

Sommario

- Classificazione rivestimenti
- Sistema substrato – rivestimento
- Tecnologie di deposizione: rassegna VIP

SURFACE ENGINEERING:
AN ENABLING TECHNOLOGY FOR MANUFACTURING INDUSTRY
Journal of Materials Processing Technology 53 (1995) 393-403
K.N. Strafford and C. Subramanian
Advanced Materials and Processing Research Centre
The University of South Australia, Mawson, S.A. 5095
AUSTRALIA

The term 'surface engineering' encompasses all of those techniques and processes which are utilised to induce, modify and enhance the performance - such as wear, fatigue and corrosion resistance, and bio compatibility - of surfaces, and covers three major categories of interrelated activities [1, 2]:

(1) *Optimisation of surface properties*: the optimisation of the performance of surfaces (and substrates, ie. the coatings system) in terms of corrosion, adhesion, wear and other physical and mechanical properties.

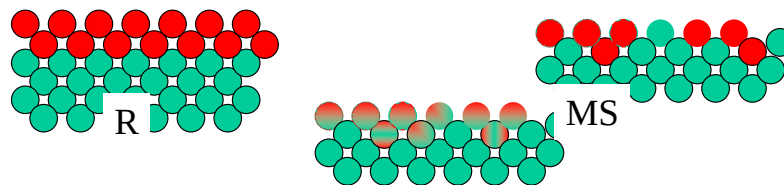
(2) *Coatings technology*: this includes the more traditional technologies of painting, electroplating, weld surfacing, plasma and hyper velocity spraying, various thermal and thermochemical treatments such as nitriding and carburising, as well as the new technologies of laser surfacing, physical and chemical vapour deposition and ion implantation.

(3) *Characterisation of coatings*: evaluation of surfaces and interfaces in terms of composition, morphology and structure, and mechanical, electrical and optical properties.

Ingegneria delle superfici

Obiettivo: esaltare o conferire specifiche proprietà superficiali mantenendo le proprietà di volume (*bulk properties*) del substrato

- Processi di modificazione superficiale (*surface modification*)
- Processi di rivestimento (*coatings*) con apporto di materiale (*overlay processes*)



Trattamenti superficiali

Miglioramento delle proprietà funzionali delle superfici

resistenza a usura

resistenza a corrosione

resistenza ad erosione

resistenza all'ossidazione

coefficiente di attrito

proprietà ottiche

proprietà elettriche / termiche

caratteristiche estetiche

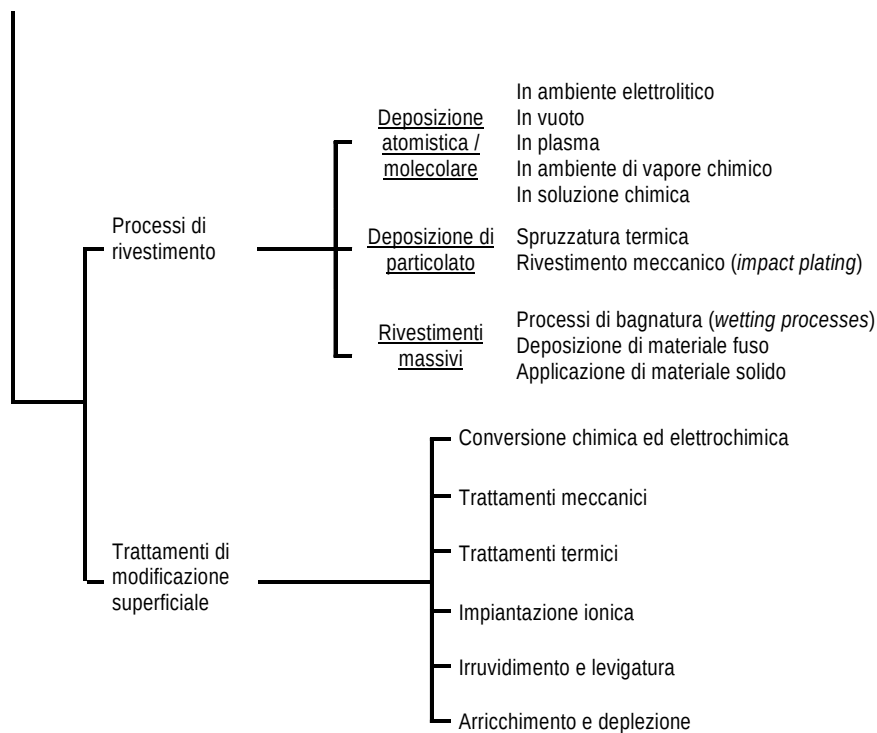
.....

Trattamenti superficiali

Non c'è industria e attività manifatturiera che non sia interessata ai trattamenti superficiali e alle tecnologie di rivestimento in particolare

industria meccanica (aerospaziale, trasporti, componentistica, utensili, ...); produzione di energia; industria delle telecomunicazione; industria chimica (petrolchimica, di sintesi, alimentare, farmaceutica, ...); industria dell'imballaggio; industria tessile; industria elettronica e ottica; industria biomedica; gioielleria, bigiotteria, manifattura orologi, occhialeria, in generale campo decorativo;

Ingegneria delle superfici: ingegneria dei trattamenti superficiali



Processi di rivestimento

Trattamenti superficiali che comportano la necessità di introdurre una distinzione tra substrato e strato superficiale in quanto essenzialmente diversi

i “processi di rivestimento” sono sfruttati anche per la formatura di metalli (macro / micro), per la funzionalizzazione selettiva di una superficie (substrato), per la realizzazione di sistemi strutturati

