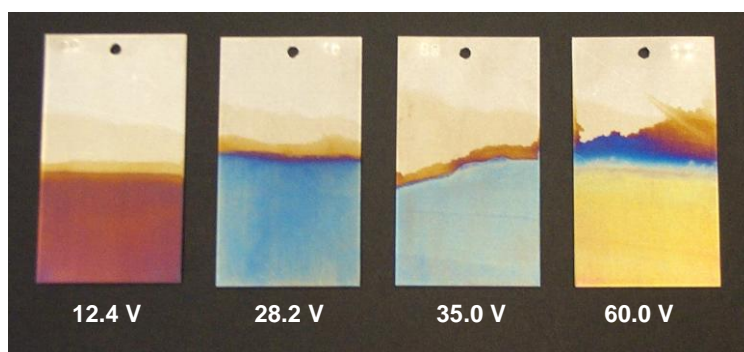


Figura 10

tabella 6

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Omogeo
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
12.4	35.1694	0,88	23.2255	2,17	-0.2504	0,94	-492.2		
28.2	58,6715	0,44	-3,835	1,41	0,7613	2,32	499,04		
35.0	55.1631	1,51	-5.4506	0,72	-20.3659	1,44	473.37		
60.0	65.8287	0,41	3.0501	0,82	33.1313	1,46	573.28		

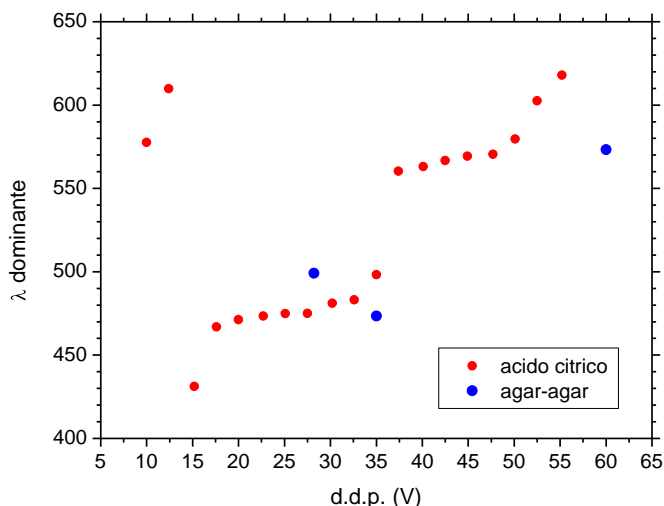


grafico 7
 Confrontando i valori di λ dominante in funzione del potenziale non è possibile trovare una correlazione tra le due soluzioni elettrolitiche esaminate.

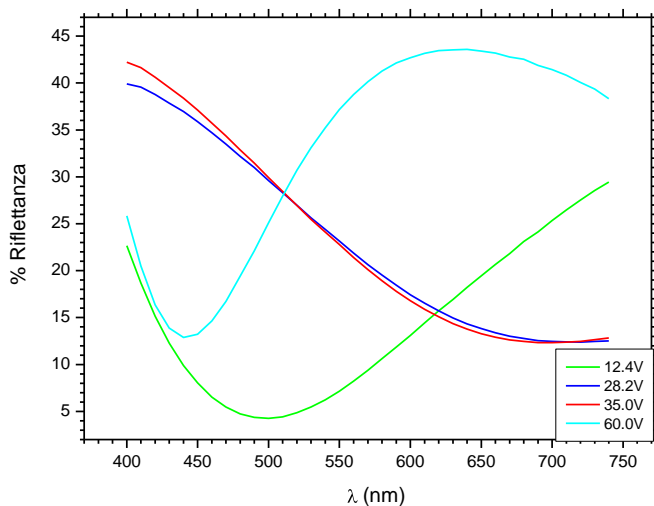


grafico 8
 Le curve spettrali rispecchiano il classico andamento dell'interferenza. C'è da far notare come gli spettri del campione anodizzato a 28.2 V e di quello anodizzato a 35.0 V, siano pressoché identici, come d'altronde le analisi colorimetriche.

3.2.1 Agitazione

Si è notato che le superfici della lastrina opposte al catodo presentano principalmente due colori (figura 11), che vanno a formare la figura tipica dell'aerazione differenziale descritta da Evans [21]. Si è provato allora ad operare sotto agitazione e si ha avuto l'annullamento del fenomeno, anche se la qualità non migliora di molto. Il colore rimane il medesimo a parità di potenziale.

