CONVEGNO

"Nuovi materiali e nuove superfici per la Meccanica Specializzata"

Giovedì 30 marzo 2006; ore 10,00 -13,00;
Sala Convegni del Padiglione 5

ATTI

MEC-SPE
Meccanica Specializzata

Fiera di Parma, 30 Marzo - 1 Aprile 2006

MEC-SPE 2006, Fiera di Parma, 30 Marzo - 1 Aprile 2006

Convegno:

"Nuovi materiali e nuove superfici per la Meccanica Specializzata"

Giovedì 30 marzo 2006; ore 10,00 -13,00; Sala Convegni del Padiglione 5

Programma

Ore 10:00 *Registrazione dei partecipanti*

Ore 10.20 *Introduzione al Convegno e saluto ai partecipanti da parte del prof. P. L. Cavallotti,Presidente di A.I.F.M. e docente di Scienza dei Metalli presso il Politecnico di Milano*

Ore 10.30 **Passivazione non cromica colorata dell'alluminio**
Paola Zavattoni - Condoroil Chemicals - Via Galliani 60/62 - 21020 Casale Litta (VA)
E-mail: paolazavattoni@condoroil.it

Ore 11.00 **Nanotecnologie - Condorite - una valida alternativa al fosfosgrassaggio**
Patrizia Angeli - Condoroil Chemicals - E-mail: info@condoroil.it

Ore 11.30 **Rivestimenti protettivi per superfici metalliche ottenuti per deposizione chimica da fase vapore**
G. Rossetto, M. Bolzan, G. Carta, L. Crociani, N. El Habra e P. Zanella - CNR - Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, Corso Stati Uniti, 4 - 43127 Padova - E-mail: rossetto@icis.cnr.it

Ore 12.00 **Deposizione chimica ed elettrochimica di compositi a matrice di Ni-P per nuovi rivestimenti ad elevate prestazioni antiusura.**
G. Bazzani[1], A. Bianchi[1], P. L. Cavallotti[1], L. Magagnin[1] (luca@magagnin.com), A. Buratti[2], F. De Castiglione[3] - (1) Dip. Chimica, Materiali e Ing. Chimica "G. Natta" Politecnico di Milano Via Mancinelli, 7 - 20131 Milano (pietro.cavallotti@polimi.it) - (2) Metalcoating - Via Marzabotto 7/C - 20098 San Giuliano Milanese (MI) - (3) S.B.R. - Via della Moscova, 10 - 20121 Milano

Ore 12.30 *Discussione finale*

Ore 13.00 *Chiusura del Convegno*

Moderatore: prof. Pietro Luigi Cavallotti - Presidente di A.I.F.M. e docente di Scienza dei Metalli al Politecnico di Milano

Evento organizzato da:

A.I.F.M. - Associazione Italiana Finiture dei Metalli
V. R. Fucini, 6, 20133 Milano - Telefax +39 02 70631970
asfimet@tin.it - www.galvanotecnica.org

PASSIVAZIONE NON CROMICA COLORATA DELL'ALLUMINIO

Paola Zavattoni - Condoroil Chemicals - Via Galliani 60/62 - 21020 Casale Litta (VA)
E-mail: paolazavattoni@condoroil.it

Secondo il National Institute of Occupational Safety and Healty (NIOSH) esistono 104 cicli di produzione in cui è presente il cromo come fonte di rischio. Tra i più comuni si possono citare: saldatura, verniciatura, produzione di cromati e bicromati, cromatura, trattamenti anticorrosione, ecc.

Il 28 febbraio 2006 OSHA – Occupation Safety and Health Administration americana ha pubblicato sul Federal Registers il regolamento finale sull'esposizione del personale al cromo esavalente.
Lo standard esistente che limita l'esposizione al cromo esavalente (CrVI) è stato variato dopo aver valutato che al limite attuale di esposizione (PEL) i lavoratori sono soggetti ad alto rischio di sviluppare cancro ai polmoni, asma e danni all'epitelio nasale e alla pelle.
Per un tempo medio di esposizione di 8 ore (TWA – time weighted average) il limite di esposizione è stato ridotto a 5 microgrammi di CR (VI) per metro cubo di aria, considerevole riduzione dal precedente PEL di 52 microgrammi.
Questo rappresenta il limite più basso realizzabile dal punto di vista tecnologico e diventerà effettivo il 30 maggio 2006.

Il 2006 e 2007 rappresentano un traguardo importante per quanto riguarda la riduzione del cromo esavalente nelle lavorazioni industriali.

Il 1 luglio 2006 entrerà in vigore la Direttiva Europea 2002/95/CE – recepita come Direttiva RoHS -che restringe l'uso di determinate sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche ed elettrodomestiche mentre la Direttiva Europea 2000/53/CE sui veicoli fuori uso metterà al bando i metalli pesanti nei veicoli immessi sul mercato dal 01 luglio 2007.

Non dimentichiamo che il cromo , fino alla metà degli anni '80, rappresentava la più valida soluzione di pretrattamento dell'alluminio con la caratteristica non trascurabile di colorare la superficie trattata ove passivata adeguatamente e quindi permettere all'operatore di constatare visibilmente la bontà del processo avvenuto.

Negli anni a seguire varie soluzioni alternative sono apparse sul mercato e finalmente sono stati approntati prodotti validi che hanno soppiantato, in alcuni paesi, la vecchia e problematica cromatazione.
I prodotti che hanno avuto più larga introduzione sul mercato sono stati i prodotti organici no rinse, esenti da cromo e senza risciacquo finale, di cui fanno parte i processi di fluotitanazione e fluozirconatura.
Alla base dei processi vi è la formazione di un film protettivo organico strettamente ancorato alla superficie del metallo che si forma durante il processo di asciugatura dei pezzi trattati mediante la polimerizzazione di componenti organici presenti nel formulato.
Questo film, oltre a costituire una protezione contro la corrosione funge anche da ancorante privilegiato per la vernice.

Nel 2000 Condoroil Chemical si presenta sul mercato con un prodotto di fluotitanazione della società Bulk Chemicals USA denominato E.CLPS 2100, brevettato e in possesso delle più prestigiose omologazioni quali: QUALICOAT, AAMA 2603-2604-2605, GSB INTERNATIONAL, AUSTRIAN LAQUER INSTITUTE, utilizzato da 20 anni negli Stati Uniti ed in Europa.
E' infatti nel 1987 che il primo impianto ad altra produttività – 11.000 ton/anno - viene convertito ad ECLPS.
Attualmente sono 200 gli impianti che utilizzano ECLPS come pretrattamento di oltre 50.000 ton di alluminio mese.

Il prodotto trasparente, a parte una certa iridescenza che facilmente si identifica sulla superficie pretrattata, si scontra con l'esigenza dei verniciatori conto terzi italiani che ritengono di fondamentale importanza comprovare visivamente l'avvenuta conversione.

GREENCOAT AL 2002 è la novità nel campo della passivazione dell'alluminio esente da cromo e senza risciacquo finale in quanto permette di valutare visivamente la bontà del processo colorando la matrice di conversione sul metallo.

GREENCOAT AL 2002 è la risposta tecnologica agli operatori della verniciatura che per anni hanno utilizzato prodotti pericolosi, cancerogeni, di difficile e costoso smaltimento sia dei bagni che delle acque di risciacquo.

La colorazione ottenuta con il processo GREENCOAT AL 2002 diventa così indice di avvenuta reazione in quanto lo specifico pigmento contenuto nel prodotto reagisce con il film durante la sua formazione diventandone così parte, fissandosi solo sulla matrice di conversione del metallo e non sul metallo stesso.
In questo modo diventa facilmente individuabile se le condizioni di esercizio sono tali da fornire una buona conversione. Infatti in presenza di scarsa o nulla conversione la colorazione è estremamente blanda o addirittura assente. Allo stesso modo è possibile individuare zone non sufficientemente sgrassate dove lo strato di conversione non si forma in quanto, a causa dello sporco ancora presente sul pezzo, non si ha un effettivo contatto tra metallo e bagno di conversione.

GREENCOAT AL 2002 è stato brevettato ed omologato QUALICOAT.

Ricordiamo in breve i vantaggi di GREENCOAT AL 2002, che sono peraltro comuni ad E.CLPS 2100.

- IL BAGNO DI LAVORO NON E' PERICOLOSO PER L'UOMO E PER L'AMBIENTE
- IL TRATTAMENTO PERMETTE DI OTTENERE RISULTATI DEL TUTTO COMPARABILI A QUELLI CONSEGUITI CON L'UTILIZZO DEL CROMO
- NON SONO RICHIESTI RISCIACQUI FINALI
- SI PUO' PROCEDERE ALL'ASCIUGATURA FINO A 150 GRADI
- IL PROCESSO E' APPLICABILE A UN VASTO SPETTRO DI MATERIALI
  Alluminio e sue leghe, zinco e sue leghe.
  E' inoltre applicabile prima di qualsiasi tipo di vernice (polvere, liquida a base solvente o liquida a base acquosa)
- IL PROCESSO E' MOLTO SEMPLICE ED ADATTABILE A LINEE DI LAVORO PREESISTENTI
  - Il bagno lavora a temperatura ambiente
  - I tempi di applicazione variano dai 10-60" a spruzzo e 1-4 minuti a immersione
  - Le vasche per il trattamento devono essere in acciaio inossidabile o rivestite in pvc
  - Il risciacquo che precede la passivazione deve essere in acqua demineralizzata
- IL BAGNO NON DA' ORIGINE AD EMISSIONI CHE DEBBANO ESSERE INTERCETTATE E TRATTATE
- IL BAGNO NON DA' ORIGINE A FORMAZIONE DI FANGHI ED E' DI FACILE GESTIONE
- IL BAGNO ESAUSTO PUO' ESSERE SMALTITO DOPO UNA SEMPLICE NEUTRALIZZAZIONE CON LATTE DI CALCE

GREENCOAT AL 2002 rappresenta la nuova strada sicura, visibile e pulita della passivazione dell'alluminio.

GREENCOAT AL 2002

La passivazione colorata
esente da cromo per alluminio

di Paola Zavattoni

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

- **8 ore TWA time weighted average**
  Esposizione a Cr(VI)
- **PEL**
  da 52 microgrammi per metro cubo aria
  52 [mu]g/m\3
  a 5 microgrammi per metro cubo aria
  5 [mu]g/m\3

DIRETTIVE EUROPEE

- Direttiva RoHS 2002/95/CE
  01 luglio 2006
- Direttiva ELV 2000/53/CE
  01 luglio 2007

E.CLPS 2100

- 1987 — Prima linea in USA ad alta produzione convertita a E.CLPS 2100
  11.000 ton/anno
- 2006 — 200 linee in tutto il mondo – più di 50.000 ton/mese

E.CLPS 2100

- **BULK CHEMICALS – USA –**

OMOLOGAZIONI:

- **AAMA 2603, 2604, 2605**
- **QUALICOAT**
- **GSB**
- **AUSTRIAN LACQUER**

E.CPLS 2100-4600

- **ERICSSON** — **SVEZIA**
- **SANMINA-SCI** — **CINA**

APPROVAL

No. A-022

Alternative pretreatment material

Qualicoat hereby approves the following pretreatment product from

Condoroil Chemical Italy, Casale Litta (Va)

QUALICOAT

GREENCOAT AL 2002

In conformity with Appendix A6 of the QUALICOAT Specifications
(Update sheet No 4 of the 10th Edition)

Product approved since: 18.07.2003

Period of validity of the approval: by 31.12.2006

Zurich, 1 November 2005

QUALICOAT

Corrado Baroni
President

Josef Schoppig
General Secretary

CONDOROILCHEMICAL
CHEMICAL PRODUCTS FOR INDUSTRY

VANTAGGI

- **Il bagno di lavoro non è pericoloso per l'uomo e per l'ambiente**

  I prodotti concentrati hanno etichettatura irritante o al massimo corrosivo e si usano a concentrazioni tali (0,5-2%) che il bagno di lavoro non presenta più alcuna pericolosità.

- **Il trattamento permette di ottenere risultati del tutto comparabile a quelli conseguiti con l'utilizzo del cromo**

  Nella maggior parte dei casi, anzi, l'adesione della vernice e la resistenza alla corrosione si è dimostrata superiore a quella ottenibile con la cromatazione o con la fosfocromatazione.

- **Non sono richiesti risciacqui finali**

  Questo permette la riduzione del consumo d'acqua e del volume di reflui da trattare e smaltire.

  L'asciugatura del pezzo dopo il trattamento può avvenire in un normale forno di asciugatura a temperatura fino a 150°C.

- **Il processo è applicabile ad un vasto spettro di materiali: alluminio e sue leghe, zinco e sue leghe**

  E' inoltre applicabile prima di qualsiasi tipo di vernice (polvere, liquida a base solvente o liquida a base acquosa)

- **Il bagno non dà origine a formazione di fanghi ed è di facile gestione**

  Il controllo del bagno si esegue con una semplice titolazione acido-base che permette di stabilire il consumo del prodotto e quindi i rabbocchi necessari. Il sistema può essere facilmente automatizzato sostituendo la titolazione con una lettura in linea di pH attraverso un pHmetro collegato a una pompa dosatrice.

- **Il bagno non dà origine a emissioni che debbano essere intercettate e trattate**

- **Il bagno esausto può essere smaltito dopo semplice neutralizzazione**

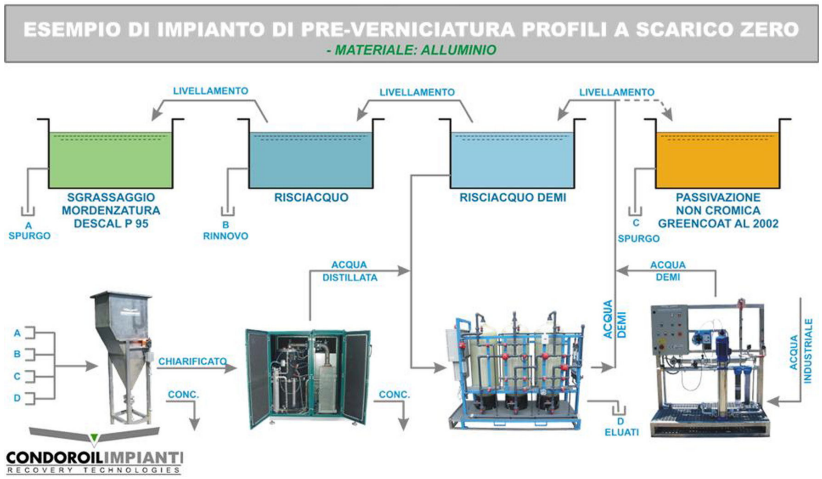
  Dopo la neutralizzazione con latte di calce il bagno esausto può essere scaricato conformemente ai requisiti della tabella A.