Esempi

- ionitrazione e rivestimento PVD
- rivestimento PVD e pallinatura
- zincatura elettrolitica e cromatazione
- fosfatazione e verniciatura
- anodizzazione e colorazione

Definizione

Rivestimento: strato superficiale realizzato con apporto di materiale e *senza modificazione intenzionale* del materiale di base

Questa definizione può essere considerata limitante in quanto esclude dal novero delle tecnologie di rivestimento alcuni procedimenti, appartenenti alla categoria più ampia dei trattamenti superficiali, con i quali si modifica intenzionalmente la superficie del materiale di base ottenendo uno strato superficiale -un rivestimento- con proprietà chimico-fisiche e/o meccaniche sostanzialmente diverse dalla massa del materiale

Rivestimenti metallurgici: classificazione

I trattamenti superficiali che si possono ricondurre al campo delle tecnologie di rivestimento sono estremamente vari e diversificati. Per questa ragione è difficile proporre una classificazione univoca dei rivestimenti.

Vi sono più criteri di classificazione.

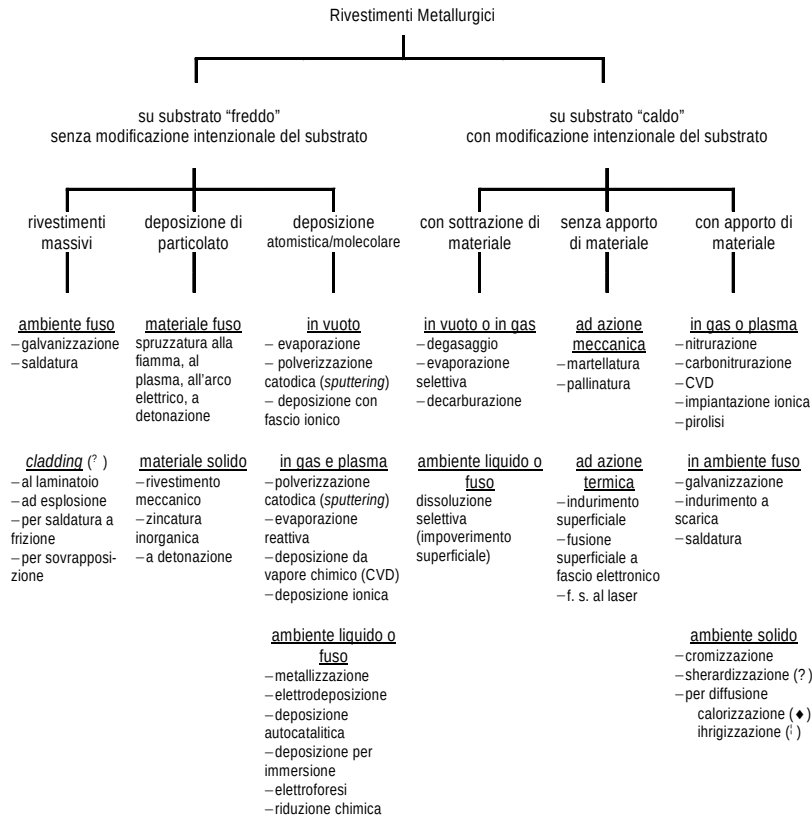
I criteri “naturali” di classificazione fanno riferimento alle applicazioni e ai metodi di preparazione; vale a dire alla funzione dei rivestimenti e alle tecnologie di deposizione o, più in generale se si adotta il significato esteso del termine “rivestimento”, alle tecnologie di deposizione e di modificazione superficiale.

Funzione *prevalente* del rivestimento

si possono indicare tre ampie classi, spesso associate –anche se raramente in modo univoco– a particolari tecnologie di deposizione:

- rivestimenti anti-corrosivi o protettivi
- rivestimenti anti-usura o tribologici
- rivestimenti funzionali
- rivestimenti decorativi

Classificazione dei rivestimenti metallurgici secondo i metodi di ottenimento



Tipologia dei rivestimenti

Criteri : composizione, numero e distribuzione fasi,
“architettura” e configurazione geometrica

	sistemi multi-componente
Multi-rivestimenti	sistemi multi-fase
	sistemi multi-strato
Sistemi modulati	per composizione e/o struttura
Configurazione geometrica	linee o fili
	isole o punti

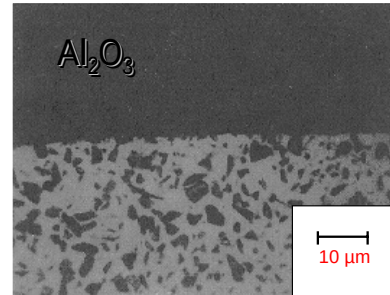
Multi-rivestimenti

Sistemi multi-componente

- leghe metalliche a due o più componenti, ottenuti mediante elettrodeposizione (ECD) o deposizione PVD
- rivestimenti ceramici a più componenti, quali carbonitruri (ad esempio, TiCN) o nitruri complessi (ad esempio, TiAlN)

Sistemi multi-fase

- rivestimenti caratterizzati dalla mutua dispersione di fasi diverse
- strati PVD (ad es. TiC/TiN)
 - rivestimenti compositi ottenuti mediante ECD o PVD



Sistemi multi-strato

- rivestimenti duplex (*underlayer* \ *topcoat*)
 - nichel (a spessore di 5-30 μm) con finitura di cromatura (0,2-2,0 μm)
 - nichel (a spessore di 5-20 μm) con finitura di doratura (0,2-2,0 μm)
 - sistemi ibridi (rivestimento lamiera di acciaio)