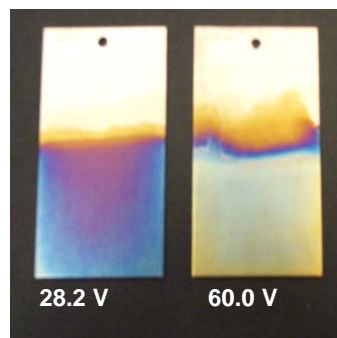


Figura 11

tabella 7

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Omogeo
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
12.4	37.408	0,14	17.837	0,91	-5.6738	2,69	-506.92		
28.2	58.6715	0,96	-3.835	0,28	0.7613	1,52	499.04		

3.3 EDTA

- Soluzione non brevettata
- Concentrazione 20 g/l
- Temperatura ambiente (~ 25 °C)
- Agitazione presente
- pH ?

La seconda soluzione elettrolitica originale sperimentata è stata una soluzione 20 g/l di acido etilendiammino tetracetico (EDTA). L'EDTA è uno dei più utilizzati agenti leganti organici polidentanti; è poco costoso e ha molteplici utilizzi.

Si è optato per l'anodizzazione sotto agitazione per eliminare gli eventuali effetti di aerazione differenziale manifestatisi con le soluzioni di agar-agar.

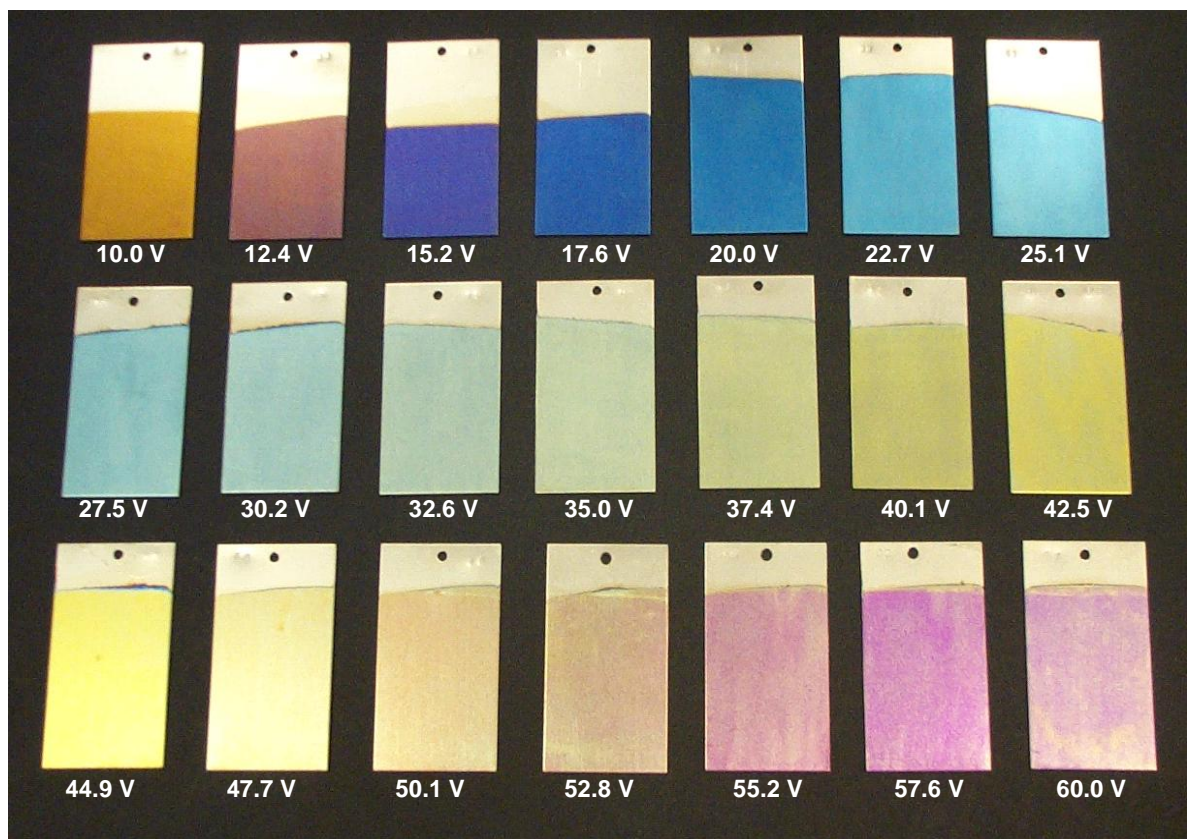


Figura 12

tabella 8

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	46.5343	0.15	14.0351	0.15	41.925	0.69	579.43		
12.4	39.6818	0.40	17.5223	0.40	-3.7175	1.63	-499.23		
15.2	36.2148	0.24	14.4902	0.63	-36.2944	0.51	461.05		
17.6	43.1896	0.34	2.3418	0.37	-36.5752	0.46	470.04		
20.0	49.7586	0.38	-5.1723	0.39	-31.6495	0.37	472.18		
22.7	59.3649	1.39	-9.4778	0.36	-23.9964	0.48	474.49		
25.1	59.7254	0.38	-8.232	0.16	-20.3948	0.53	474.66		
27.5	65.0459	0.21	-7.9412	0.04	-12.9554	0.11	476.84		
30.2	68.0827	0.42	-7.7632	0.04	-7.3703	0.22	480.36		
32.6	68.5385	0.81	-7.3264	0.06	-2.3213	0.60	485.57		