- **Il processo è molto semplice ed adattabile a linee di lavoro preesistenti:**

  - Il bagno lavora a temperatura ambiente
  - I tempi di applicazione variano dai 10-60 s a spruzzo e 1-4 minuti a immersione
  - Le vasche per il pretrattamento devono essere in acciaio AISI 316L o rivestite in plastica
  - Il prodotto viene diluito in acqua demineralizzata

Campione di alluminio grezzo e campione sottoposto al ciclo con GREENCOAT AL 2002

ESEMPIO DI CICLO BREVE DI PRETRATTAMENTO DELL'ALLUMINIO CON GREENCOAT AL 2002 CON CICLO CHIUSO DELLE ACQUE



CICLO CHIUSO DELLE ACQUE

- **Unità di scambio ionico IONEX**

  Assorbimento su carboni attivi – Scambio ionico su resine

  Capacità produt. 4.000 lt/h di acqua demi/h

- **Unità ad osmosi inversa CONDORDEMI**

  Demineralizzazione ad osmosi inversa

  Capacità produttiva 250 lt/h acqua demi

- **Evaporatore PROWADEST 40°**

  Evaporatore a termocompressione

  Capacità produttiva 120 lt/h distillato

- **Unità di neutralizzazione DF 120**

  Neutralizzazione, sedimentazione lamellare

  Capacità produttiva. 120 lt/h chiarificato

LE NANOTECNOLOGIE
DALLA FOSFATAZIONE ALLA CONDORIZZAZIONE

Dr.ssa Patrizia Angeli - Condoroil Chemicals - Via Galliani 60/62
21020 Casale Litta (VA) E-mail: info@condoroil.it

I cicli di pretrattamento che si riscontrano nelle linee di verniciatura sono molteplici e variano in funzione del manufatto da trattare, degli inquinanti presenti e degli standard qualitativi che si vogliono raggiungere.

Per fare una breve panoramica possiamo citare dai più complessi più semplici:
- cicli che prevedono uno sgrassaggio in testa, quindi vari risciacqui, uno stadio di attivazione che precede la fosfatazione allo zinco, seguita da un passivante finale.
- Altri fanno seguire ad uno stadio di sgrassaggio, vari risciacqui, ed una fosfatazione ai sali di ferro pesante.
- Infine moltissime linee di verniciatura prevedono, oltre allo sgrassaggio iniziale, uno o due risciacqui e uno stadio di fosfosgrassaggio.

Tutti hanno il medesimo obiettivo ovvero, indipendentemente dalla tipologia di superficie da processare, quello di rimuovere innanzitutto i contaminanti presenti sul manufatto (oli, grassi, particolati, sfridi di lavorazione, etc.), quindi di deporre uno strato di conversione tale da fornire un valido supporto e ancoraggio al film di vernice.
Contemporaneamente, si dovrà generare un substrato protettivo che impedisca, qualora il film di vernice si danneggiasse, una progressione dei fenomeni di ossidazione sottopellicolare.

Il fosfosgrassaggio è uno dei processi maggiormente utilizzati nel trattamento di preverniciatura dei metalli qualora siano necessari standard di resistenza alla corrosione non eccessivamente elevati.
Il processo è di gestione relativamente semplice e molto versatile, tuttavia presenta numerose problematiche.

Vediamo l'azione chimica con cui agisce un fosfosgrassante per capire di conseguenza i limiti e le problematiche che ne derivano dal suo utilizzo.

Si definisce fosfosgrassante un prodotto chimico che svolga la seguente azione sulla superficie del materiale: dapprima, grazie alla presenza di tensioattivi e solventi all'interno della formulazione, avviene la rimozione degli inquinanti quindi si verifica la deposizione di uno strato di fosfato di ferro amorfo avente pochi micron di spessore.
Tale conversione chimica avviene in seguito all'azione dell'acido fosforico libero e alla presenza di acceleranti che favoriscono la deposizione dello strato di fosfato.
L'acido fosforico tende a portare in soluzione ioni ferro, asportandoli dalla superficie del materiale; tali ioni, unitamente ai fosfati presenti, tendono a depositarsi sul substrato metallico come fosfati di ferro.

La presenza di tale strato di conversione, che normalmente si attesta interno ai 0,1 – 0,5 g/m^2, fornisce al substrato una discreta protezione contro la corrosione ed inoltre permette un buon ancoraggio della vernice.

Dato che il pH di lavoro di un tale bagno è compreso normalmente tra 4 e 6, l'attacco è molto limitato e di conseguenza il processo presenta sempre delle difficoltà di applicazione ogni qual volta si abbia a che fare con dei pezzi

che non siano solo sporchi, ma che presentino anche delle ossidazioni. Quest'ultime possono derivare da particolari trattamenti termici (calamina), da lavorazioni a caldo quali per esempio il taglio laser, la saldatura o la saldobrasatura oppure possono essere costituite da ruggine diffusa.
In tutti questi casi il fosfosgrassaggio non può, per sua natura, eliminare lo strato di ossido superficiale. Ne derivano, pertanto, numerosi problemi in fase di verniciatura che vanno dalla non uniformità del film di vernice al più pericoloso distacco del film stesso.

In genere, per fare fronte a questi problemi si può agire in due modi:

- **variando l'acidità del bagno di fosfosgrassaggio con opportuni correttori acidi**.
Questa soluzione però comporta a volte lo sbilanciamento del bagno stesso che deve lavorare fuori dai range di pH ottimali provocando la formazione di uno strato di fosfatazione amorfa non ideale e l'eccessivo arricchimento in ferro del bagno con i conseguenti problemi di presenza di polverino sui pezzi e di precoce invecchiamento del bagno.

- **ponendo a monte del fosfosgrassaggio un processo di fosfodecapaggio**.

I bagni di fosfodecapaggio sono molto più acidi di quelli di fosfosgrassaggio e riescono abbastanza agilmente a rimuovere gli ossidi presenti.

Sono inoltre formulati in modo da permettere il passaggio diretto nel successivo fosfosgrassante, senza risciacquo intermedio, poiché sarebbe troppo oneroso. Tuttavia non sempre si ha a disposizione lo spazio e l'attrezzatura sufficiente per aggiungere un passaggio al ciclo.

Inoltre, il trascinamento del fosfodecapante nel fosfosgrassante provoca, nel tempo, l'acidificazione di quest'ultimo con l'insorgere dei problemi precedentemente descritti.

Non è da sottovalutare, inoltre, l'enorme quantità di fanghi prodotta da un bagno di fosfodecapaggio, unitamente ai costi coinvolti per la depurazione delle acque reflue per la presenza di un elevato tenore di fosfati.

L'impiego, infine, del fosfodecapante in testa comporta, soprattutto nei cicli ad immersione, la formazione di enormi quantità di polverino sui particolari che si genera durante le fasi successive di fosfosgrassaggio.

Durante l'utilizzo il bagno di fosfosgrassaggio produce una certa quantità di fanghi che devono essere periodicamente rimossi.

L'origine dei fanghi va attribuita alla formazione dei fosfati di ferro insolubili che si generano durante la reazione di fosfatazione.

La depurazione di tali bagni è onerosa a causa della presenza dei fosfati che dovranno essere abbattuti tramite l'aggiunta di latte di calce e la successiva precipitazione come fosfati insolubili di calcio.

Dall'analisi dei limiti nell'applicazione dei fosfosgrassanti e delle problematiche derivanti dal suo impiego è nata una ricerca che ci ha permesso di mettere a punto un nuovo prodotto chiamato **Condorite**.

Vediamo le caratteristiche del prodotto e le sue applicazioni:

Il Condorite permette di ottenere, grazie alla presenza di acidi di natura organica, un'ottima azione decapante a pH compresi tra 2,2 – 3,5 senza però dar luogo a fenomeni di ossidazione tipici dei prodotti fosfodecapanti usati sulle linee di verniciatura.
La presenza, infatti, di sostanze passivanti permette di proteggere il metallo base inibendo la superficie dei materiali ferrosi da eventuali successivi inneschi di corrosione.

La formulazione, inoltre, contiene opportuni tensioattivi e solventi, che permettono di ottenere un'efficace azione sgrassante.

Sulla base di tali proprietà il prodotto viene applicato con successo laddove la produzione presenti calamina, ossidazioni generate da saldatura e ruggine.
Con unico prodotto, e quindi, con una singola vasca è possibile effettuare le stesse operazioni che solamente due stadi potrebbero permettere ovvero un fosfodecapaggio e un fosfosgrassante successivo.

Permette inoltre, per tutti i materiali sottoposti a test, di ottenere risultati, in termini di aderenza e di resistenza alla corrosione, del tutto paragonabili a quelli ottenibili con un processo di fosfosgrassaggio.

Tutti i test eseguiti per il controllo della qualità dei manufatti verniciati hanno mostrato risultati positivi ed in particolare:

- **Test del reticolo**
- **Resistenza alla piegatura**
- **Test di impatto**
- **Nebbia salina**

L'utilizzo di tale prodotto presenta inoltre degli ulteriori vantaggi rispetto a un bagno di fosfosgrassaggio o fosfodecapaggio-fosfosgrassaggio:

- **assenza di pericolosità verso l'operatore**

Il Condorite non possiede alcuna etichetta di pericolo quindi risulta essere innocuo per l'operatore e non richiede mezzi protettivi specifici. Quindi facilita le condizioni di lavoro rispetto a un processo che coinvolga il fosfodecapaggio.

- **assenza di fanghi insolubili nei bagni**

Come già ricordato i bagni di fosfosgrassaggio producono una certa quantità di polverino e di fanghi dovuta al legame che si forma tra il fosfato ed il calcio e tra il fosfato ed il ferro.
Il polverino in particolare è molto dannoso in quanto si deposita sui pezzi trattati impedendo il perfetto ancoraggio della vernice. I fanghi invece devono essere rimossi periodicamente.
I prodotti in esame non danno origine a formazione di polverino o fanghi neanche dopo utilizzo prolungato, grazie alla presenza di sostanze sequestranti che permettono di solubizzare elevate quantità di ioni ferrosi e ferrici.

- **facilità di controllo e manutenzione dei bagni**

Un bagno di fosfosgrassante deve essere periodicamente controllato sia come valore di pH sia come acidità indicata come punteggio. Una variabile di questi parametri verso una più alta acidità da origine a formazione di ruggine, una variabile verso una più bassa acidità da origine alla non formazione dello strato fosfatico nonché alla maggiore formazione di polverino.

Con il Condorite è sufficiente effettuare un controllo della concentrazione poiché il pH non rappresenta un fattore determinate per la gestione del bagno.
Il mantenimento del bagno richiede solo una periodica sostituzione di parte della vasca o della vasca intera al raggiungimento di circa 15 g/l di ferro in soluzione.

- **semplicità nella depurazione non avendo piu' fosfati da depurare**

Uno dei problemi che coinvolge maggiormente l'utilizzo dei fosfosgrassanti è la loro depurazione che produce molti fanghi per via dell'alto contenuto in fosfati e la difficoltà stessa di rientrare nei parametri delle acque da smaltire in relazione al contenuto in fosforo.

Questi prodotti possono essere depurati anche con soda, riducendo pertanto il tenore di fanghi generati all'interno del sistema di depurazione delle acque, mentre per abbattere i tensioattivi contenuti e gli olii asportati dalle lamiere i sistemi sono gli stessi di quelli utilizzati nelle soluzioni fosfosgrassanti.

Inoltre questi prodotti sono stati studiati e realizzati in modo da poter essere utilizzati con impianti di ultrafiltrazione, che provvedono alla rimozione continua degli oli asportati dai particolari trattati, come un comune bagno di fosfosgrassaggio per ferro.

Applicazioni industriali
Per meglio capire i campi applicativi del prodotto Condorite riportiamo alcuni esempi relative a linee di pretrattamento nelle quali le problematiche legate all'utilizzo del fosfosgrassante sono state brillantemente risolte mediante l'applicazione del nuovo prodotto.

Settore radiatori
Esempio 1)
La linea di verniciatura prevedeva un impianto operante ad immersione comprendente uno stadio di fosfodecapaggio seguito da uno di fosfosgrassaggio, e da tre risciacqui successivi.
La vernice applicata prevede un fondo di anaforesi ed uno strato a finire a polveri.
La presenza sui pezzi da trattare di numerose saldobrasature (lega rame-argento) e la ruggine dovuta allo stoccaggio in esterno dei tubi in acciaio al carbonio rappresentava il problema principale.

Lo stadio di fosfodecapaggio ed il successivo fosfosgrassaggio generavano la formazione di enormi quantità di polverino e fanghi che compromettevano irrimediabilmente l'aderenza della vernice. La prima soluzione proposta fu l'utilizzo del Condorite nella prima vasca in sostituzione del passaggio di fosfodecapaggio

---

Questa prima soluzione ha permesso di risolvere completamente entrambi i problemi. La ruggine veniva completamente solubilizzata e le saldobrasature venivano ben decapate, riducendo la formazione di polverino sui particolari, permettendo quindi un buon ancoraggio della vernice.
Successivamente, visti i risultati ottenuti si è pensato di eliminare completamente il fosfosgrassaggio, per evitare i problemi di polverino residuo e di trattamento dei reflui ad esso connessi. Si è quindi lavorato per un certo periodo solo con la prima vasca, saltando quella di fosfosgrassaggio ottenendo risultati superiori a quelli ottenibili con il ciclo completo.
Visti i risultati soddisfacenti si è sostituita anche la vasca di fosfosgrassaggio con il Condorite.
Da quando si utilizza questo ciclo non si sono avuti più scarti dovuti al pretrattamento, ottenendo sempre ottime prestazioni in termini di aderenza e di resistenza alla corrosione dei pezzi verniciati.