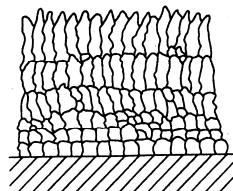
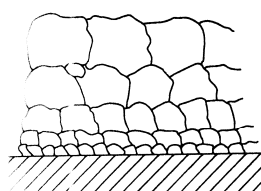
Sistemi modulati

Rivestimenti a **gradazione delle caratteristiche microstrutturali o della composizione**

al limite, **superreticoli** (sistemi a modulazione periodica), film caratterizzati dalla ripetizione periodica di sottili strati di composizione diversa

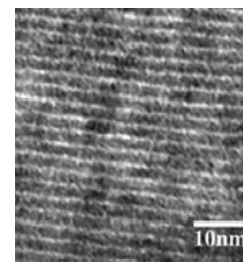
Si possono realizzare mediante tecnologie tradizionali (immersione in metallo fuso ed elettrodeposizione) o tecniche innovative di deposizione PVD

- rivestimenti ottenuti per immersione in metallo fuso
- strato di anodizzazione dell'alluminio
- multistrati PVD per resistenza usura (ad es. ML di nitruri)



modulazione strutturale

modulazione composizionale



Substrati

METALLI

Acciaio medio o basso-legato
Leghe di zinco da presso-colata
Rame o leghe di rame, ottone, bronzo e rame-berillio
Leghe di alluminio e leghe di magnesio
Acciai inossidabili e acciai speciali
Leghe di titanio
Metalli refrattari

MATERIE PLASTICHE

ABS, acrilonitrile-butadiene-stirene;
miscele ABS-policarbonato; polipropilene, polisulfone,
policarbonato, e altre – notevolissima espansione negli ultimi
decenni

VETRI – MATERIALI CERAMICI

Preparazione delle superfici

Prima di qualsiasi trattamento superficiale o applicazione di rivestimento è necessaria una preparazione della superficie mediante pre-trattamenti idonei

❶ Rimuovere sporcizia, ossido naturale, eventuali prodotti di corrosione, grassi e oli protettivi, materiali organici ed ossidi derivanti dalla lavorazione

❷ Il grado di preparazione dipende dal trattamento successivo, quindi la preparazione della superficie è parte integrante del processo di rivestimento

Ad es.: deposizione sotto vuoto richiede il grado più spinto di decontaminazione superficiale
l'elettrodeposizione in ambiente acido è poco tollerante dei contaminanti organici
l'elettrodeposizione in ambiente alcalino è meno sensibile ai materiali organici adsorbiti in superficie
uno strato di ossido superficiale può essere utile in alcuni processi di deposizione come base di ancoraggio mentre in altri è deleterio

Indizi tipici di un pretrattamento inadeguato sono la difficoltà di ricoprimento, la scarsa aderenza, eccessiva porosità,...

Preparazione delle superfici

Rimozione di contaminanti organici

⑩ Spesso si tratta di grasso e oli impiegati nella lavorazione o per la protezione temporanea dei pezzi

Trattamento di preparazione

-Tensioattivi: azione bagnante, emulsionante e detergente

-Ambiente alcalino: azione neutralizzante e saponificante

-Solventi

-Azione meccanica energica

⑩ Polveri possono rimanere aderenti alla superficie dopo rimozione contaminanti organici
Se non è possibile l'asportazione per azione meccanica (spazzolatura) si deve intervenire sull'interazione elettrostatica, con solvente opportuno, e proseguire con un trattamento detergente in grado di emulsionare solvente e polveri
Azione meccanica alternativa: getto liquido, sviluppo di gas in processo elettrochimico, ultrasuoni