35.0	69.5963	0.41	-7.0933	0.07	4.5533	0.24	537.32		
37.4	70.912	1.13	-6.9733	0.11	15.4516	1.90	562.61		
40.1	66.2238	0.82	-5.5224	0.28	19.3787	1.17	565.69		
42.5	69.9502	0.43	-4.8389	0.24	28.0277	3.44	567.72		
44.9	71.137	0.22	-4.0194	0.09	32.8442	1.73	568.71		
47.7	67.2384	0.25	1.205	0.53	14.1718	0.97	572.91		
50.1	64.6199	0.88	8.9524	1.34	9.4186	0.25	587.05		
52.8	63.7736	0.74	10.3203	1.73	6.6545	2.44	596.04		
55.2	57.7347	0.39	21.366	1.47	-9.8626	1.13	-522.53		
57.6	55.4718	0.92	22.8991	2.06	-19.9981	2.51	-550.87		
60.0	62.1508	1.01	11.2288	0.69	-9.7487	2.99	-549.56		

Come per le soluzioni precedenti riportiamo la dipendenza della lunghezza d'onda dominante dal potenziale.

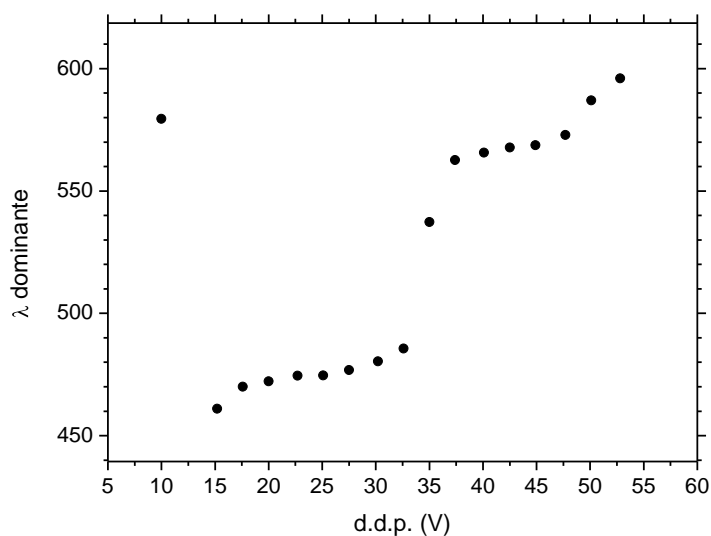


grafico 9

Anche per l'EDTA siamo in presenza dell'andamento a scalino riscontrato utilizzando la soluzione di acido citrico. Anche qui questa particolare distribuzione è facilmente spiegabile dall'analisi delle curve spettrali, che è analoga a quella già eseguita in sezione 3.1, per cui per non appesantire il testo non la ripeteremo.

Confrontiamo la distribuzione di grafico 8 con la distribuzione della λ dominante in funzione del potenziale applicato ottenuta con una soluzione elettrolitica di acido citrico (grafico 1).

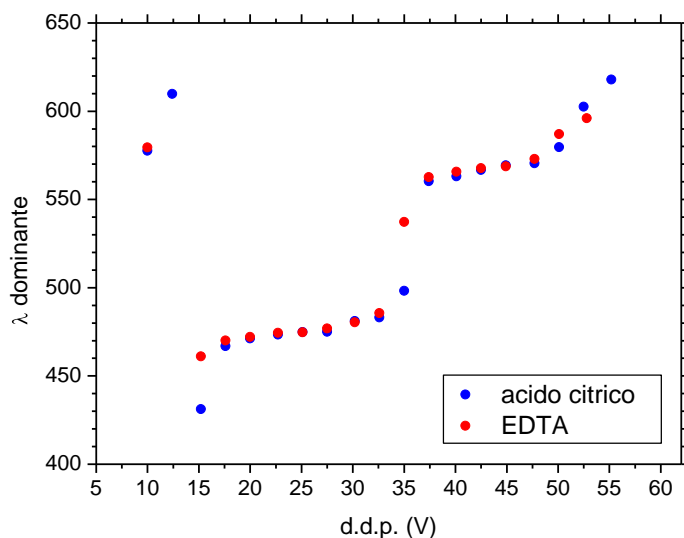


grafico 10

A differenza dell'agar-agar, le due distribuzioni a lato sono pressoché identiche, fatta eccezione per qualche dato.