Esempio 2)
Linea operante a spruzzo
La linea in questione era costituita da uno sgrassaggio alcalino in testa, da un successivo risciacquo, quindi dal fosfosgrassante e da due risciacqui finali.

La vernice applicata esclusivamente polvere.

Anche in questo caso il fosfosgrassaggio non poteva, per sua natura, rimuovere le molteplici ossidazioni presenti nelle zone di saldatura degli elementi radianti.
Il prodotto finale, una volta verniciato, presentava difetti evidenti quali il distacco della vernice nelle zone di saldatura.
La sostituzione del fosfosgrassante con il nostro Condorite, in concentrazioni bassissime, ha permesso al cliente di ottenere un manufatto verniciato finalmente di buona qualità.

Settore Ventilatori Industriali
Il ciclo precedente era costituito da una linea ad immersione operante con uno sgrassante alcalino, un risciacquo, un fosfosgrassante e due risciacqui successivi.
La verniciatura eseguita un'applicazione in anaforesi.
I particolari processati presentavano all'ingresso della linea quantità notevoli di olio di imbutitura, cordoni di saldatura e calamina dovuta taglio laser.

La situazione risultava drammatica ai fini della produzione poiché venivano verniciati dei pezzi ancora unti, non convertiti nelle zone di saldatura, pieni di calamina nelle zone di taglio.
La sostituzione dello sgrassante con uno più affine agli inquinanti presenti e l'inserimento in linea del Condorite hanno permesso finalmente al cliente una produzione soddisfacente.

CICLI DI PRETRATTAMENTO TRADIZIONALI

SGRASSAGGIO – FOSFATAZIONE ALLO ZINCO- PASSIVAZIONE FINALE

SGRASSAGGIO – FOSFATAZIONE AI SALI DI FERRO PESANTE

SGRASSAGGIO - FOSFOSGRASSAGGIO

FOSFOSGRASSAGGIO

VIENE UTILIZZATO QUANDO NON SIANO NECESSARI STANDARD DI RESISTENZA ALLA CORROSIONE ELEVATI

E' UNO DEI PROCESSI MAGGIORMENTE UTLIZZATI PER:

-VERSATILITA'

-SEMPLICITA' NELLA GESTIONE

FOSFOSGRASSAGGIO

AZIONE CHIMICA

Rimozione degli inquinanti mediante l'azione di tensioattivi e solventi

Formazione di uno strato di conversione dello spessore di 0,1 – 0,5 g/m2

L'acido fosforico tende a portare in soluzione ioni ferro, asportandoli dalla superficie del materiale; tali ioni, unitamente ai fosfati presenti, tendono a depositarsi sul substrato metallico come fosfati di ferro

FOSFOSGRASSAGGIO

• **LIMITI**

A CAUSA DEL PH DI ESERCIZIO (4 – 6) NON PUO' RIMUOVERE OSSIDAZIONI SUPERFICIALI :

- CALAMINA DERIVANTE DA TRATTAMENTI TERMICI O TAGLIO LASER
- RUGGINE
- SALDATURE E SALDOBRASATURE

FOSFOSGRASSAGGIO

PROBLEMATICHE

- DIFETTOSITA' DEL FILM DI VERNICE
- DISTACCO DEL FILM DI VERNICE
- PRODUZIONE DI FANGHI E POLVERINO
- DEPURAZIONE ONEROSA PER LA PRESENZA DI FOSFATI

FOSFOSGRASSAGGIO

DIFETTOSITA' DEL FILM DI VERNICE
DISTACCO DEL FILM DI VERNICE

In genere, per fare fronte a questi problemi si può agire in due modi:

- **variando l'acidità del bagno di fosfosgrassaggio con opportuni correttori acidi**
- **ponendo a monte del fosfosgrassaggio un processo di fosfodecapaggio**

FOSFOSGRASSAGGIO

PRODUZIONE DI FANGHI E POLVERINO

Durante l'utilizzo il bagno di fosfosgrassaggio produce una certa quantità di fanghi che devono essere periodicamente rimossi.

L'origine dei fanghi va attribuita alla formazione dei fosfati di ferro insolubili che si generano durante la reazione di fosfatazione.

FOSFOSGRASSAGGIO

DEPURAZIONE ONEROSA

I fosfati dovranno essere abbattuti tramite l'aggiunta di latte di calce e la successiva precipitazione come fosfati insolubili di calcio.

NUOVO PROCESSO DI PREVERNICIATURA

Il processo di CONDORIZZAZIONE, sviluppato e brevettato nei laboratori della CONDOROIL CHEMICAL, offre al settore una valida risposta alle nuove esigenze di verniciatura dove recentemente si sono evidenziati i limiti dei tradizionali processi di fosfosgrassaggio e fosfodecapaggio.

CARATTERISTICHE CONDORITE

I prodotti **CONDORITE** vengono usati nelle fasi di pulizia e conversione superficiale di manufatti destinati ad essere verniciati a polvere, liquido o per elettroforesi.

Caratteristiche comuni:

-ASSENZA di fosfati e di acido fosforico

-CAPACITA' di svolgere contemporaneamente:

- *SGRASSAGGIO*
- *DECAPAGGIO*
- *PROTEZIONE SUPERFICIALE*

SGRASSAGGIO

- La formulazione contiene opportuni tensioattivi e solventi che permettono di ottenere un'efficace azione sgrassante.

DECAPAGGIO

- Il Condorite permette di ottenere, grazie alla presenza di acidi di natura organica, un'ottima azione decapante a pH compresi tra 2,2 – 3,5 senza però dar luogo a fenomeni di ossidazione tipici dei prodotti fosfodecapanti usati sulle linee di verniciatura.

PROTEZIONE SUPERFICIALE

- La presenza di sostanze passivanti permette di proteggere il metallo base inibendo la superficie dei materiali ferrosi da eventuali successivi inneschi di corrosione.

VANTAGGI

- Assenza di pericolosità verso l'operatore
- Elevata resistenza alla corrosione
- Elevata aderenza della vernice
- Assenza di fanghi insolubili nei bagni
- Semplicità di controllo dei bagni e loro manutenzione
- Semplicità nella depurazione delle acque non essendo più presenti fosfati da depurare
- Possibilità di mantenere il bagno sempre pulito con impianti di ultrafiltrazione

ASSENZA DI PERICOLOSITA'

- Il prodotto è innocuo per l'operatore e non richiede mezzi protettivi

Nome chimico del prodotto contenuto:	Non contiene sostanze pericolose, ma una miscela di composti idrolizzabili non pericolosi e di tensioattivi biodegradabili oltre il 90%
Numero CAS	Non classificato
Numero CE	Non classificato
Numero EINECS	Non classificato
Simbolo	Non classificato
Frasi di rischio	Non classificato

ELEVATA RESISTENZA ALLA CORROSIONE

- Il manufatto verniciato sottoposto ad un test di nebbia salina risulta ha mostrato risultati analoghi ad un prodotto trattato un con un normale ciclo di fosfosgrassaggio

ELEVATA ADERENZA DELLA VERNICE

- Tutti i test di aderenza – prova della quadrettatura, prova del "pull off" – hanno confermato l'ottimale aderenza dei fondi applicati a spruzzo, per anaforesi e per cataforesi, e degli smalti liquidi e in polvere del supporto trattato

ASSENZA DI FANGHI INSOLUBILI NEI BAGNI

I fosfosgrassanti formano grandi quantità di fanghi insolubili costosi da smaltire.

Questi fanghi sono costituiti dal polverino che si forma tra il fosfato (dal fosfosgrassante) e il calcio (dall'acqua) e tra il fosfato (dal fosfosgrassate) e il ferro (dal materiale processato).

E' quindi indispensabile tenere pulito il bagno altrimenti non è più garantita l'aderenza della vernice.

CONDORITE Bagno sempre limpido
Nessun deposito tra lamiera e vernice

FACILITA' DI CONTROLLO E MANUTENZIONE DEI BAGNI

FOSFOSGRASSANTE deve essere periodicamente controllato sia come valore di pH sia come acidità indicata come punteggio.

CONDORITE è sufficiente effettuare un controllo della concentrazione poiché il pH non rappresenta un fattore determinate per la gestione del bagno.

Il mantenimento del bagno richiede solo una periodica sostituzione di parte della vasca o della vasca intera al raggiungimento di circa 15 g/l di ferro in soluzione.

SEMPLICITA' NELLA DEPURAZIONE

Un problema molto pesante dei fosfosgrassanti è la loro depurazione.

- L'alto contenuto di fosfati produce molti fanghi
- Le acque da smaltire rientrano difficilmente nei parametri a causa dell'alto contenuto di fosforo

- **CONDORITE**
  - Facilmente depurabile con calce
  - L'abbattimento dei tensioattivi e degli olii asportati dalle lamiere è lo stesso utilizzato per le soluzioni fosfosgrassanti

Applicazioni industriali

SETTORE RADIATORI

Impianto:	**Immersione**
Vernice:	**Anaforesi + polveri**
Ciclo precedente:	**Fosfodecapaggio**
	Fosfosgrassaggio
Produzione:	**Elementi radianti in acciaio al carbonio saldobrasati**
	Ruggine diffusa generata dallo stoccaggio
Problematiche:	**Polverino e fanghi**
	Scarsa aderenza della vernice

Applicazioni industriali

SETTORE RADIATORI

Ciclo attuale:	**Condorite**
	Condorite
Vantaggi:	**Unico prodotto**
	Totale assenza di fanghi
	Totale assenza di polverino
	Ottima aderenza della vernice

Applicazioni industriali

SETTORE RADIATORI

Impianto:	**Spruzzo**
Vernice:	**Polveri**
Ciclo precedente:	**Sgrassaggio alcalino**
	Fosfosgrassaggio
Produzione:	**Elementi radianti in acciaio al carbonio saldobrasati**
	Ruggine diffusa generata dallo stoccaggio
Problematiche:	**Persistenza delle ossidazioni in corrispondenza delle saldature**
	Persistenza della ruggine
	Polverino e fanghi
	Scarsa aderenza della vernice

Applicazioni industriali

SETTORE RADIATORI

Ciclo attuale:	**Sgrassante 105** **Condorite**
Vantaggi:	**Rimozione delle ossidazioni** **Totale assenza di fanghi** **Totale assenza di polverino** **Ottima aderenza della vernice**

Applicazioni industriali

SETTORE VENTILATORI INDUSTRIALI

Impianto:	**Immersione**
Vernice:	**Anaforesi**
Ciclo precedente:	**Sgrassaggio alcalino** **Fosfosgrassaggio**
Produzione:	**Ventilatori industriali**
Problematiche:	**Scarso sgrassaggio** **Persistenza delle ossidazioni in corrispondenza delle saldature** **Persistenza della calamina nelle zone di taglio laser** **Scarsa aderenza della vernice**

Applicazioni industriali

SETTORE VENTILATORI INDUSTRIALI

Ciclo attuale:	**Sgrassante 895 + Mix CM** **Condorite**
Vantaggi:	**Sgrassaggio ottimale** **Rimozione delle ossidazioni** **Rimozione della calamina** **Totale assenza di fanghi** **Totale assenza di polverino** **Ottima aderenza della vernice**

RIVESTIMENTI PROTETTIVI PER SUPERFICI METALLICHE OTTENUTI PER DEPOSIZIONE CHIMICA DA FASE VAPORE

G. Rossetto, M. Bolzan, G. Carta, L. Crociani, N. El Habra, O. Saoncella, e P. Zanella - CNR - Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, Corso Stati Uniti, 4 - 43127 Padova - E-mail: rossetto@icis.cnr.it

Introduzione

Rivestimenti protettivi ad alte prestazioni per superfici metalliche sono ottenuti mediante deposizione sulla superficie da proteggere di un materiale diverso che presenti le funzionalità desiderate. Diversi materiali ceramici caratterizzati da temperature di fusione estremamente elevate, alta stabilità chimica, termica ed elevata durezza come carburo di boro, carburi metallici, nitruri, carbonitruri, boruri, ossidi refrattari e DLC hanno trovato largo impiego come materiali per rivestimenti. Questi sono in grado di nobilitare le proprietà di un corpo metallico conferendo alla sua superficie un aspetto migliore e/o particolari caratteristiche come durezza, resistenza all'usura e/o alla corrosione e miglioramenti tribologici in modo da proteggere la superficie da ambienti ostili e da condizioni gravose di impiego.

Rivestimenti protettivi come quelli sopra menzionati possono essere convenientemente ottenuti mediante deposizione chimica da fase vapore, denominata CVD (*Chemical Vapour Deposition*) (1). Il metodo utilizza un flusso di precursori sotto forma di vapori che a contatto con uno o più substrati riscaldati reagiscono, grazie all'attivazione termica, formando un prodotto solido sulla superficie dei substrati e co-prodotti gassosi che vengono allontanati dalla camera di reazione. In confronto alle altre varie tecniche di deposizione proposte per questi materiali, la CVD presenta numerosi vantaggi, come uniformità su oggetti di geometria complessa, facilità di copertura di cavità, versatilità nel depositare uno svariato numero di materiali, notevole purezza dei materiali depositati, facilità di eliminazione dei co-prodotti di reazione, elevate velocità di deposizione e condizioni di vuoto poco spinte. Tali caratteristiche rendono attualmente questa tecnica la più importante per l'ottenimento di riporti con materiali duri per utensili da taglio e, per il futuro, la candidano ad acquisire una posizione preminente tra i metodi di deposizione anche in altri settori. Tra gli svantaggi vi è la scarsa disponibilità di precursori con caratteristiche adatte come un'alta volatilità, proprietà essenziale per ottenere soddisfacenti velocità di crescita. Inoltre, il precursore ideale non dovrebbe essere tossico, infiammabile, corrosivo o generare dei co-prodotti di reazione pericolosi. Il maggior inconveniente sta però nelle elevate temperature richieste per la deposizione in quanto questo implica notevoli restrizioni nel tipo dei materiali che possono essere ricoperti dato che non è applicabile a substrati che possono subire modificazioni ad alte temperature. Per gli acciai per esempio, si devono utilizzare temperature inferiori alla temperatura di tempra in modo da evitare processi di addolcimento del materiale con conseguente degradazione delle proprietà meccaniche. Elevate temperature di deposizione provocano inoltre la formazione di film stressati a causa dei valori differenti dei coefficienti di espansione termica che si possono avere tra deposito e substrato. Sono stati pertanto studiati ed utilizzati diversi modi per abbassare le temperature del processo, come varianti che sfruttano modi alternativi al riscaldamento per fornire energia al sistema (utilizzo di plasma, ioni o fotoni) e utilizzo di precursori di tipo metallorganico (in tal caso la tecnica è più nota con l'acronimo MOCVD) (2). Numerosi esempi in tal senso sono offerti dalla deposizione di rivestimenti protettivi a base di ossidi che possono essere convenientemente ottenuti mediante MOCVD con soddisfacenti velocità di crescita e a temperature non troppo elevate. Alcuni studi, derivanti dalla nostra esperienza in tale settore, verranno ora rivisti descrivendo i risultati ottenuti sull'ottimizzazione del processo MOCVD sia di ossidi come protettivi, sia di metalli nobili come protettivi e decorativi per superfici metalliche.