Preparazione delle superfici

Rimozione di contaminanti inorganici

⑩ Trattamenti fisici / meccanici

-Fiammatura, pulizia meccanica manuale

-Sabbiatura : pezzi grandi / medie dimensioni

-Burattatura, vibrofinitura : pezzi piccoli

⑩ Trattamenti chimici

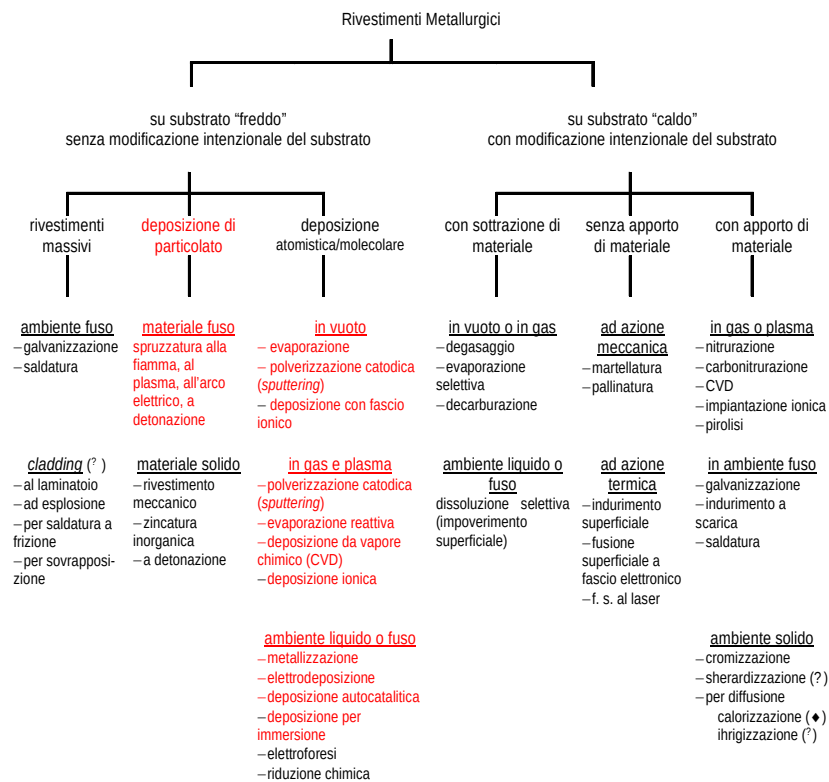
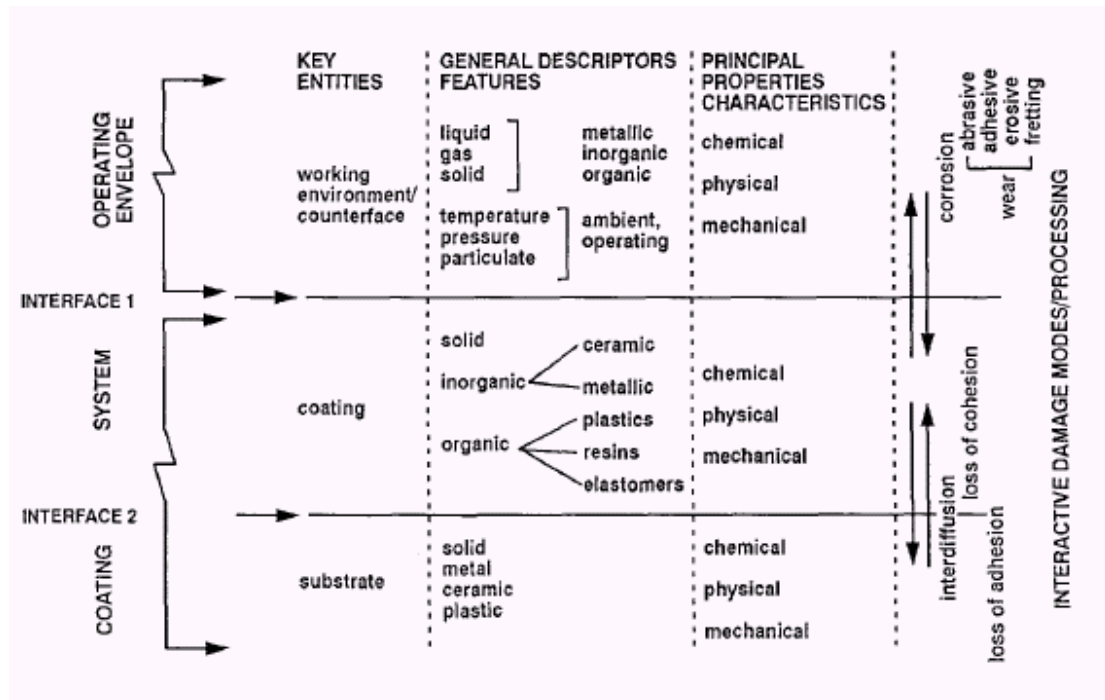
-Detergenti acidi per rimuovere prodotti di corrosione atmosferica: a base acido fosforico con aggiunta tensioattivi, alcoli, etc.

-Bagni di decapaggio: trattamento più largamente impiegato, si basa sulla trasformazione degli ossidi in sali solubili. In genere, sono soluzioni acquose di miscele di acidi o sali acidi, con aggiunta di agenti bagnanti e inibitori di corrosione

In alcuni casi, i trattamenti di preparazione sono trattamenti di rivestimento

Ad esempio CVD film (processo a caldo – interdizione – adesione migliorata) seguito da PVD film; oppure, substrato di acciaio comune dolce, nitrurazione o NiP, e film PVD

Sistema substrato-rivestimento



Tecnologie di deposizione

elettrodeposizione e tecniche affini di deposizione
da soluzione elettrolitica

deposizione fisica da fase vapore
Physical Vapour Deposition PVD

deposizione chimica da fase vapore
Chemical Vapour Deposition CVD

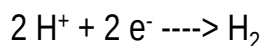
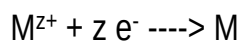
spruzzatura alla fiamma e al plasma
Thermal / Plasma Spray

Elettrodeposizione di metalli

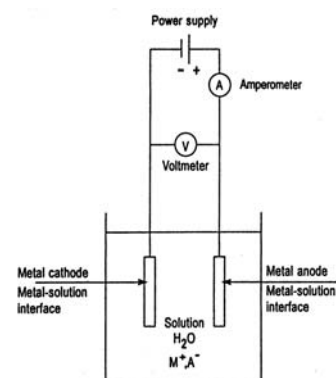
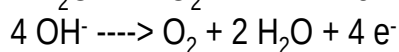
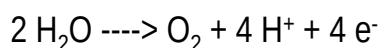
L'elettrodeposizione di metalli consiste nella riduzione catodica su substrati conduttori di ioni metallici presenti in fase acquosa

Parametri operativi principali: densità di corrente; temperatura; agitazione

Catodo



Anodo

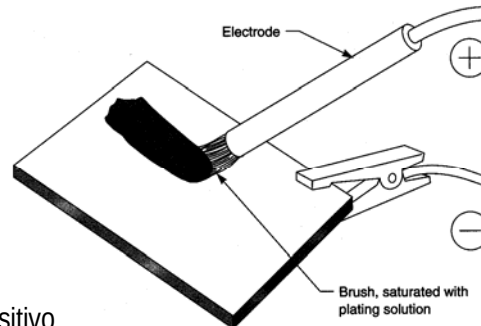


(ambiente acido, anodo insolubile)