3.3.1 Agitazione

Si sono prodotte anche alcune lastrine in assenza di agitazione, per vedere eventuali differenze rispetto all'anodizzazione con soluzione agitata. Come per l'acido cloridrico le superfici colorate, a parità di potenziale sono confrontabili.

3.3.2 Temperatura

Si è cercata un'eventuale influenza della temperatura sul processo di ossidazione anodica del titanio, anodizzando alcuni campioni con la soluzione di EDTA scaldata tramite un fornello elettrico e mantenuta alla temperatura costante di 60 °C.

Le tinte così ottenute risultano di pessima qualità, molto disomogenee, come evidenziato anche dalla deviazione standard dei dati colorimetrici, più alte di quelle corrispettive a temperatura ambiente, se si esclude il campione ottenuto a 60 V, praticamente grigio, dove l'interferenza è quasi assente, come si vedrà più avanti.

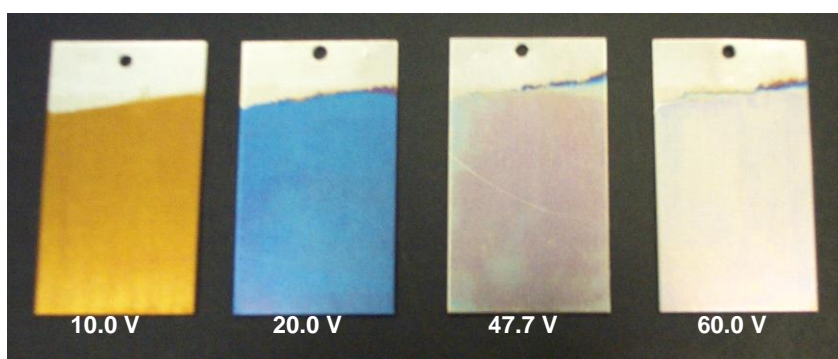
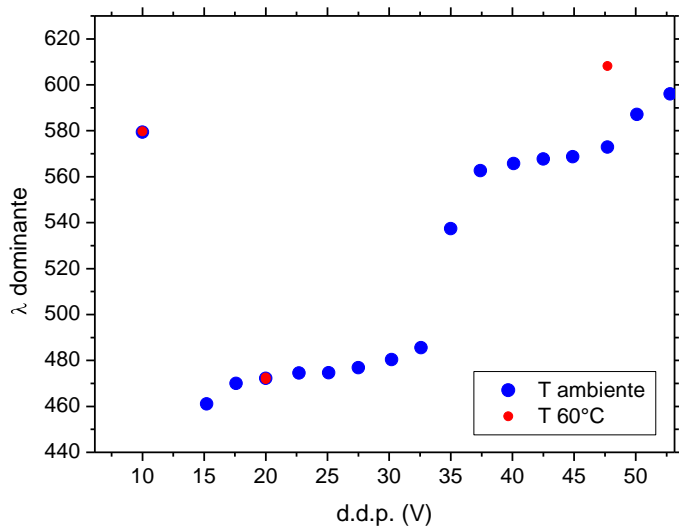