MOCVD di rivestimenti metallici

Depositi di metalli nobili trovano notevoli applicazioni in disparati settori, in particolare come rivestimenti decorativi per aumentare l'estetica delle superfici. Diversi esempi del loro ottenimento mediante la tecnologia CVD sono noti e, sebbene in linea di principio la deposizione di metalli allo stato elementare potrebbe sembrare a prima vista la forma più semplice del processo, in realtà permangono ancora notevoli problemi legati alla mancanza di precursori adatti a depositare metalli ad alta purezza a temperature moderate (3). Lo studio delle proprietà molecolari del precursore è ancora un tema di estrema attualità in quanto da queste dipendono la tensione di vapore, il comportamento di fenomeni di adsorbimento e di disassorbimento, la temperatura e il meccanismo di decomposizione e quindi la purezza e la velocità di deposizione del film ottenibile.

La nostra attività di ricerca si è rivolta verso la messa a punto del processo MOCVD per l'ottenimento di depositi di metalli nobili come argento e platino. In entrambi i casi si sono sintetizzati nuovi precursori il cui

utilizzo ha permesso l'ottenimento di depositi puri, compatti, ben aderenti e omogenei di tali metalli come mostrato dalle immagini AFM riportate in fig. 1.

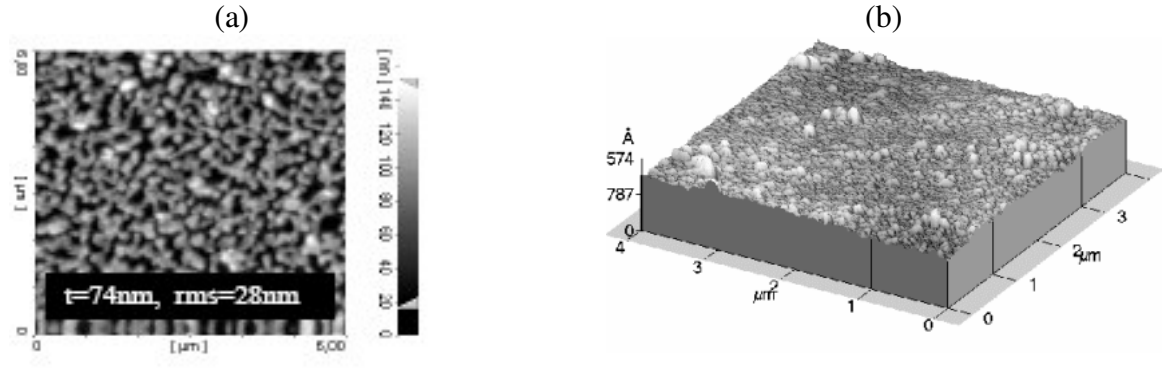


Fig. 1 – Micrografie AFM di film di: (a) argento, (b) platino.

In particolare per il platino si è sintetizzato un nuovo precursore (metilciclopentadienil allil platino) che si è dimostrato un ottimo precursore in quanto si decompone a temperature relativamente basse (tabella 1) dando depositi di platino metallico policristallino molto puri con basse incorporazioni di carbonio e con soddisfacenti velocità di crescita (4). E' da notare inoltre che, contrariamente ad altri precursori di platino, tale sorgente non ha richiesto un'atmosfera di idrogeno ma si è operato in corrente di azoto in condizioni cioè molto più sicure con esclusione di gas altamente infiammabile. Nel caso dell'argento si è sintetizzato un nuovo composto [Ag(hfac)(tmeda)] (hfac = esafluoroacetilacetonato e tmeda = tetrametilendiammina) con il cui utilizzo a 300 °C in un reattore MOCVD si ottengono depositi di argento piuttosto uniformi, leggermente contaminati da carbonio e fluoro ma di aspetto speculare (5).

Tabella 1 – Condizioni di crescita per rivestimenti di argento e platino

Depositi	Precursore	Gas di trasporto/ Co-reagente	Temperatura di crescita (°C)
Ag	[Ag(hfac)(tmeda)]	N_2	300
Pt	CpPt(allil)	N_2/H_2O	300

MOCVD di rivestimenti ossidici

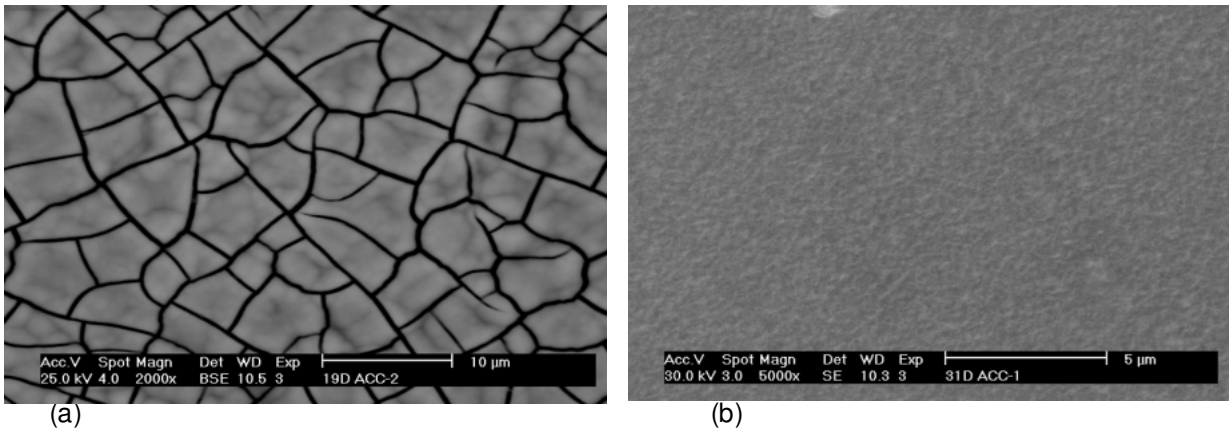
Gli ossidi sono in genere materiali che, grazie alle loro peculiarità come stabilità ad alte temperature, elevata durezza e resistenza agli attacchi chimici, trovano importanti applicazioni come materiali protettivi. E' ben noto infatti che la deposizione di ossidi su superfici metalliche può migliorare nettamente la resistenza all'ossidazione e all'usura di un metallo. Rivestimenti ossidici possono essere convenientemente ottenuti mediante MOCVD (6) e, a titolo di esempio, si descriverà come un'opportuna scelta della sorgente metallica accompagnata dall'ottimizzazione dei parametri di processo ci ha permesso di ottenere a temperature moderate rivestimenti compatti e ben aderenti di zirconia, allumina e cromia. Nel caso dell'allumina inoltre lo studio ha comportato anche la sintesi di un nuovo precursore che supera in parte gli inconvenienti (elevata piroforicità o bassa volatilità) presentati dai precursori commercialmente disponibili nel mercato (7). Un parametro comune a tutte tre le deposizioni citate è l'utilizzo di vapor d'acqua miscelato ad ossigeno come co-reagente del processo. I risultati ottenuti hanno confermato che la sua presenza favorisce la decomposizione del precursore con formazione di specie organiche stabili, permettendo pertanto di ottenere, con soddisfacenti velocità di crescita, materiali piuttosto puri con bassa o trascurabile incorporazione di carbonio, ben aderenti e compatti pur a temperature di crescita relativamente basse come riportato in tabella 2.

Tabella 2 – Condizioni di crescita dei rivestimenti ossidici

Depositi	Precursore	Co-reagente	Temperatura di crescita (°C)	Velocità di crescita (nm/min)	Fase Cristallina
ZrO_2	$(C_5H_5)_2Zr(CH_3)_2$	O_2/H_2O	500	7,8	Monodina
Al_2O_3	$(CH_3)_2AlOCH(CH_3)_2$	O_2/H_2O	380	100,0	Amorfa
Cr_2O_3	$Cr(CO)_6$	O_2/H_2O	500	20,0	Escalonite esagonale

L'efficacia della presenza di acqua nei gas di reazione è ben evidenziata nel caso dell'ottenimento di zirconia (8). Operando con solo ossigeno si ottengono infatti depositi policristallini nella fase tetragonale con una

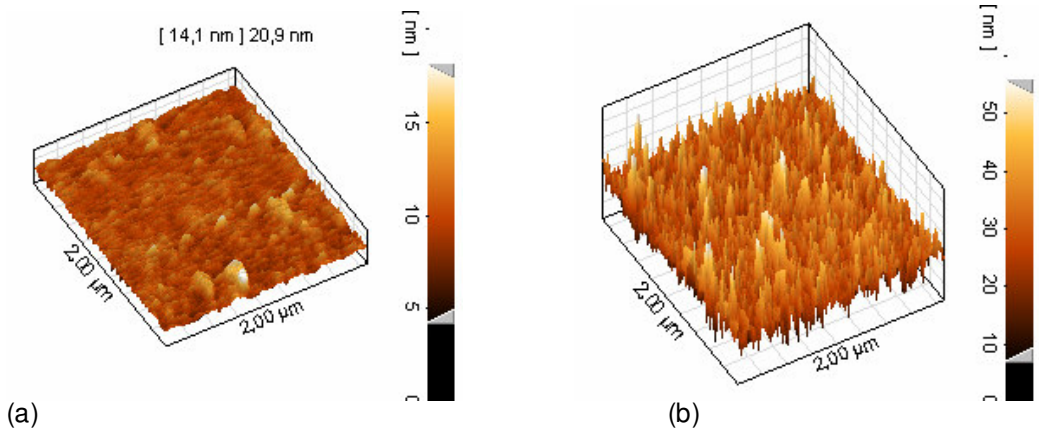
piccola quantità di fase monoclina, la cui percentuale aumenta con l'aumentare della temperatura di crescita. Risultano inoltre molto contaminati da carbonio, poco aderenti al substrato e con numerose crepe come evidenziato dall'immagine SEM riportata in fig. 2a. Qualità decisamente migliori si sono trovate nei depositi ottenuti in presenza di vapor d'acqua, sia relativamente alla loro purezza (minore incorporazione di carbonio), sia per quanto riguarda la loro struttura e morfologia superficiale; essi risultano, infatti, policristallini nella fase prevalentemente monoclina con cristalliti a dimensioni più estese, uniformi, ben aderenti e con una superficie priva di crepe (fig. 2b). Tale comportamento viene spiegato invocando l'azione dell'acqua che favorisce la rimozione di specie contenenti carbonio dalle molecole di precursore e facilita la crescita di cristalliti di zirconia nella fase monoclina stabile a temperatura ambiente. Si evita in questo modo la formazione della fase tetragonale metastabile che tende, durante il raffreddamento, a trasformarsi nella fase monoclina con notevole variazione di volume visibile nella formazione di crepe osservate nei depositi ottenuti in assenza di vapor d'acqua nel gas co-reagente.



(a) (b)

Fig. 2 – Micrografia SEM di zirconia depositata su AISI 304 in: (a) O_2, (b) O_2/H_2O.

Anche nel caso dei depositi di allumina e cromia l'ottimizzazione dei parametri di crescita ha permesso l'ottenimento di depositi molto puri in cui la presenza di carbonio interessa solamente i primi strati superficiali. Non si tratta pertanto di una incorporazione intrinseca legata ad un'incompleta decomposizione del precursore ma di una contaminazione superficiale dovuta a manipolazione dei campioni. Sia i depositi amorfi di allumina (9) che quelli policristallini di cromia (10) presentano una superficie compatta e piuttosto liscia con rugosità che aumenta all'aumentare dello spessore del film depositato. A tal riguardo un parametro importante che influenza notevolmente la morfologia dei depositi risulta essere la velocità di crescita. Dai dati riportati in tabella 3 e ricavati da micrografie AFM di depositi di cromia (fig. 3), si nota che per depositi con lo stesso spessore la rugosità diminuisce al diminuire della velocità di crescita. Tale comportamento suggerisce che fenomeni di cinetica di crescita superficiale influenzano notevolmente la morfologia superficiale: a basse velocità di deposizione le specie atomiche che si formano sulla superficie durante la crescita del materiale hanno il tempo di migrare sulla superficie stessa e gli aggregati cristallini in formazione tendono a rilassarsi e ad allargarsi parallelamente al piano di crescita. A più alte velocità di crescita invece la diffusione degli atomi viene bloccata dai nuovi atomi depositati dando uno sviluppo maggiore dei granuli perpendicolarmente alla superficie stessa.



(a) (b)

Fig. 3 – Immagine AFM dei depositi di cromia su AISI 304
(per i riferimenti e le caratteristiche dei campioni, vedi tabella 3).

Tabella 3. Dati AFM dei depositi di cromia

Campione	rms (nm)	Spessore (nm)	rms/spess.	Velocità di crescita (nm/min)
(a)	6,7	100	0,014	2,0
(b)	1,9	100	0,016	0,7

Determinazione della nanodurezza

Per i rivestimenti protettivi contro l'erosione risulta importante determinare le proprietà meccaniche del materiale sulla superficie e in zone prossime ad essa, in quanto critiche per le prestazioni finali. Misure di nanoindentazione con punta in diamante di tipo Berkovich sono utili allo scopo in quanto permettono di determinare la nano-durezza e il comportamento elastico dei depositi alle sollecitazioni. Tali informazioni si possono ricavare dall'esame delle curve di carico applicato contro profondità di indentazione riportate in fig. 4. Il confronto di queste curve determinate per la superficie del substrato (acciaio AISI 304) non rivestito e per quello rivestito con allumina o con cromia evidenzia chiaramente la differenza in durezza dei tre campioni. Per ambedue i campioni di acciaio rivestito si ottiene infatti una minore profondità di indentazione per i vari carichi applicati e quindi sono caratterizzati da valori più elevati di durezza. Le curve inoltre mostrano un andamento piuttosto uniforme privo di gradini, spalle o brusche variazioni di pendenza indicando che i rivestimenti sopportano il carico applicato senza dare formazione di crepe o distacchi dal supporto.