(ambiente alcalino, anodo insolubile)

(anodo solubile)

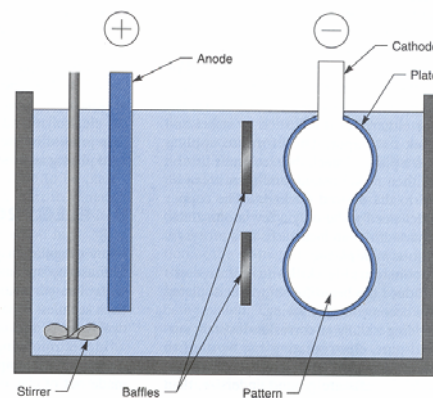
Brush Plating – elettrodeposizione a tampone



- variante elettrodeposizione
- Tampone / pennello connesso a polo positivo
- si impregna in elettrolita e si appoggia alla superficie da trattare collegata elettricamente al terminale neegativo
- utilizzato in operazione di ritocco, ripristino, riparazione (rivestimenti danneggiati, piccoli componenti, operazioni sul campo,...)

Electroforming

- Elettrodeposizione a spessore elevato su “mandrino” che ha la forma e/o la topografia dell’oggetto finale
- Il mandrino è realizzato in materiale conduttore o isolante (nel qual caso va trattato opportunamente per rendere la superficie conduttiva)
- Dopo deposizione è rimosso mediante azione chimica, fisica o meccanica

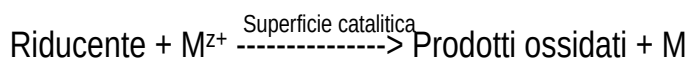
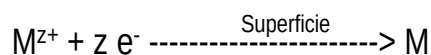
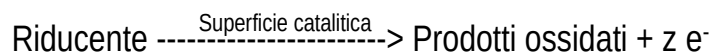


Elementi essenziali di un processo di elettrodeposizione

- Elettrolita, soluzione, bagno di deposizione
 - Sale del catione metallico
 - Elettrolita di supporto
 - Additivi
 - Tampone di pH
 -
- Catodo: manufatto da rivestire conduttivo o reso tale
- Anodo: solubile o insolubile
- Cella (vasca)
- Alimentatore di corrente (trasformatore-raddrizzatore)
- Sistema di agitazione della soluzione e/o di movimentazione del catodo
- Servizi ausiliari: controllo e regolazione di temperatura, composizione del bagno, aspirazione, ...

Deposizione autocatalitica (Autocatalytic o electroless deposition)

Processo di deposizione di metalli nel quale gli elettroni necessari alla riduzione degli ioni metallici presenti nell'elettrolita sono forniti dall'ossidazione di un agente riducente presente nell'elettrolita
Non vi è circolazione di corrente o dissoluzione e ossidazione del substrato

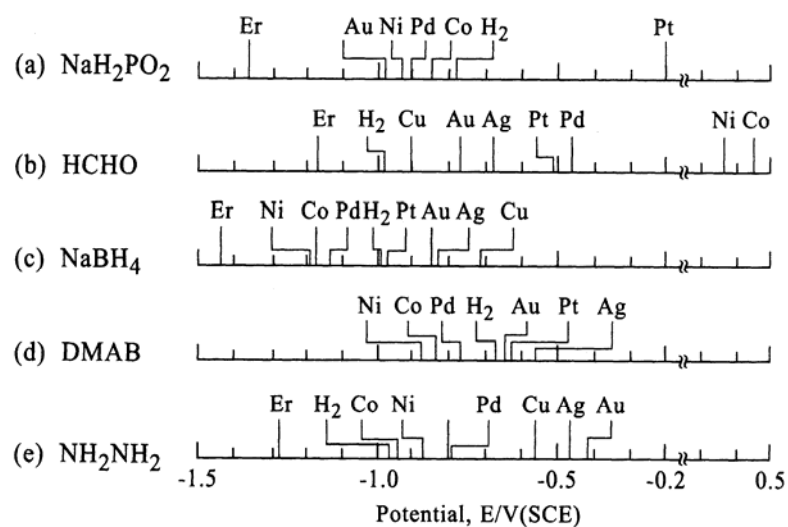


Deposizione autocatalitica (Autocatalytic or electroless deposition)

- Costituenti di elettroliti per la deposizione autocatalitica:
 - Ioni metallici
 - Agente riducente
 - Complessanti
 - Stabilizzanti
- La deposizione procede fino a esaurimento degli ioni metallici o del riducente
- La superficie del metallo depositato è catalitica per specifici agenti riducenti
- Solitamente la deposizione inizia su superfici attivate con particelle di palladio, metallo catalitico per la maggior parte degli agenti riducenti

Deposizione autocatalitica (Autocatalytic or electroless deposition)

Esempi di agenti riducenti per diversi metalli:

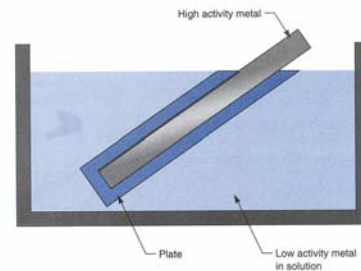
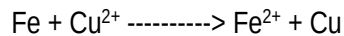
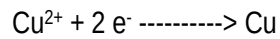
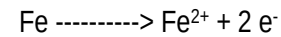


Deposizione per spostamento galvanico

(Galvanic displacement or immersion plating)

Deposizione mediante dissoluzione del substrato (ossidazione) e riduzione degli ioni metallici contenuti nell'elettrolita grazie agli elettroni liberati nell'ossidazione

es.