Figura 13

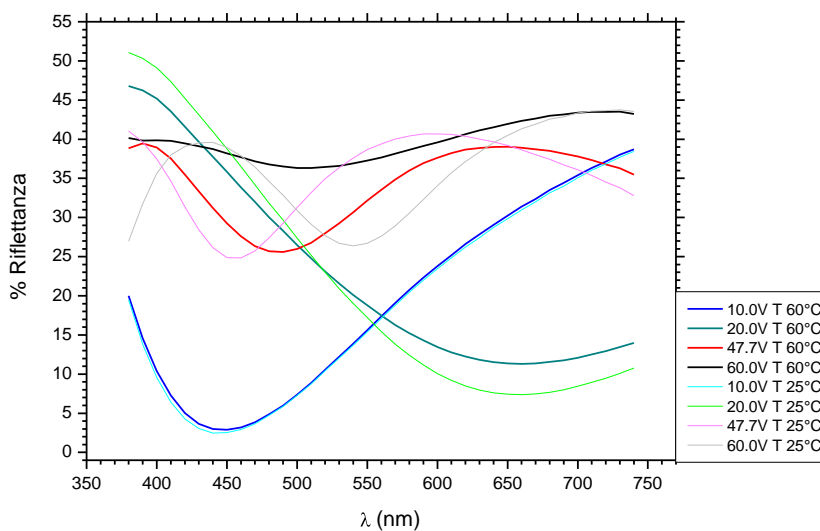
tabella 9

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	46.8489	0.67	14.3772	0.48	40.1806	1.99	579.77		
20.0	51.3811	0.65	-2.969	0.90	-25.2633	0.94	471.83		
47.7	63.6105	1.45	9.1552	1.94	3.8638	1.13	608.16		
60.0	67.9375	0.34	3.6035	0.54	-0.2587	0.98	-494.18		

Confrontando i campioni con quelli della serie a temperatura ambiente si potrebbe supporre che la qualità scadente della tinta sia dovuta ad una crescita troppo rapida dell'ossido. Questa ipotesi è confermata solo per gli alti potenziali (come si vede dai due grafici successivi) ma due dati sono troppo pochi per azzardare una teoria sulla dipendenza della crescita dell'ossido dalla temperatura. Sarebbe opportuno uno studio più completo su più campioni e su diverse temperature (anche inferiori alla temperatura ambiente), con una misura degli spessori che supporti i risultati spettrali e colorimetrici.

**grafico 11**

Dal confronto con la serie dell'EDTA ottenuta a temperatura ambiente si ha discrepanza solo per il dato a 47.7 V. Il dato a 60 V non è confrontabile, perché sia quello della serie a T ambiente, che quello della serie a 60 °C è un colore non spettrale.

**grafico 12**

Comparando le curve spettrali alle due diverse temperature si nota una differenza crescente con l'aumentare del potenziale. Notare infine come il colore grigio della curva a 60 V e T 60°C sia dovuta a picchi di interferenza 3 volte inferiori.

3.4 Citrato d'ammonio

- Soluzione brevettata
- Concentrazione 20 g/l
- Temperatura ambiente (~ 25 °C)
- Agitazione presente
- pH ?

Si è cercata una conferma all'indipendenza della distribuzione del colore in funzione del potenziale dal tipo di soluzione elettrolitica, realizzando una nuova serie di campioni anodizzati con un'altra soluzione elettrolitica brevettata: una soluzione 20g/l di citrato d'ammonio.



Figura 14

tabella 10

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	45.9357	0.29	15.2255	0.30	41.6303	0.76	580.16		
12.4	37.1727	0.50	18.8608	0.56	-12.0474	0.73	-539.78		
15.2	38.7833	0.30	9.8946	0.52	-33.4197	0.52	463.70		
17.6	43.9050	0.30	1.3522	0.38	-34.0303	0.35	470.25		
20.0	50.8579	0.14	-6.6819	0.21	-31.8734	0.31	472.59		
22.7	56.8009	0.29	-9.2903	0.10	-23.9962	0.31	474.38		
25.1	62.4842	0.49	-9.9509	0.15	-20.3668	0.28	475.45		
27.5	65.9782	0.51	-8.9109	0.15	-14.0564	0.21	476.97		
30.2	66.8472	0.42	-8.1815	0.12	-7.5314	0.28	480.46		
32.6	69.8583	0.49	-7.5438	0.08	0.3521	0.26	493.55		
35.0	70.7450	0.65	-7.3569	0.09	6.5937	1.03	548.76		
37.4	71.4101	1.17	-7.4868	0.16	13.7954	0.89	560.94		
40.1	70.7066	0.54	-7.3656	0.11	17.0441	0.73	562.90		
42.5	70.1701	0.10	-5.0502	0.08	25.1636	0.59	567.22		
44.9	68.6696	0.25	-0.7714	0.17	30.3965	1.08	570.77		
47.7	63.9243	0.24	7.8157	0.26	25.5978	0.69	577.28		
50.1	61.7081	0.30	13.3967	2.12	13.8093	1.43	588.01		
52.8	60.8081	0.26	15.4300	0.80	2.5967	0.58	-488.15		
55.2	59.4218	0.44	17.6933	0.83	-5.3638	0.85	-505.86		
57.6	66.2065	2.16	8.1476	2.35	9.8613	5.72	585.17		
60.0	62.1525	4.44	14.7016	4.63	-5.9969	8.40	-516.25		

Di seguito riportiamo la distribuzione del colore in funzione del potenziale per tutte e tre le soluzioni elettrolitiche.