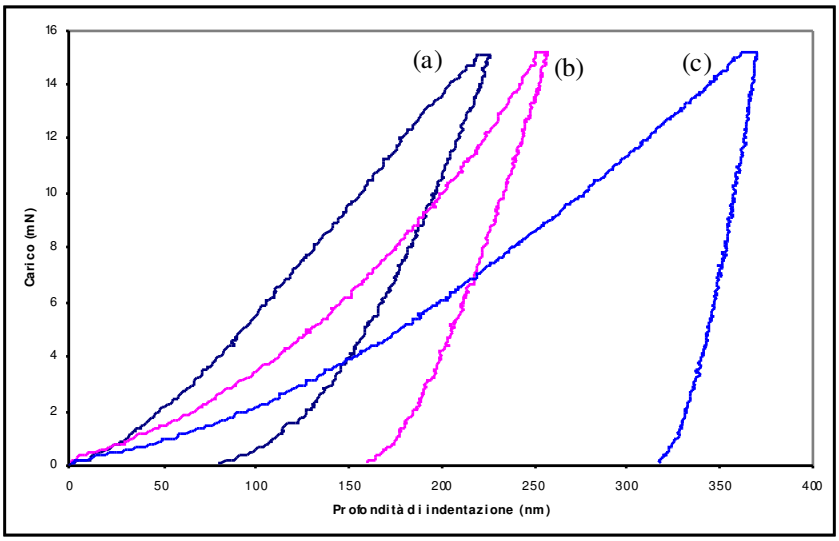


Fig. 4 – Curve di nanoindentazione per: (a) cromia e (b) allumina su AISI 304, (c) AISI 304.

Informazioni sulle proprietà elastiche della superficie si ottengono dall'esame della curva di ritorno ottenuta durante la fase di rimozione del carico applicato. Questa mostra una più elevata pendenza per il campione non rivestito, andamento tipico per un materiale duttile e plastico come per la maggior parte dei metalli. In questo caso la deformazione dovuta all'indentazione è per lo più di tipo plastico e si ottiene solamente un piccolo recupero di tipo elastico. Invece per i campioni rivestiti si nota un recupero maggiore della deformazione dovuta all'indentazione indicativo di un maggiore comportamento elastico piuttosto che plastico. Si deve inoltre notare che per un rivestimento duro su un substrato morbido la risposta all'indentazione dipende dalla profondità di indentazione stessa e per determinare il valore reale della durezza del deposito la profondità di indentazione dovrebbe essere considerevolmente più piccola dello spessore del rivestimento poiché per elevate profondità si determina una durezza composita che comprende il contributo del substrato. Tale comportamento è ben evidenziato in fig. 5 che mostra le variazioni di durezza con la profondità, calcolate a varie profondità di indentazione per la superficie di AISI 304 non rivestito, due campioni di AISI 304 rivestiti con allumina a differenti spessori e un campione rivestito con cromia. Tutte le curve mostrano un primo tratto in cui i valori della durezza sono indipendenti dalla profondità di indentazione e un secondo tratto delle curve dove si osserva una diminuzione della durezza che tende ad avvicinarsi ai valori della durezza del substrato per valori più elevati della profondità di indentazione. Le varie curve mostrano inoltre che l'estensione della regione a durezza costante aumenta all'aumentare degli spessori del rivestimento. La media dei valori ottenuti in questa zona della curva e riportati in tabella 4 è stata pertanto usata per calcolare il valore intrinseco della durezza del materiale di rivestimento e del suo recupero di elasticità.

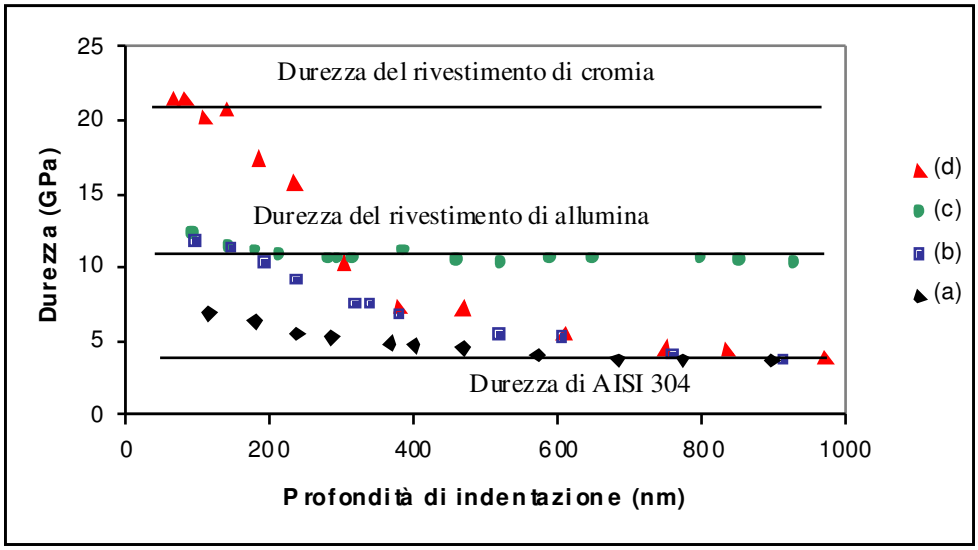


Fig. 5 – Variazione della durezza in funzione della profondità di indentazione per: (a) AISI 304 non rivestito, (b) allumina (spessore = 1600 nm), (c) allumina (spessore = 6080 nm), (d) cromia (spessore = 1500 nm) su AISI 304.

Tabella 4 – Proprietà nanomeccaniche della superficie di AISI 304 e dei depositi di allumina e cromia su AISI 304

Materiale	Durezza (GPa)	Recupero elastico (%)
AISI 304	3,84	5,8
Allumina	10,89	20,7
Cromia	18,10	34,0

Rivestimenti nanostrutturati superduri – Potenzialità e prospettive

I settori delle lavorazioni meccaniche ad alta velocità e a secco richiedono sempre di più nuovi materiali adatti all'ottimizzazione dell'utensileria affinché questa sia in grado di assicurare elevata produttività e basso impatto ambientale con riduzione dei volumi delle emulsioni esauste e quindi riduzione dei loro costi di smaltimento. Risposte a tali domande sono da ricercarsi nell'utilizzo di materiali superduri, che possono essere suddivisi in intrinseci come diamante, nitruro di boro cubico, C_3N_4 ecc. ed estrinseci la cui superdurezza ed altre proprietà tribo-meccaniche sono determinate da un appropriato disegno della loro micro- / nano-struttura. Esempi in tal senso sono offerti da rivestimenti a multistrato a gradiente di funzionalità, eterostrutture a superreticolo e più recentemente a struttura nanocristallina composita (11). Tali tipologie di materiali saranno ora brevemente considerate assieme alle possibilità della loro preparazione con la tecnologia CVD.

Eterostrutture multistrato

Le eterostrutture multistrato sono sistemi costituiti da multistrati formati dalla successione di coppie di strati sottili costituiti da due differenti materiali duri e che presentano una larga differenza nei valori dei moduli elastici; queste strutture prendono anche il nome di superreticoli. Le proprietà tribo-meccaniche di tali sistemi dipendono fortemente dalla micro-struttura dei materiali costituenti, dalla qualità delle interfacce che devono essere molto nette riducendo al minimo la diffusione dei vari componenti i singoli strati e dallo spessore della coppia che viene definito periodo e che costituisce il parametro più importante di queste eterostrutture multistrato. Infatti l'aumento straordinario di durezza avviene in una stretta regione generalmente compresa tra 5 e 10 nm. Questi sistemi si possono dividere in iso-strutturali (per lo più nitruri di metalli di transizione come TiN/VN, TiN/NbN, TiN/$V_xNb_{1-x}N$ o carbonitruri di metalli di transizione) in cui gli strati hanno la stessa struttura cristallina e in non-isostrutturali che coinvolgono altri nitruri e carbonitruri come ad esempio i sistemi TiN/CN_x, ZrN/CN_x (con CN_x amorfo). Nel caso di sistemi costituiti da materiali refrattari, la durezza complessiva del multistrato può risultare superiore (anche 3 volte) alla somma della durezza dei singoli componenti, per cui multistrati a base di nitruri e carbonitruri possono avere durezze comprese tra 30 e i 50 GPa in dipendenza del periodo del multistrato. Inoltre è interessante notare che rivestimenti duri o superduri sono ottenibili non solo dalla combinazione di un materiale duro con un altro materiale duro, ma anche dalla combinazione di un materiale duro con un materiale duttile come i metalli. Esempi in tal senso sono offerti dai sistemi Ti/TiN, Hf/HfN, W/WN, Mo/NbN e W/NbN, per i quali si ottiene un incremento dell'adesione al substrato migliorando notevolmente la qualità del rivestimento. Certi sistemi multistrato, in particolare quelli a

base di cromo e niobio, possono essere efficientemente utilizzati anche come barriere anticorrosione e trovare così applicazioni in importanti settori industriali quali quello automobilistico ed aerospaziale. Attualmente questa classe di materiali nano-strutturati è oggetto di intensi studi per determinare i meccanismi responsabili di questa super-durezza, che in generale si ritiene sia dovuta alla riduzione della mobilità delle dislocazioni che si ottiene quando la dimensione media delle strutture diventa sufficientemente piccola (dell'ordine dei nanometri) da limitare il moto con conseguente riduzione della plasticità del materiale.
La principale limitazione dei multistrati a base di nitruri è dovuta alla loro instabilità termica in applicazioni ad alta temperatura in quanto tendono ad ossidarsi in aria a temperature dell'ordine di qualche centinaio di gradi centigradi e a dare fenomeni di interdiffusione interfacciale. Per ottenere elevate stabilità termiche i multistrati a base di nitruri possono essere sostituiti con quelli del tipo metallo/nitruro. Un esempio è offerto da quelli basati sul sistema Mo/NbN che risultano stabili fino a circa 1000 °C a causa della immiscibilità dei costituenti. In ogni caso per migliorare la durata del rivestimento in applicazioni meccaniche ad alta temperatura è necessario sviluppare nuovi multistrati o altri materiali nanostrutturati che non interdiffondano alle alte temperature e mantengano accettabili proprietà di durezza e di adesione. Una possibile soluzione può essere la realizzazione di multistrati a base di ossidi poiché questi risultano più stabili ad alta temperatura e in molti casi immiscibili in altri sistemi. Si aprirebbero così nuove applicazioni per tali rivestimenti legate al loro utilizzo come barriere termiche.
La tecnica MOCVD si è dimostrata adatta alla realizzazione di eterostrutture multistrato in quanto permette di depositare materiali diversi utilizzando la stessa camera di reazione, di ottenere interfacce molto nette tra gli strati e assicura inoltre un'ottima riproducibilità e un accurato controllo dello spessore. Queste caratteristiche sono essenziali per l'ottenimento di rivestimenti adatti, per esempio, ad essere impiegati in applicazioni in cui siano richieste sia un'elevata resistenza all'abrasione meccanica sia buone tolleranze meccaniche come nel campo dei rivestimenti di stampi e di utensili da taglio.

Strutture nanocomposite
I compositi sono costituiti da una fase ceramica dispersa in una seconda matrice ceramica di natura diversa o su una massa metallica. In questo modo si riesce ad ottenere materiali che uniscono all'elevata resistenza meccanica le caratteristiche intrinseche dei ceramici come l'elevata resistenza alle alte temperature, all'usura, alla corrosione accompagnate da basse conduttività termiche e bassi pesi specifici. La preparazione di tali strutture via CVD può avvenire per formazione direttamente dalla fase vapore oppure per simultanea deposizione di polveri durante il processo stesso. In questo caso la polvere può essere ottenuta sia mediante reazioni omogenee in fase gas o mediante iniezione all'interno della corrente gassosa. I materiali compositi convenzionali sono costituiti da cristalli le cui dimensioni possono andare da poche centinaia di μm ad alcune centinaia di mm. In tal caso gli atomi localizzati nelle regioni interfacciali sono una frazione trascurabile del totale degli atomi che costituiscono il materiale. Nel caso invece dei nanocompositi dove i nanocristalli hanno dimensioni tra i 3 e i 10 nm, mentre lo spessore dell'interfaccia è in genere inferiore ad 1 nm, gli atomi delle regioni interfacciali sono in numero pari o superiore a quello degli atomi localizzati all'interno dei cristalli (12). Ne risultano pertanto nuove proprietà conferite a questo tipo di materiali e determinate dal disegno della nanostruttura che è in grado di impedire la moltiplicazione e il movimento delle dislocazioni e la formazione di microcricche, che hanno un notevole effetto sulla durezza.
Le combinazioni di formulazioni che possono essere impiegate per la realizzazione di questi sistemi bifasici sono diverse; si deve comunque tener presente che ambedue i materiali devono essere immiscibili e che deve esserci tra loro un'alta energia di coesione all'interfaccia. Inoltre la fase amorfa o la seconda fase nanocristallina deve avere una flessibilità strutturale elevata in modo da accomodare lo sforzo all'interfaccia, infine ambedue i materiali devono essere refrattari in modo da ottenere una nanostruttura stabile ad alte temperature. Un sistema molto comune di questo tipo è il sistema nanofasico costituito da nanocristalli di TiN immerso in una matrice amorfa di Si_3N_4 (*nc*-TiN/*a*-Si_3N_4). La durezza può raggiungere valori molto alti (70 GPa) prossimi a quelli del diamante. Essa dipende in primis dalle dimensioni dei nanocristalli del materiale cristallino (TiN) con un valore ottimale verso i 5 nm e cioè verso valori vicini allo stato amorfo, dalla composizione (rapporto fase cristallina/fase amorfa 80-90/20-10) e dalla orientazione dei cristalli (la massima durezza è raggiunta quando tutti i cristalli sono orientati nella stessa direzione). Più recentemente sono stati ottenuti rivestimenti di *nc*-TiN/SiN_x che presentano un durezza elevata pari a quella del diamante (105 GPa). Comunque, svariate sembrano essere le possibilità di preparazione di nuovi rivestimenti nanocompositi offerte per esempio da molti metalli di transizione come Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta e Cr che formano nitruri stabili che cristallizzano a temperature piuttosto basse ≥ 100 °C e che possono essere dispersi su SiN_x che cresce amorfo anche a 1100 °C e possiede la desiderata flessibilità strutturale. Infine è da considerare che anche diversi ossidi si presentano adatti alla realizzazione di questo tipo di strutture offrendo il vantaggio di avere sistemi stabili ad alte temperature. La tecnica MOCVD si presenta quindi come una delle più indicate per la preparazione di questi sistemi grazie alla possibilità di controllare le proprietà del film (morfologia, struttura, composizione), alla possibilità di rivestire superfici dal profilo irregolare e alla relativamente bassa temperatura di deposizione per cui è possibile evitare certi fenomeni controproducenti (ad es. interdiffusione degli elementi delle interfacce substrato-film oppure tra le varie fasi del nanocomposito).