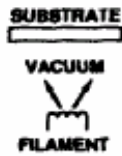


- Solitamente si spostano metalli più nobili su metalli meno nobili
- La deposizione termina quando il substrato è stato completamente ricoperto dal metallo
- Spessori ottenibili 10-100 nm

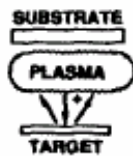
Processi di deposizione da fase vapore

Processi che permettono di depositare elementi puri, leghe, composti (processi di deposizione reattiva)

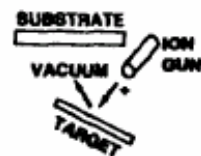
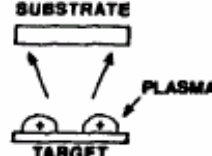
le principali categorie di processi di deposizione fisica sono
evaporazione in vuoto - *Vacuum Evaporation*
polverizzazione catodica - *Sputtering*
deposizione ionica - *Ion Plating*



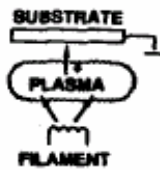
Evaporazione termica



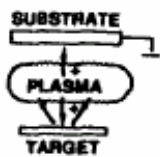
Sputtering / ablazione catodica



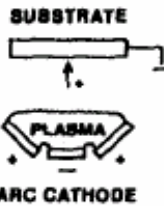
TECNICHE PVD



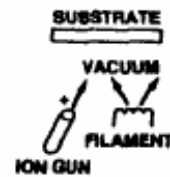
Deposizione ionica,
ambiente plasma,
evaporazione
termica



Deposizione ionica,
sorgente sputtering



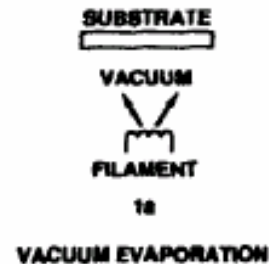
Deposizione ionica,
sorgente
evaporazione ad
arco



Deposizione assistita da fascio
ionico: sorgente evaporante
termica e bombardamento con
cannone ionico

Evaporazione

Il materiale è vaporizzato da una sorgente solida o liquida nella forma di atomi o molecole

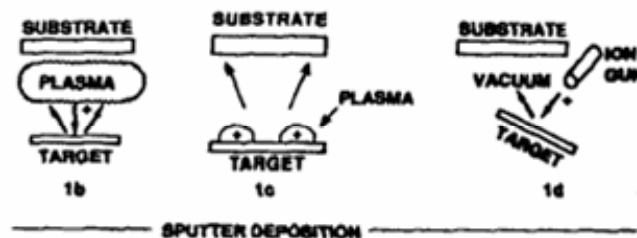


- Il materiale allo stato di vapore migra verso il substrato attraversando un ambiente gassoso a bassa pressione (10^{-5} - 10^{-9} torr), quindi senza quasi subire collisioni con atomi o molecole del gas
- gli oggetti da rivestire devono essere ruotati
- di norma per la deposizione di strati sottili (fino a qualche micron)
- tipiche velocità di deposizione sono tra $1-10 \text{ nm s}^{-1}$
- spessori molto ridotti sono possibili
- il vuoto permette di mantenere a livello molto basso la contaminazione del film

Evaporazione

- La velocità di vaporizzazione può essere molto elevata rispetto ad altri metodi
- il materiale che vaporizza ha composizione proporzionale alla tensione di vapore relativa dei suoi componenti
- l'evaporazione termica si ottiene o attraverso riscaldamento a resistenza o mediante fascio elettronico
- il substrato deve essere posizionato a ragionevole distanza per evitare riscaldamento eccessivo per irraggiamento
- film per l'industria ottica (es. film anti-riflesso su lenti; film a elevata riflettività per telescopi;; strati barriera; film metallici su materiali non conduttori; rivestimenti decorativi, etc

Ablazione catodica - *Sputtering*

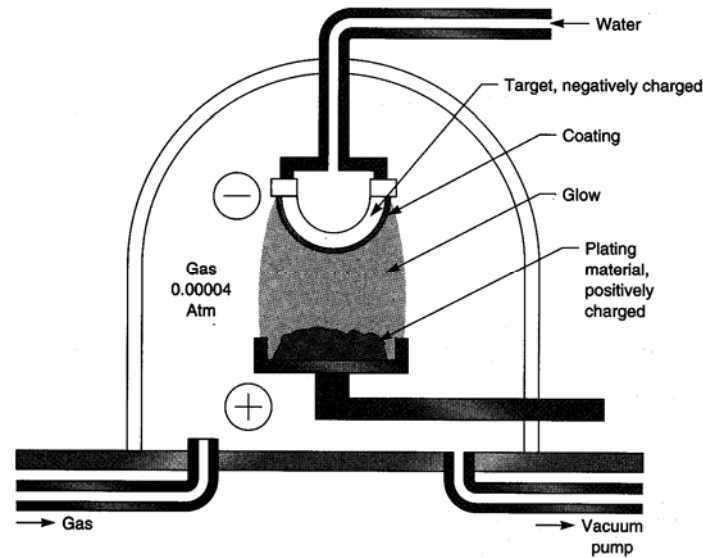


Deposizione di particelle vaporizzata da una superficie (bersaglio, *target*) mediante il processo fisico di erosione (*sputtering*)

è un processo di vaporizzazione non termico, in cui gli atomi superficiali del bersaglio sono estratti dal materiale solido a seguito del bombardamento di particelle in genere costituite da ioni gassosi accelerati da un plasma

la distanza bersaglio - substrato è in genere inferiore rispetto a quella che si ha nei processi di evaporazione termica