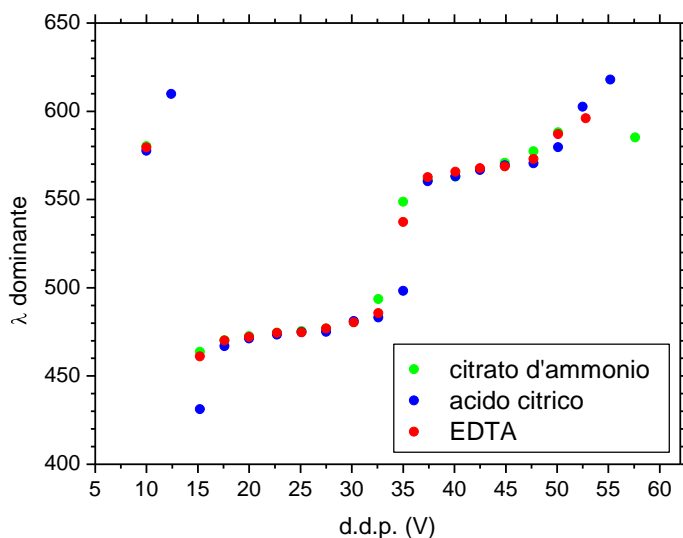


grafico 13

Anche il citrato d'ammonio rispecchia l'andamento riscontrato con le soluzioni di acido citrico ed EDTA.

3.5 Finitura lucida

Come accennato precedentemente, le striature verticali dovute alle lavorazioni della lastra in titanio, non vengono eliminate dall'anodizzazione, ma addirittura accentuate. Si ritiene pertanto che per avere un colore uniforme, caratteristica indispensabile per un utilizzo industriale, sia necessaria una finitura lucida del campione prima dell'anodizzazione. Si è allora eseguita la lucidatura di alcuni campioni con un processo sviluppato ai L.N.L. La successiva anodizzazione è stata eseguita con la soluzione elettrolitica di EDTA seguendo il procedimento illustrato nel paragrafo 2.3 con una modifica al punto 3; l'immersione nella soluzione decapante è stata di 10 secondi invece che di 2 minuti, per non intaccare la finitura lucida.

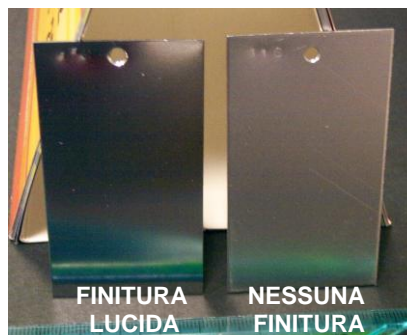


Figura 15

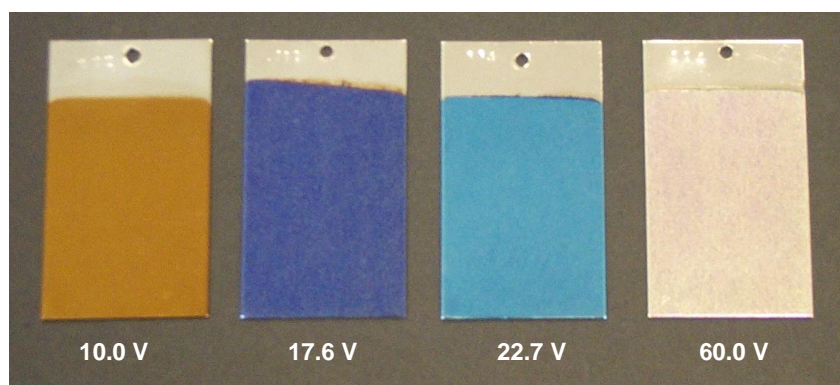


Figura 16

tabella 11

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	50,3703	0,21	11,6382	0,16	47,8386	0,23	577,54		
17.6	40,9667	0,25	8,5598	0,32	-35,566	0,31	465,36		
22.7	57,6391	0,23	-9,164	0,14	-26,2384	0,38	474,01		
60.0	68,9514	0,68	6,0208	0,70	1,0074	1,38	-488,07		

I risultati ottenuti sono ottimi, come dimostrano le relativamente basse deviazioni standard; il colore è uniforme su tutta la lastrina, anche per potenziali alti. A 60 V infatti otteniamo una tinta viola puntinata di bianco, che da un effetto sabbaiato. Sui substrati non lucidati l'alternanza viola bianco non è omogenea. Anche la superficie del campione ossidato a 17.6 V è puntinata.