Conclusioni

La tecnica CVD si è largamente dimostrata adatta alla realizzazione di rivestimenti per la protezione delle superfici metalliche contro l'usura, l'erosione, la corrosione e l'ossidazione ad alte temperature. La versatilità della tecnica permette l'ottenimento di diverse classi di materiali e un'accurata scelta dei precursori e l'ottimizzazione dei parametri di crescita hanno permesso di abbassare le temperatura di processo consentendo la deposizione di rivestimenti senza alterare le dimensioni di componenti di alta precisione o di modificare le caratteristiche meccaniche e fisiche del substrato. Esempi in tal senso sono forniti dai rivestimenti di ossidi su acciaio che hanno permesso di ottenere un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche superficiali della lega dimostrati dagli aumenti della durezza superficiale e della percentuale del recupero elastico delle superfici rivestite. La tecnica ha dimostrato di poter essere anche convenientemente utilizzata per deposizioni di metalli nobili e di trovare applicazioni in quei settori che richiedono di nobilitare la superficie di metalli poveri e/o di ottenere funzionalità protettive ed estetiche.

Notevoli potenzialità sono infine offerte dalle possibili applicazioni della CVD nella preparazione di rivestimenti con nuove o migliori proprietà tribologiche come la diminuzione del coefficiente di attrito e l'aumento della durezza ottenibili da nuovi materiali nanostrutturati come i nanocompositi e/o le strutture a multistrato e superreticoli. Tali rivestimenti promettono soluzioni innovative per il miglioramento delle prestazioni dell'utensileria da taglio, degli stampi e di parti di macchine soggette a usura e a condizioni gravose di impiego. Ci sarà pertanto una forte domanda di poter disporre di convenienti processi per la deposizione di tali materiali e strutture. In tal senso un ruolo importante potrà essere giocato dal processo CVD che ha già dimostrato di essere una tecnica facilmente integrabile nelle attuali linee di produzione, conveniente ed efficace per l'ottenimento di rivestimenti con rigoroso controllo della composizione, purezza, uniformità, dimensione della grana cristallina e adesione al substrato per assicurare l'affidabilità del materiale alle condizioni di utilizzo.

Bibliografia

1. Chemical Vapor Deposition, Ed. Jong-Hee Park, Surface Engineering Series, Volume 2, ASM International (2001).
2. Chemical Vapour deposition-Principles and applications, Eds: M. L. Hitchman, K. F. Jensen, Academic Press, London (1993).
3. The chemistry of metal CVD, Eds: T. T. Kodas, M. J. Hampden-Smith, VCH, Weinheim (1994)
4. G Rossetto, P. Zanella, G. Carta, R. Bertani, D. Favretto, G. M. Ingo, Appl. Organomet. Chem. 13 (1999) 509.
5. L. Zanotto, F. Benetollo, M. Natali, G. Rossetto, P. Zanella, S. Kaciulis, A. Mezzi, Chem. Vap. Deposition 10 (2004) 207.
6. CVD of non-metals, Ed. W. S. Rees Jr., VCH, Weinheim (1996).
7. D. Barrreca, G. A. Battiston, G. Carta, R. Gerbasi, G. Rossetto, E. Tondello, P. Zanella, J. Phys. IV France 11 (2001) 5394.
8. S. Codato, G. Carta, G. Rossetto, G. A. Rizzi, P. Zanella, P. Scardi, M. Leoni, Advanced Materials - Chem. Vap. Deposition 5 (1999) 159.
9. M. Natali, G. Carta, V. Rigato, G. Rossetto, G. Salmaso, P. Zanella, Electrochem. Acta 50 (2005) 4615.
10. G. Carta, M. Natali, G. Rossetto, P. Zanella, G. Salmaso, S. Restello, V. Rigato, S. Kaciulis, A. Mezzi, Chem. Vap. Deposition 11 (2005) 375.
11. Vepřek, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5) (1999) 2401.
12. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 113.

DEPOSIZIONE CHIMICA ED ELETTROCHIMICA DI COMPOSITI A MATRICE Ni-P

A. Bianchi, I. Lombardi, L. Magagnin, P.L. Cavallotti - Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta" - Politecnico di Milano, Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano, Italy

1. INTRODUZIONE[1-3]

Un composito è un materiale multifasico costituito da almeno due distinti costituenti o fasi che sfrutta una combinazione sinergica delle proprietà dei singoli costituenti.
Le proprietà di un composito possono dipendere dalle caratteristiche delle fasi presenti, dalla loro quantità nel composito e dalla geometria della fase dispersa. In base alla natura chimica della matrice, i compositi si distinguono in compositi a matrice metallica, ceramica e polimerica. In base al tipo di rinforzo esistono compositi rinforzati con particelle o con fibre. I compositi a matrice polimerica possono essere prodotti mediante numerose tecniche come spruzzatura in stampo, stampaggio in stampo modellato e formatura in autoclave.
Strutture complesse possono essere ottenute attraverso processo RTM (resin transfer molding). Le fibre possono essere orientate mediante tecniche di avvolgimento oppure essere intrecciate mediante tessitura. I compositi a matrice ceramica possono essere ottenuti attraverso deposizione da fase vapore della matrice sul rinforzo che agisce da substrato (CVD). L'infiltrazione del fuso nello stampo e il processo "squeeze casting" producono compositi a matrice metallica, oltre ai processi qui trattati come la deposizione chimica ed elettrolitica.

Le tabelle seguenti riassumono le principali proprietà di alcuni compositi:

Tabella 1: proprietà di alcuni compositi a matrice polimerica.

Matrice	Rinforzo	Modulo elastico E (GPa)	Carico a rottura σ_t (MPa)	Densità ρ (g/cm^3)
Nylon 6.6	40% fibre di carbonio	22	246	1,34
Resina epossidica	70% fibre di vetro (longitudinale)	42	750	1,90
Resina epossidica	70% fibre di vetro (trasversale)	12	50	1,90
Resina epossidica	60% fibre	77	1800	1,40
Poliestere	50% fibre di vetro (longitudinale)	38	750	1,93
Poliestere	50% fibre di vetro (trasversale)	10	22	1,93

Tabella 2: proprietà di alcuni compositi a matrice ceramica

Materiale	Carico a rottura (MPa)	Tenacità a frattura (MPa m$^{1/2}$)
Allumina pura	300	4,5
Allumina + 25% $SiC_{whiskers}$	900	8,0
Mullite pura	244	2,8
Mullite + 20% $SiC_{whiskers}$	452	4,4
Vetroceramico Litio-alluminosilicato (LAS)	160	1,1
LAS + 50% $SiC_{fibre\ continue}$	640	17,0

Tabella 3: proprietà di alcuni compositi a matrice metallica confrontati con metalli massivi

Materiale	Modulo elastico E (GPa)	Carico a rottura σ_r (MPa)	Allungamento a rottura (%)
Lega Al-Cu-Mg	74	430	12,5
+ 20% vol. Al_2O_3	90	583	0,8
Lega Al-Zn-Mg	70	273	11,5
+ 25 vol. Al_2O_3	80	366	1,5
Titanio	120	400	25
+ 35% vol. SiC	213	1723	<1
Lega Ti-Al-V	115	1000	8
+ 35% vol. SiC	190	1434	0,9

Oggi i compositi sono utilizzati nell'industria dei trasporti, nei componenti per l'industria elettrica ed elettronica, nella costruzione di edifici e nella fabbricazione di oggettistica per sport e tempo libero. Di grande interesse sono i rivestimenti compositi per migliorare il comportamento ad usura di un substrato o funzionalizzare la superficie di un materiale.
Nell'ultimo decennio ha suscitato notevole interesse la scoperta dei nanotubi di carbonio e la loro applicazione come rinforzo nei compositi. I nanotubi di carbonio (carbon nanotubes o CNT) rappresentano una classe di materiali di notevole interesse scientifico e tecnologico. Essi sono costituiti da uno (Single Walled Carbon Nanotubes o SWNT) o più fogli di grafene (Multi Walled Carbon Nanotubes o MWNT) arrotolati su se stessi per dare origine a strutture tubolari coassiali di diametro nanometrico dotate di un alto rapporto tra lunghezza e diametro. Tipicamente, i SWNT hanno diametro compreso tra 0,7 e 10 nm mentre i MWNT hanno diametri fino a qualche decina di nanometri, e una distanza di circa 0,4 nm tra strati consecutivi di tubi concentrici. In entrambi i casi si possono raggiungere lunghezze molto elevate, fino all'ordine del millimetro. Oltre alle interessanti proprietà elettriche dei CNT derivanti dalla loro struttura quasi-mono-dimensionale, i nanotubi di carbonio presentano anche eccellenti proprietà meccaniche: si pensi, ad esempio, che per un nanotubo isolato è stato misurato un modulo di Young di 1,8 TPa[2]. L'elevata resistenza meccanica unita alla leggerezza dei nanotubi di carbonio rende questa classe di materiali ideale per l'uso come fibre di rinforzo in compositi. Sono tuttora in fase di studio applicazioni nella sensoristica, nella costruzione di attuatori elettromeccanici a scala nanometrica e per impieghi nello stoccaggio di idrogeno.
In questo lavoro sono studiate le proprietà di compositi Ni-P-Al_2O_3, Ni-P-B_4C e Ni-P-CNT ottenuti per deposizione autocatalitica. Inoltre vengono riportate le proprietà meccaniche di nanocompositi Ni-P-CNT ottenuti mediante elettrocodeposizione. Tali processi, con o senza passaggio di corrente, consistono nell'incorporazione di particelle durante la deposizione del metallo e permettono di ottenere, in modo semplice e versatile, materiali compositi a matrice metallica contenenti una dispersione di particelle metalliche, ceramiche o polimeriche, con dimensioni del diametro variabile dal campo sub-micrometrico fino a circa 100 micrometri.
E' stata inoltre studiata un'applicazione industriale della deposizione elettrolitica di compositi Ni-P basso fosforo con dispersione di particelle micrometriche di B_4C (CARBONIP). Il riporto composito è stato applicato a cilindri per la lavorazione del cartone in sostituzione della tradizionale finitura con cromo duro.

2. METODI SPERIMENTALI

Nella deposizione autocatalitica, le polveri di carburo di boro hanno dimensioni di circa 30 nm, mentre l'allumina di 50-70 nm. Sono stati impiegati nel bagno nanotubi a parete singola del diametro di 1,2–1,4 nm con concentrazioni nell'intervallo 0,5-3 g/l. Per i rivestimenti con concentrazione di 4 g/l e per la deposizione elettrolitica si sono utilizzati nanotubi multiparete della Sun Nanotech Co Ltd. In figura 1 viene riportata una foto TEM dei nanotubi: si tratta di MWNT con diametro compreso tra 10-30 nm e una lunghezza nell'intervallo di 1-10 micrometri.

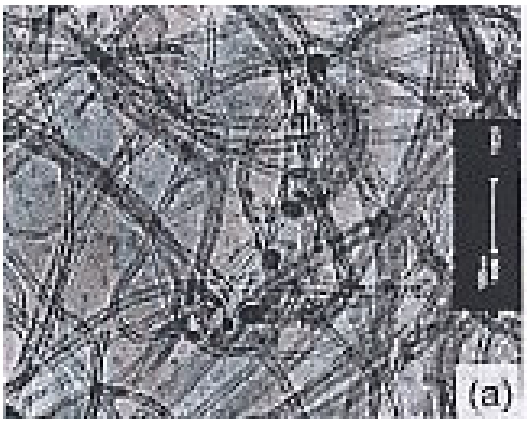


Figura 1 – Immagini TEM di nanotubi di carbonio.