Sputtering



Ion plating

Si sfrutta il bombardamento simultaneo o periodico del deposito mediante particelle ad elevata energia per migliorare caratteristiche di crescita

L'energia, il flusso e la massa degli ioni, il rapporto flusso ioni / flusso atomi (specie) del materiale depositato sono tutti parametri di controllo

Effetti principali: migliorata adesione, densificazione e la possibilità di depositare film compatti anche a pressione relativamente alta, beneficiando dello scattering atomico (potere penetrante migliorato)

Si impiega per rivestimenti duri, composti, rivestimenti ottici; in generale, quando la deposizione conforme è un requisito (oggetti di forma complessa)

Deposizione chimica da fase vapore

Chemical Vapour Deposition CVD

Il materiale da depositare è introdotto nell'ambiente di reazione nella forma di un adatto composto – precursore –

Nella tecnica più semplice la deposizione avviene a seguito di deposizione termica o riduzione (con idrogeno) del precursore.

Vi sono varianti e processi dedicati con denominazioni specifiche

VPE: *vapour phase epitaxy*

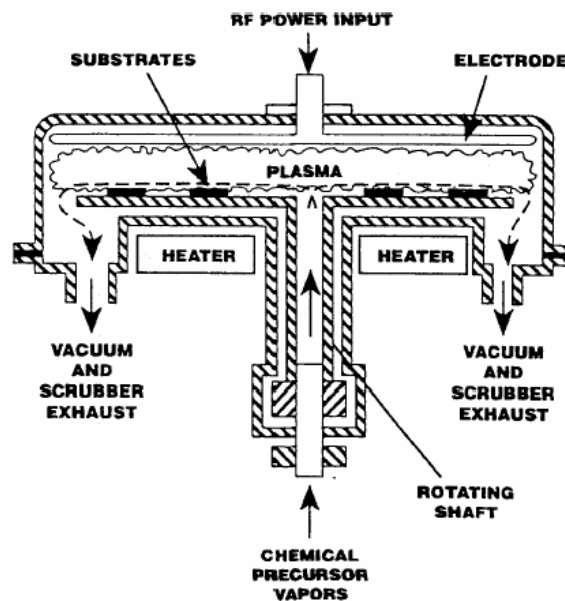
MOCVD: *metalorganic CVD*

PECVD o PACVD: *plasma enhanced o plasma assisted CVD*

Le temperatura del substrato è di regola medio-alta (300-900 °C)

Si opera in basso o medio vuoto: $10^5 - 10^{-2}$ Pa

Parallel plate PECVD reactor



Processo utilizzato per la deposizione dei film di passivazione in microelettronica, PSG vetri fosfosilicati e nitruro di silicio

Termo-spruzzatura

Tecniche diverse secondo la sorgente termica

Spruzzatura a	{	fiamma	– <i>Combustion</i>
		arco elettrico	– <i>Electric Wire-Arc</i>
		plasma	– <i>Plasma</i>

Air Plasma Spray (APS)

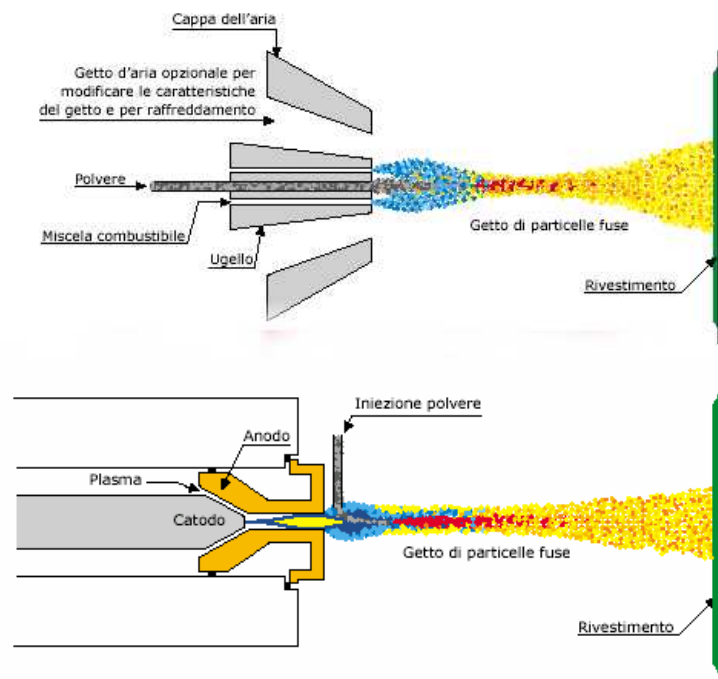
Vacuum Plasma Spray (VPS)

Inert Plasma Spray (IPS)

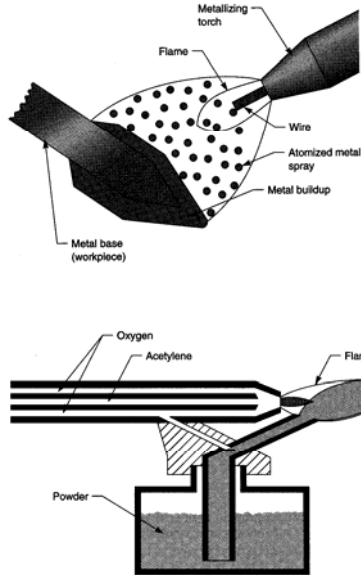
Reactive Plasma Spray (RPS)

High Pressure Plasma Spray (HPPS)