3.6 Verniciatura

Per evitare i segni lasciati dalle mani sulla superficie anodizzata, descritti al capitolo 1, si è ricoperto di un sottile strato di vernice trasparente l'ossido. La vernice è una vernice acrilica acquistata presso la ditta Laytech S.p.A di Susegana (TV). Le lastre sono state verniciate per dipping con una soluzione costituita dalla vernice acrilica diluita con lo stesso volume di diluente e con 1/3 in volume di catalizzatore. Le composizioni di vernice, diluente e catalizzatore sono sotto riportate.

VERNICE (nome commerciale: VERNICE LUCIDA ACRIL)

- 20.4% acetato di n-butile
- 16% cilene, miscela di isomeri
- 9% 4-metil-pentan-2-one; metilisobutilchetone
- 6% Cicloesanone

DILUENTE (nome commerciale: DILUENTE X POLIURETANICI)

- 100% acetato di n-butile

CATALIZZATORE (nome commerciale: CATALIZZATORE X POLIURETANICI)

- 26.1% Poliisocianato alifatico
- 22% acetato di n-butile
- 22% acetato di etile; etile acetato
- 15% butanone; metiletilchetone
- 6% toluene
- 4.35% acetato di 1-metil-2metossietilene
- 3.48% xilene, miscela di isomeri
- 0.174% Esametilen-1,6-diisocianato

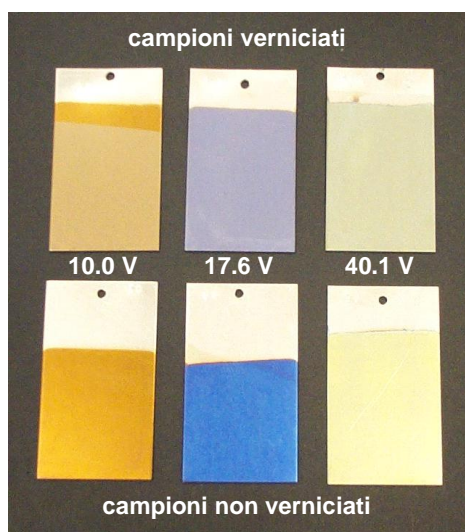


Figura 17

tabella 12

d.d.p. (V)	Analisi colorimetrica nello spazio CIELAB						λ dom. (nm)	colore	Colore uniforme
	L*	SDev L*	a*	SDev a*	b*	SDev b*			
10.0	53,6431	0,14	5,3005	0,05	15,128	0,13	577,71		
17.6	50,5388	0,11	4,0199	0,15	-10,2818	0,45	455,65		
40.1	59,9764	0,19	-3,0468	0,20	7,4903	0,20	563,81		

La vernice, applicata, così come per i veli di liquido, causa un cambiamento del colore dovuto ad una duplice interferenza (sullo strato vernice-ossido e su quello ossido-metallo). Il cambiamento di colore è più evidente confrontando i dati colorimetrici nello spazio CIELAB, piuttosto che le λ dominanti. Le superfici che si ottengono dopo la verniciatura possono essere toccate senza modificazione del colore della superficie stessa. I colori che si ottengono perdono però quell'originalità propria delle tinte del titanio anodizzato.

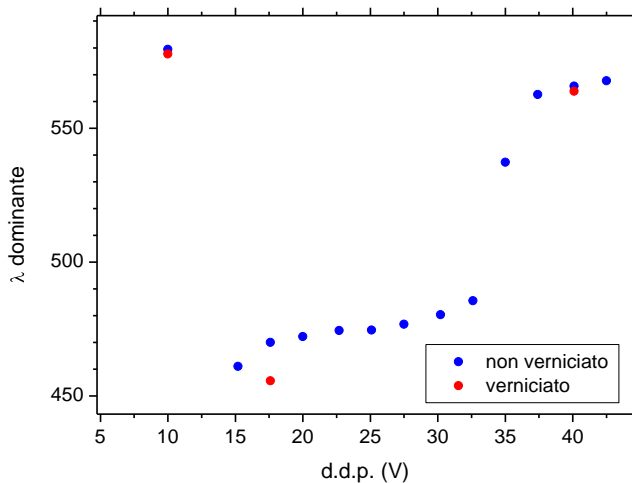


grafico 14

Tutti i campioni, una volta verniciati modificano il proprio colore. La serie dei blu sembra essere la più soggetta a questo fenomeno.