Per le deposizioni autocatalitiche, sono state effettuate deposizioni di Ni-P, Ni-P-B_4C, Ni-P-Al_2O_3 e Ni-P-CNT con concentrazione nel bagno delle particelle variabile tra 0,5 e 4 g/l.
La soluzione di nichelatura chimica è una soluzione commerciale a base di nichel acetato $Ni(CH_3CO_2)_2{\cdot}4H_2O$ 0,12 M, sodio ipofosfito NaH_2PO_2 0,32 M e acido lattico $CH_3CH(OH)CO_2H$ 0,5 M. Le condizioni di deposizione sono state: temperatura 85 °C, pH 4,7, tempo di deposizione di 30' e una agitazione di 400 rpm. Prima di essere introdotte nell'elettrolita, i substrati (ottone o rame) sono stati immersi per 3' in una soluzione commerciale al palladio per attivare la superficie e avviare la deposizione autocatalitica.
Nel caso della elettrodeposizione, prima di essere addizionati alla soluzione elettrolitica, i nanotubi di carbonio sono stati sottoposti a un lavaggio acido (HNO_3 69%, 80 °C, 6h), allo scopo di funzionalizzare le pareti dei nanotubi con gruppi ossigenati di varia natura,[4] favorendone in tal modo la bagnabilità e la dispersione nella soluzione di elettrodeposizione. La composizione dell'elettrolita a base di Ni-P è la seguente: 0,57 M $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,19 M

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0,5 M H_3PO_4 e 0,5 M H_3PO_3. I nanotubi sono stati aggiunti alla soluzione di Ni-P in concentrazioni comprese in un intervallo di 0-6 g/l. I depositi sono stati ottenuti su substrati di ottone a una temperatura di 75÷95 °C, con densità di corrente di 100÷200 mA/cm^2 e un pH compreso tra 0,5÷1.
Indagini morfologiche sono state effettuate mediante microscopia ottica, elettronica, analisi EDS,XPS e XRD su sezioni e superfici dei rivestimenti compositi. Il comportamento meccanico dei nanocompositi ottenuti è caratterizzato da misure di microindentazione e da prove di attrito e usura a secco e in acqua. Al fine di studiare i cambiamenti strutturali derivanti dalla codeposizione, sono stati effettuati trattamenti termici (a 200 °C per 2h) utilizzando un forno tubolare.
Per quanto concerne il processo CARBONIP, si rimanda al riferimento per avere maggiori informazioni.[7]

3. RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE

3.1 CARATTERIZZAZIONE E MORFOLOGIA

Nella deposizione autocatalitica, la matrice dei compositi con tenore medio di fosforo del 9,5 % in peso risulta essere in tutti i casi amorfa, caratteristica del sistema Ni-P con contenuto di P maggiore del 7-8 % in peso. Il contenuto di fosforo non viene alterato sensibilmente dalla presenza di nanoparticelle nel bagno di deposizione. Le velocità di deposizione per i vari sistemi sono riassunte in figura 2:

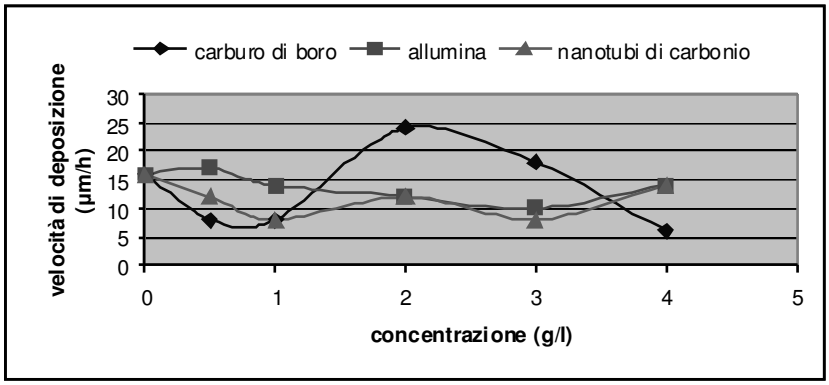


Figura 2 - Velocità di deposizione dei compositi per deposizione autocatalitica.

Tutti e tre i tipi di depositi registrano uno scostamento della velocità di deposizione rispetto a quella del Ni-P. E' possibile che la modalità di assorbimento delle particelle influenzi la velocità di deposizione sul substrato.
Le superfici si presentano irregolari con agglomerati nel caso di compositi con carburo di boro e allumina (figura 3). Si osserva un maggior livellamento per le superfici relative a depositi con nanotubi di carbonio, specialmente a medio-alte concentrazioni di nanoparticelle nel bagno.

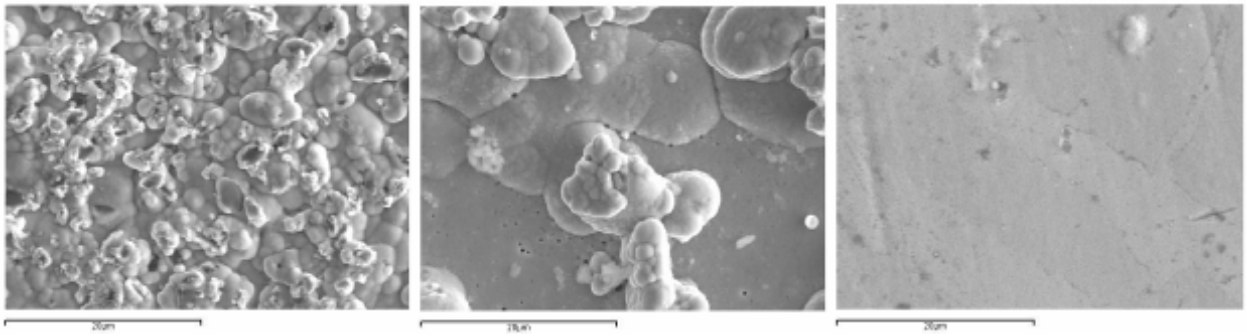


Figura 3 – Immagini SEM della superficie dei compositi Ni-P autocatalitici con B_4C, Al_2O_3 e CNT 3 g/l (rispettivamente da sinistra a destra).

La presenza del carburo di boro e dell'allumina negli agglomerati è confermata da analisi EDS, mentre non è stato possibile individuare i nanotubi. E' stato possibile rilevare la presenza dei nanotubi all'interno del composito con analisi XPS.
Dalle analisi XRD, figura 4, si osserva il tipico picco allargato a 45° dovuto alla presenza del Ni-P amorfo in tutti e tre i tipi di composito. Sono qui rappresentati i diffrattogrammi del composito Ni-P-CNT prima e dopo trattamento termico:

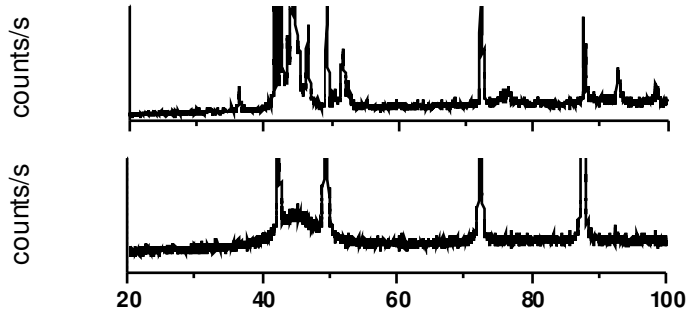


Figura 4 - Analisi XRD su composito Ni-P-CNT 4 g/l prima (in basso) e dopo trattamento termico a 400 °C per 2 h (in alto).

Il trattamento termico evidenzia la trasformazione amorfo-cristallino del Ni-P con la presenza delle fasi cristalline Ni e Ni_3P: la presenza delle nanoparticelle sembra aver inibito tale trasformazione rispetto al solo rivestimento di Ni-P.
Per i compositi elettrodeposti di Ni-P medio-alto fosforo, in figura 5 vengono riportate le immagini della superficie per i depositi di Ni-P con contenuto crescente di CNT nel bagno di deposizione, da 0 a 6 g/l. Si può facilmente constatare che, passando da una concentrazione di 0,5 a 6 g/l, la superficie diventi più omogenea con diminuzione della presenza di mammelloni.

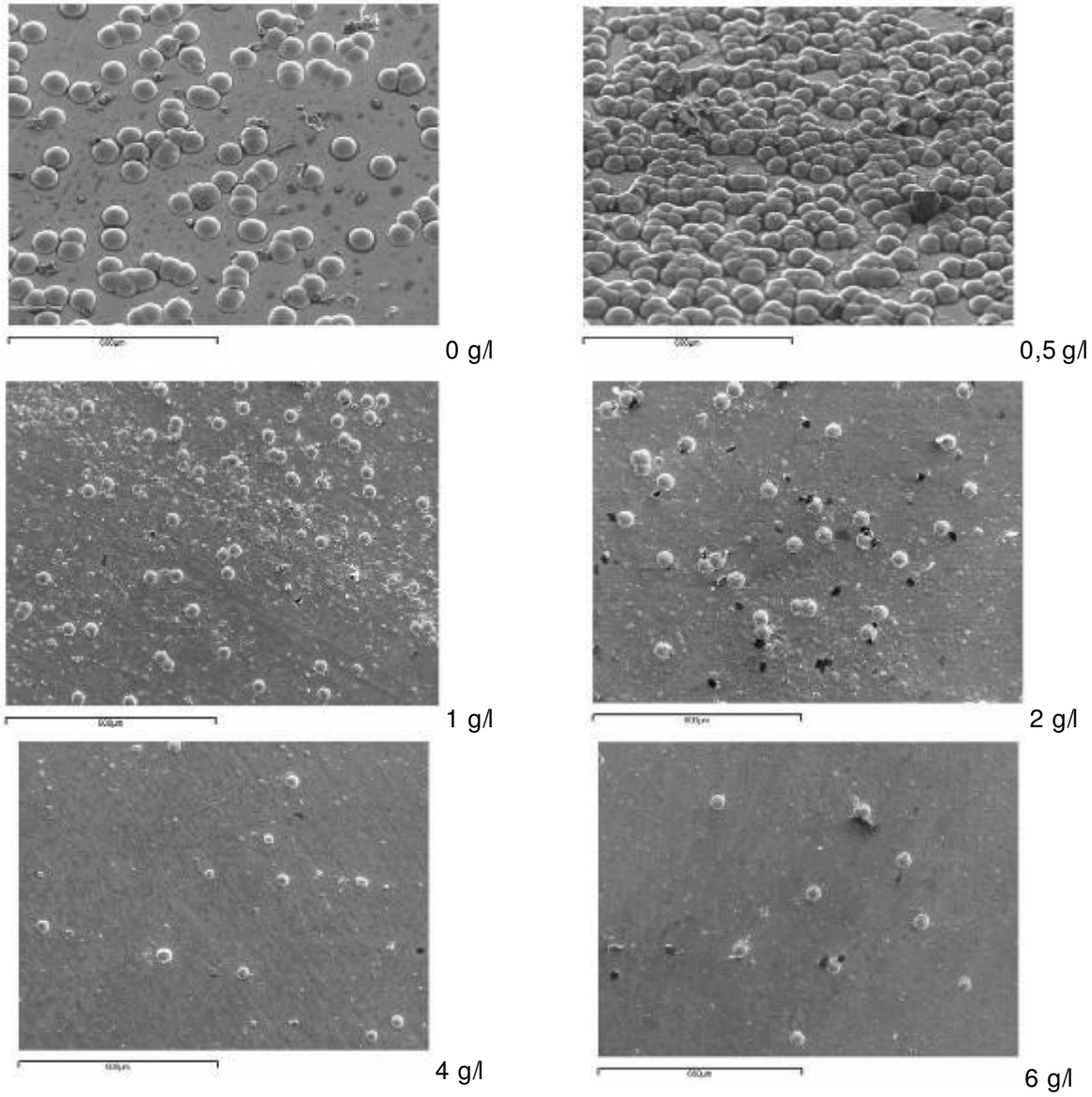


Figura 5 - Superficie degli elettrodepositi di Ni-P con contenuto crescente di CNT nel bagno di deposizione (0-6 g/l).

Come nel caso dei compositi autocatalitici, le indagini al microscopio elettronico a scansione non hanno tuttavia reso possibile di individuare i CNT all'interno della matrice metallica. La presenza dei CNT nei codepositi è stata quindi confermata da analisi XPS effettuate su un campione di Ni-P e su uno di Ni-P-CNT (2 g/l). Confrontando le tabelle che riportano la concentrazione dei vari elementi Ni, P, C in funzione della profondità dei depositi, si può osservare che mentre nella sola matrice metallica il carbonio, normalmente adsorbito in superficie, subisce un crollo per profondità maggiori di 500 Å, nel deposito con nanotubi invece la presenza del carbonio viene riscontrata in quantità rilevante anche ad una profondità pari a 1500 Å.

Tabella 4 - Analisi XPS su Ni-P elettrodeposto.

Profondità [Á]	C [%at]	P [%at]	Ni [%at]	O [%at]	Na [%at]	N [%at]	Cu [%at]	Ar [%at]	Zn [%at]
0	48,63	9,64	10,12	28,16	0,43	1,01	1,48	0	0,53
500	1,02	11,92	84,32	0,25	0	0	0	2,49	0
1000	1,76	11,98	83,55	0,24	0	0	0	2,46	0
1500	1,19	11,56	84,36	0,29	0	0	0	2,60	0

Tabella 5 - Analisi XPS su Ni-P-CNT 2 g/l elettrodeposto.

Profondità [Á]	C [%at]	P [%at]	Ni [%at]	O [%at]	Na [%at]	N [%at]	Cu [%at]	Ar [%at]	Zn [%at]
0	79,49	5,03	6,12	7,14	0,79	0,93	0,28	0	0,2
500	36,40	11,77	44,56	4,18	0,36	0	0	2,21	0,11
1000	20,77	12,41	61,15	2,85	0	0	0	2,23	0
1500	14,3	12,18	68,37	2,48	0	0	0	2,17	0,06

3.2 PROPRIETA'

In figura 6 sono riassunti i dati di usura per i diversi compositi autocatalitici ottenuti applicando un carico di 0,5 bar e una velocità di rotazione dell'antagonista di 50 rpm.

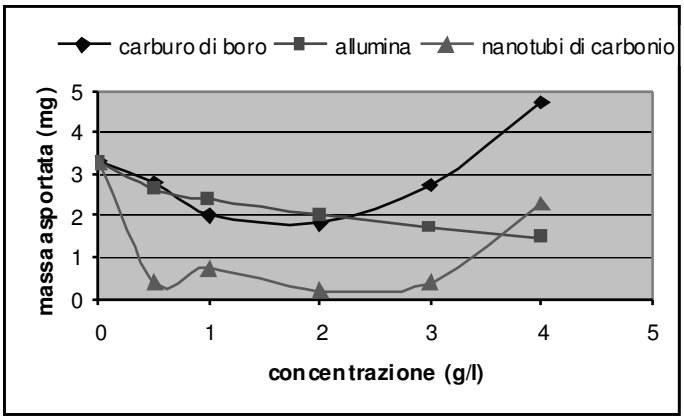


Figura 6 - Massa asportata nella prova a usura per rivestimenti compositi ottenuti mediante deposizione autocatalitica.