Spruzzatura alla fiamma / plasma



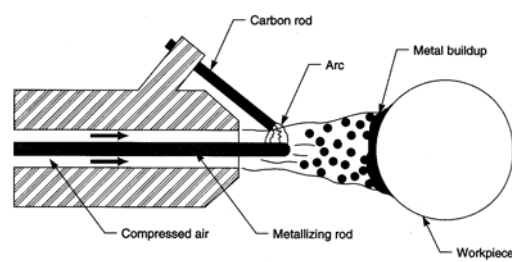
Oxy-Fuel Spraying



- fusione del materiale a temperatura molto elevata (oltre 2000°C); il materiale fuso è nebulizzato in corrente d'aria compressa e proiettato contro la superficie del pezzo da rivestire
- il materiale da depositare può essere alimentato alla lancia in modo diverso, ad esempio attraverso l'introduzione di un filo o attraverso una corrente d'aria compressa che fa da vettore del materiale in forma di polvere, in modo simile alla verniciatura a pistola

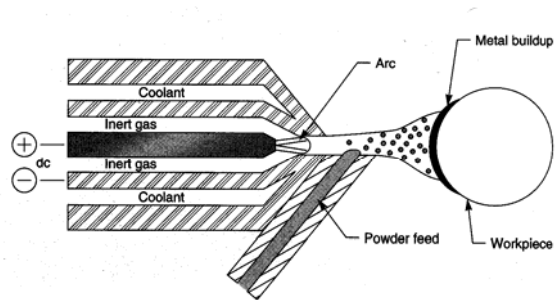
Electric-Arc Spraying

Metallizzazione ad arco



- il materiale del rivestimento costituisce uno degli elettrodi di sostegno dell'arco
- il metallo fuso è raccolto in un getto di aria compressa che proietta le gocce di fuso contro la superficie da rivestire
- i risultati sono molto buoni ma limitati a materiali conduttori e trafilabili

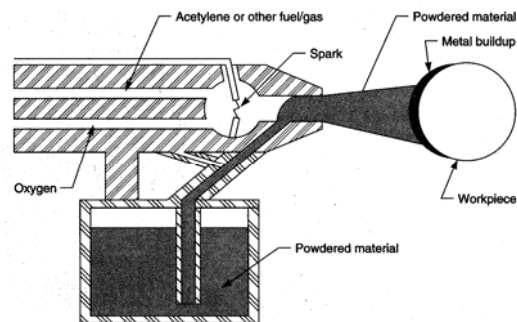
Plasma-Arc Spraying



- un gas inerte (elio o argon) è iniettato attraverso l'arco e ionizzato
- il materiale di rivestimento è alimentato in forma di polvere e fuso alla bocca della torcia
- si ottengono rivestimenti ad alta densità aderenti e di elevate caratteristiche meccaniche
- il materiale di rivestimento deve avere elevata temperatura di fusione (superiore a 3000°C) come tungsteno, materiali ceramici ed ossidi
- rivestimenti per protezione termica di elementi strutturali in ambienti ad alta temperatura (es., ugelli di scarico di motori a getto)

Detonation Spraying

Metallizzazione a esplosione



- ossigeno e un combustibile sono miscelati nella camera di scoppio di un cannone e detonati a scintilla
- il materiale di rivestimento, alimentato in polvere, è fuso e spruzzato tramite la risultante fiamma ad elevata temperatura
- rivestimenti aderenti e ad elevate caratteristiche meccaniche

Immersione in metallo fuso

I pezzi da rivestire sono immersi in un bagno di metallo fuso

La formazione del rivestimento è un processo chimico-metallurgico, che può comportare la formazione di una o più fasi (stratificazione di struttura e composizione) con lo strato più esterno costituito dal materiale del bagno fuso

Largamente impiegato come rivestimento protettivo su acciaio comune (zincatura termica a dare il cosiddetto acciaio galvanizzato; ottima protezione, specie se seguito da verniciatura)

Caratteristiche a confronto

	Evaporation	Ion Plating	Sputtering	Chemical Vapor Deposition	Electro-deposition	Thermal Spraying
Mechanism of production of depositing species	Thermal energy	Thermal energy	Momentum transfer	Chemical reaction	Deposition from solution	From flames or plasmas
Deposition rate	Can be very high (up to 750,000 Å/min)	Can be very high (up to 250,000 Å/min)	Low except for pure metals (e.g., Cu—10,000 Å/min)	Moderate (200–2,500 Å/min)	Low to high	Very high
Depositing specie	Atoms and ions	Atoms and ions	Atoms and ions	Atoms	Ions	Droplets
Throwing power for:						
a. Complex shaped object	Poor line-of-sight coverage except by gas scattering	Good, but nonuniform thickness distributions	Good, but nonuniform thickness distribution	Good	Good	No
b. Into small blind holes	Poor	Poor	Poor	Limited	Limited	Very limited
Metal deposition	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes, limited	Yes
Alloy deposition	Yes	Yes	Yes	Yes	Quite limited	Yes
Refractory compound deposition	Yes	Yes	Yes	Yes	Limited	Yes
Energy of deposit-species	Low ≈ 0.1 to 0.5 eV	Can be high (1–100 eV)	Can be high (1–100 eV)	Can be high with plasma-aided CVD	Can be high	Can be high
Bombardment of substrate/deposit by inert gas ions	Not normally	Yes	Yes or no depending on geometry	Possible	No	Yes
Growth interface perturbation	Not normally	Yes	Yes	Yes (by rubbing)	No	No
Substrate heating (by external means)	Yes, normally	Yes or no	Not generally	Yes	No	Not normally