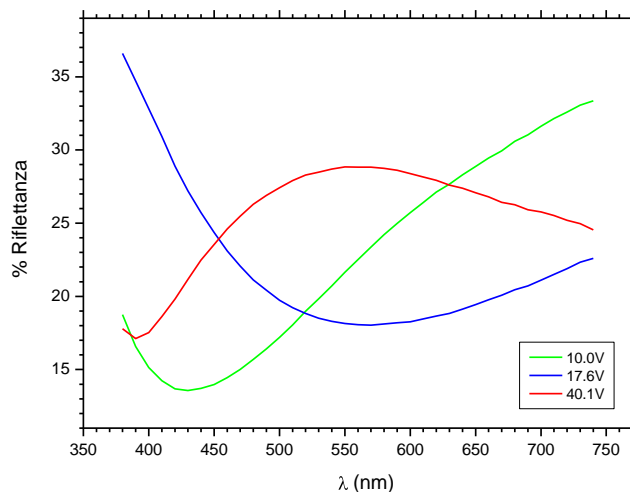


grafico 15

Anche nei campioni verniciati il colore della superficie è un colore di interferenza.

3.7 Misura dello spessore

Non essendo possibile calcolare lo spessore di ossido cresciuto dagli spettri di interferenza, per l'assenza di due massimi o di due minimi consecutivi, si è cercata una via alternativa. Si è cercato di misurare lo spessore al profilometro. Per farlo si è praticato un etching chimico selettivo con la soluzione decapante sulla superficie anodizzata, per produrre un campione con striscioline di ossido alternate a titanio "nudo". La misura dello spessore non è stata però possibile per l'elevata porosità dell'ossido, che non permette la visualizzazione dello scalino tra la zona non ossidata e quella ossidata.

Per un'indicazione dello spessore dell'ossido cresciuto ci si deve pertanto basare sui lavori presenti in letteratura riportati nel paragrafo 1.1, secondo cui lo spessore è funzione del potenziale finale applicato e ha una crescita di 20 \AA V^{-1} . Quindi lo spessore cresciuto va dai 20 nm con un potenziale applicato di 10 V ai 120 nm se il potenziale è di 60 V.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. CIGADA, M. CABRINI, P. PEDEFERRI, *Journal of Materials Science in Medicine*, **1992**, 3, 408.
- [2] J. B. COTTON, P. HAYFIELD, *Trans. Ist. Metal Finishing*, **1967**, 45, 201.
- [3] P. PEDEFERRI, *Titaniocromia (e altre cose)*, Interlinea edizioni, Novara, 1999.
- [4] **Brevetto pedeferrì**
- [5] A. ALADJEM, *J. Of Material Science*, **1973**, 8, 688-704.
- [6] A. VIJH, *Electrochimica Acta*, **1969**, 14, 921.
- [7] D. FRANZ, H. GOEHR, *Ber. Binsenges. Physik. Chem.*, **1963**, 67(7), 680.
- [8] E. KHAIRY, M. EL-KHATIB, *J. Chem. United Arab. Rep.*, **1961**, 4, 13.
- [9] M. STERN, *Electrochem. Soc.*, **1958**, 105, 638.
- [10] V. NOVAKOVSKII, V. OVCHARENKO, *Zashchita Metallov*, **1968**, 4, 656.
- [11] A. TSUNESABUO, H. ITO, *Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ*, **1965**, 22, 77.
- [12] J. GREEN, A. SEDRICKS, *Met. Trans.*, **1971**, *Met. Trans.*, 2(7), 1807.
- [13] G. HASS, *Vacuum*, **1952**, 11, 31.
- [14] F. COVER, M. MUSSELIN, *Thin Solid Films*, **1968**, 2(3), 211.
- [15] N. TOMASHOV, T. MATVEEVA, *Anod Zashchita Metallov*, Kazan Aviats Inst, Kazan, 1964.
- [16] F. HUBER, *J. Electrochem. Soc.*, **1963**, 110(7), 846.
- [17] MAZZOLDI P., NIGRO M., VOICI C., *Fisica Volume II*, Edises, Napoli, 1991, seconda edizione 1998.
- [18] BOUMA P. J., *Physical aspects of color*, Philips Technical Library, Eindhoven, 1945.
- [19] **Lavoro scapin,**
- [20] BIANCHI G., MAZZA F., *Corrosione e protezione dei matalli*, Ed. Tamburini, Milano, 1968, seconda edizione 1978.
- [21] P. PEDEFERRI, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, CittàStudiEdizioni, Torino, Clup 1978.