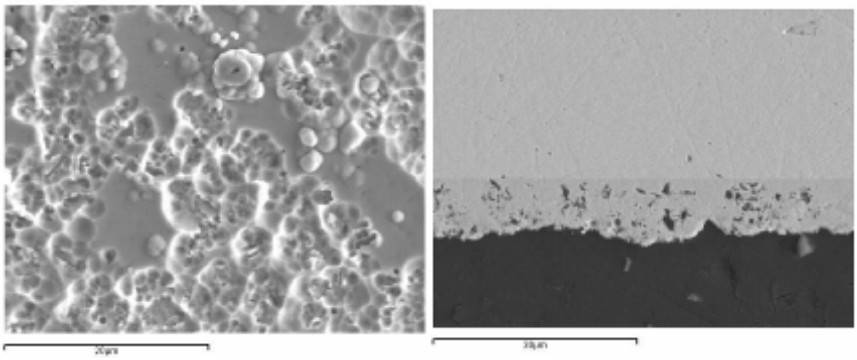


Figura 7 - Superficie di Ni-P-B_4C 4 g/l e sezione del deposito Ni-P-B_4C 3 g/l.

La presenza del carburo di boro migliora la resistenza a usura per valori intermedi di concentrazione nel bagno. Questo confermerebbe la presenza maggiore di carburo di boro in sezione e superficie a media concentrazione come mostrato nelle immagini SEM in figura 7. L'effetto della presenza di agglomerati e relativo distacco a 4 g/l influisce sulla resistenza a usura aumentando la massa asportata. I nanotubi di carbonio diminuiscono la massa asportata a valori di circa un ordine di grandezza inferiore rispetto alle altre particelle. Anche se non rilevabili al SEM questi valori dimostrano la forte influenza dei nanotubi nel comportamento dei rivestimenti.

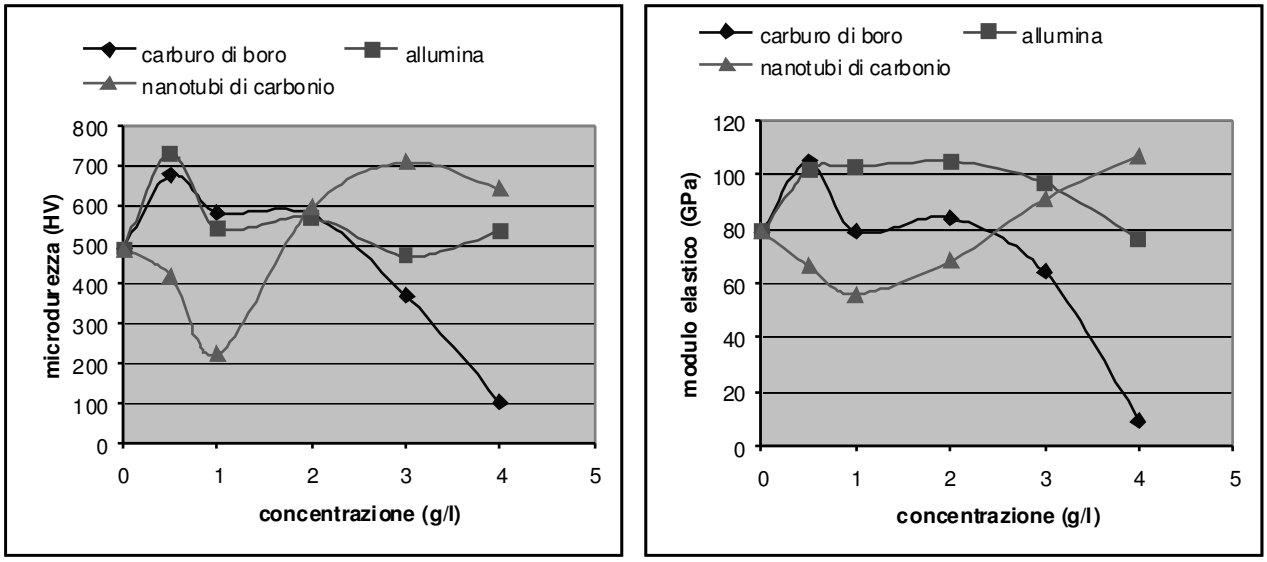


Figura 8 - Microdurezza e modulo elastico per compositi ottenuti mediante deposizione autocatalitica.

La presenza del carburo di boro aumenta la microdurezza rispetto al Ni-P per concentrazioni di 0,5-1 e 2 g/l. L'allumina garantisce ottimi valori di microdurezza. I nanotubi di carbonio offrono elevati valori di microdurezza con alte concentrazioni di nanopolvere in soluzione. I valori del modulo elastico si mantengono elevati nel caso dell'allumina. Nel caso del carburo di boro è confermata la diminuzione del modulo elastico per concentrazioni di 3 e 4 g/l. Con i nanotubi di carbonio il modulo elastico aumenta per alte concentrazioni di polvere in soluzione.
Nel caso dei compositi elettrodeposti, le prove di usura necessarie per la valutazione del coefficiente di attrito e del volume asportato sono state effettuate in ambiente acquoso, costituito da un soluzione sovrassatura di acqua distillata e nanoparticelle di allumina della dimensioni di 50 nm, tenute in sospensione tramite agitazione con agitatore magnetico. La velocità di rotazione dell'antagonista è di 50 rpm mentre la pressione esercitata sul campione è di 0,5 bar. Nelle figure 9-11 viene mostrato l'andamento del coefficiente di attrito, del volume asportato e della durezza superficiale in funzione della concentrazione di nanotubi all'interno del bagno di deposizione. Come si può osservare, la concentrazione di CNT nel bagno di 2 g/l è quella ottimale per ottenere un miglioramento, rispetto ai deposti senza nanotubi sia del comportamento tribologico in termini di coefficiente di attrito sia della durezza. Si nota poi una progressiva diminuzione del volume di usura al crescere della concentrazione di nanotubi nel bagno elettrolitico.

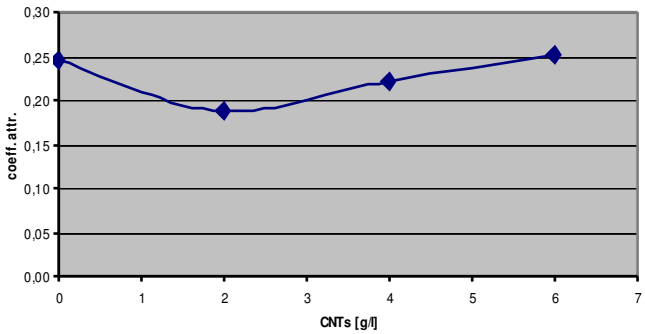


Figura 9 - Coefficiente di attrito per elettrocodepositi Ni-P al variare della concentrazione di CNTs nel bagno di deposizione.

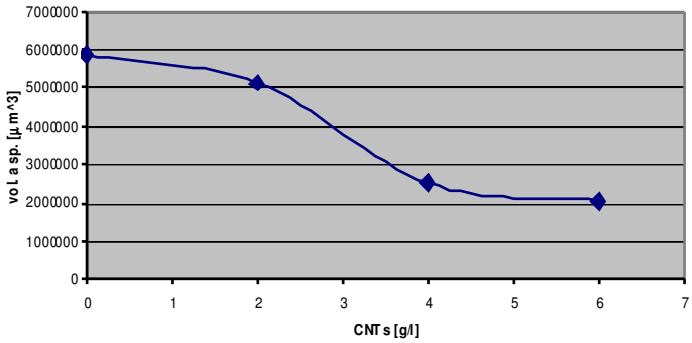


Figura 10 – Volume asportato per elettrocodepositi Ni-P al variare della concentrazione di CNTs nel bagno di deposizione.

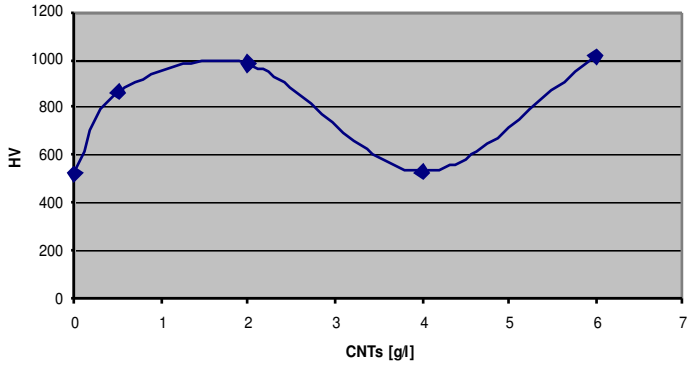


Figura 11 - Microdurezza per elettrocodepositi Ni-P al variare della concentrazione di CNTs nel bagno di deposizione.

4. CARBONIP: DEPOSIZIONE ELETTROLITICA DI COMPOSITI Ni-P-B_4C PER APPLICAZIONI INDUSTRIALI

Questo nuovo tipo di rivestimento nasce come alternativa ad alcuni trattamenti tradizionali applicati ai cilindri a microonde per la produzione di cartone ondulato. Attualmente vengono adottati due tipi di rivestimenti per contrastare la forte usura del materiale prodotto:

- il classico rivestimento di cromatura dura con spessori di 100 micrometri depositato per via elettrolitica,
- il carburo di tungsteno applicato con la tecnica del super detonation gun.

La cromatura, pur avendo un costo abbordabile, presenta diversi inconvenienti rispetto al secondo tipo di rivestimento, tra cui la non uniformità del rivestimento, una scarsità nelle gole di circa il 70% in meno rispetto alle aree più esposte e presenza di disuniformità a causa dell'effetto punta, pur mantenendo una durezza apprezzabile di 850-1000 HV. In alternativa, viene consigliato un rivestimento di carburo di tungsteno di ottime caratteristiche e notevole durezza, circa 1300 HV, con buona uniformità e adesione ma con costi alti.
Sono stati realizzati dei campioni rivestiti con CARBONIP e sono stati eseguiti dei test d'usura; questi hanno confermato che il rivestimento rientrava nelle specifiche richieste per quella applicazione. In condizioni ottimizzate di deposizione, sono state effettuate deposizioni di 3 ore ottenendo i seguenti risultati:

Spessore ottenuto	120 micrometri come valore medio
Durezza tal quale	650 HV
Durezza dopo trattamento termico	950 HV (12 ore a 340C°)
Fosforo totale	2,5% (determinato con EDS)
Rendimento di corrente	100%
Carburo di Boro	35% in volume
Tensionamenti	praticamenti assenti
Evaporazione	contenuta

E' stata eseguita una prova d'usura per confronto, cioè confrontando tale rivestimento con cromo elettrolitico e carburo di tungsteno deposto con super detonation gun. Il test è stato eseguito ponendo contemporaneamente i tre provini sopra una lappatrice metallografica e utilizzando come mezzo abrasivo una carta per lappatura tipo 1200 con acqua a temperatura ambiente e applicando un carico di 30 Kg per 4 minuti. Il risultato è stato determinato misurando prima e dopo il test lo spessore abraso con micrometro ottico, ottenendo i seguenti risultati:

Nichel Fosforo + Carburo di Boro	45 µm usurati
Carburo di Tungsteno WC	30 µm usurati
Cromo elettrolitico	65 µm usurati

Se assumessimo che WC ha una resistenza all'usura pari a 100 avremo che la matrice di CARBONIP ha un'usura del 50% in più mentre il cromo del 116%. Il rivestimento CARBONIP ha una resistenza all'usura del 66% superiore al cromo elettrolitico
In figura 12 è riportata l'immagine del cilindro da lavorazione rivestito con CARBONIP: si nota l'omogeneità del deposito su tutta l'area depositata. Dall'immagine in sezione, si osserva l'uniformità dello spessore del riporto e l'omogeneità della distribuzione delle particelle all'interno della matrice.

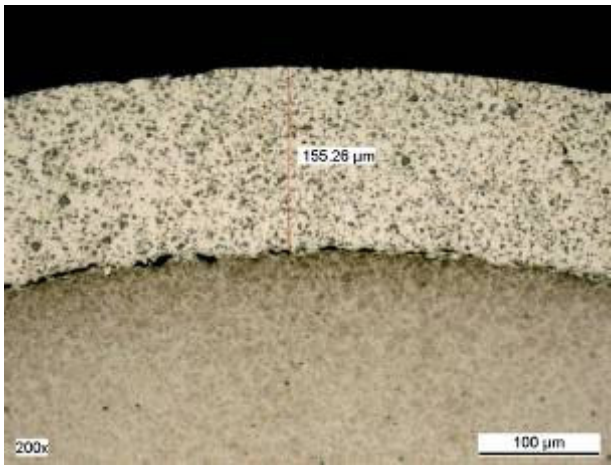


Figura 12 – Esempio di rivestimento CARBONIP e sezione su cilindro a microonde per la produzione di cartone ondulato.

5. CONCLUSIONI

Negli ultimi anni, lo sviluppo di nuove tecnologie che possano soddisfare le sempre più sofisticate esigenze dell'industria ha portato all'introduzione a livello industriale di nuove lavorazioni, che superano quelle tradizionali sia in applicabilità sia nella capacità di risolvere problemi di natura ecologica. Recentemente sono state introdotte alcune promettenti applicazioni di materiali compositi a matrice metallica, come rivestimenti funzionali caratterizzati da migliorate proprietà di durezza, attrito e usura; questi materiali innovativi di rivestimento sono compositi a matrice di Ni-P con dispersione di particelle micrometriche o nanutubi. I compositi possono essere ottenuti per deposizioni autocatalitica o elettrolitica.
Recentemente, questi processi di codeposizione hanno raggiunto lo stadio di sviluppo industriale e possono essere proposti come alternativa ai rivestimenti tradizionali. Il CARBONIP in particolare può essere considerato come rivestimento alternativo alla cromatura dura.

BIBLIOGRAFIA

[1]. L. Montanaro, S. Toppan, A. Borsarelli, "I materiali per l'ingegneria", Celid (2003).
[2]. M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Givson, *Nature*, **1996**, 381, 678.
[3]. www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html
[4]. A. Kuznetsova, I. Popola, J.T. Yates, M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, Chem. Phys., 112 (June 2000): 9590-9598.
[5]. H.H. Hwu, J.G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10699
[6]. G. Xu, Z.C. Feng, Z. Popovic, J.Y. Lin, J. J. Vittal, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 264.
[7]. Patent EP1067220; US6355154; JP2001026897.

Per informazioni: Franco De Castiglione francodecastiglione@libero.it
Angelo Buratti metalcoating@metalcoating.com