

Cromatura e PVD decorativi per il miglioramento della resistenza alla corrosione di componenti in lega 6060

M. Gelfi, D. Mondini, P. Colombi, G.M. La Vecchia

Numerose esperienze hanno mostrato che su componenti ricoperti con rivestimento galvanico e PVD gli inneschi di corrosione si localizzano preferenzialmente nelle zone meno accessibili del pezzo, oltre che in corrispondenza degli spigoli, che possono concentrare le tensioni presenti nel rivestimento portando ad una sua rottura prematura. In questo lavoro si sono considerati componenti in lega 6060 contenenti fori e sottosquadri, allo scopo di valutare l'effetto che può avere la finitura superficiale di pretrattamento delle superfici nell'accentuare o ridurre i problemi di corrosione collegabili alla geometria del pezzo. I campioni preparati con diversi tipi di finitura meccanica sono stati studiati mediante analisi morfologiche condotte al microscopio elettronico a scansione (SEM). Successivamente i campioni sono stati rivestiti con cromatura decorativa standard (Ni + Cr) e PVD (ZrCN) e infine sottoposti a prove di nebbia salina. Le stesse indagini sono state ripetute anche sostituendo lo strato Ni/Cr con un multistrato Ni/Cu/Ni/Cr; questi ultimi campioni hanno evidenziato un significativo incremento della resistenza alla corrosione. Prove di nanoindentazione e misure di stress residuo effettuate mediante diffrazione dei raggi X hanno permesso di far luce sul ruolo benefico giocato dall'interlayer di rame nel migliorare le proprietà meccaniche e la resistenza alla corrosione.

Parole chiave:
rivestimenti, corrosione

INTRODUZIONE

L'impiego della tecnologia di deposizione PVD da sola o come ultimo stadio di rivestimenti multistrato finalizzata a soddisfare richieste prevalentemente di tipo decorativo non è certamente una novità, poiché l'estrema versatilità di questa tecnica, sia in termini di temperature di deposizione che possono essere talmente basse da consentire il rivestimento di componenti polimerici [1-2], sia di materiali depositabili e quindi di colorazioni ottenibili [3] o di proprietà specifiche garantibili nel prodotto finito (es. biocompatibilità nel caso di applicazioni biomedicali [4]), ne assicura un vasto utilizzo in settori decisamente differenziati [5-6]. Sempre mantenendo l'ipotesi di PVD decorativi, più complesso e non sempre risolto è invece il problema di utilizzare il rivestimento come ultimo stadio del processo produttivo su componenti che devono sostituire analoghi pezzi tradizionalmente prodotti senza rivestimenti superficiali quando la richiesta funzionale è quella di assicurare uguale o migliore affidabilità e durata con minori costi produttivi. Frequenti a riguardo sono gli esempi della sostituzione di componenti in ottone con pezzi di analoga geometria ma realizzati a partire da substrati o in materiale polimerico o in leghe metalliche che per analisi chimica e possibilità di

utilizzo di processi produttivi a basso costo (es. zama) consentano, anche in presenza di uno o più coating, un risparmio sul costo del pezzo finito che però deve garantire dal punto di vista estetico la stessa colorazione del pezzo realizzato in modo tradizionale [7]. In alcuni casi, in aggiunta alle richieste di una specifica colorazione del pezzo, vi sono vincoli anche per quanto riguarda la resistenza alla corrosione: tipico è l'esempio delle leghe di magnesio [8]. Considerando specificamente le problematiche di corrosione non sempre la scelta di un rivestimento PVD, in genere effettuato con materiali più nobili del substrato, garantisce un effettivo miglioramento della resistenza del pezzo rivestito rispetto a quello tal quale [9]. Infatti, specie nel caso di ridotti spessori del rivestimento (condizione questa sempre presente per i coating decorativi), se non si effettua una corretta preparazione del substrato in termini di livello massimo di rugosità accettabile e non si adottano le procedure necessarie a ridurre la porosità e l'estensione dei "droplet" quali ad esempio l'impiego della tecnologia del Magnetron Sputtering, si possono generare fenomeni locali di corrosione galvanica che portano ad una marcata riduzione della resistenza a corrosione del pezzo rendendo addirittura sconveniente il ricorso al rivestimento PVD. Tipico è il caso dei substrati in lega di alluminio o magnesio dove, per ovviare a questo tipo di problema, prima di depositare un rivestimento PVD spesso si esegue un rivestimento galvanico a cui si demanda il compito di proteggere il substrato da eventuali attacchi localizzati di tipo corrosivo.

Partendo da questi presupposti, il presente lavoro ha preso in esame un componente non strutturale in lega di alluminio estrusa 6060, sul quale sono state depositate diverse tipologie di coating, comprensive di un layer finale PVD in carbonitruro di zirconio, finalizzate ad assicurare una sufficiente resistenza alla corrosione

M. Gelfi, G.M. La Vecchia
Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale,
Università degli Studi di Brescia, via Branze 38, Brescia

D. Mondini
ProtimLafer S.p.a., via Benaco 88, Bedizzole (Bs)

P. Colombi
C.S.M.T. Gestione S.c.a.r.l., via Branze 45, Brescia

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
0,30÷0,50	0,18÷0,28	0,1	0,1	0,35÷0,50	0,05	0,15	resto

TAB. 1 Intervalli di composizione chimica tipici della lega 6060.
Chemical composition of AA6060 alloy.

FINITURA	Grezzo	Vibratura in umido (A)	Vibratura a secco (B)	Lucidatura manuale (C)	Lucidatura robot (D)
RUGOSITÀ, Ra (µm)	0,51±0,11	0,19±0,05	0,37±0,05	0,24±0,03	0,30±0,04

TAB. 2 Rugosità delle diverse finiture.
Effect of different finishing on the roughness, Ra. A= wet vibratory finishing; B= dry vibratory finishing; C= manual polishing; D= mechanical polishing.

e, contemporaneamente, una colorazione simile a quella dell'ottone ma con minori costi. Si sono quindi analizzate le criticità del componente nei confronti della resistenza alla corrosione, valutando soprattutto gli effetti delle diverse preparazioni del substrato e dell'impiego di strati galvanici differenti.

CAMPIONI E PROCEDURE SPERIMENTALI

I campioni utilizzati in questo studio sono cerniere per arredo bagno realizzate per estrusione con una lega di alluminio 6060 (Tabella 1) e successivamente rivestite con strati galvanici e PVD per migliorarne la resistenza alla corrosione e l'aspetto estetico.

Per valutare se la finitura superficiale del pezzo può in qualche modo influenzare l'adesione del rivestimento o le tensioni che in esso si producono, e condizionarne la resistenza alla corrosione, i campioni grezzi sono stati preparati con quattro diverse tecniche di finitura:

- vibratura in umido (tipo A),
- vibratura a secco (tipo B),
- lucidatura meccanica manuale (tipo C),
- lucidatura meccanica robotizzata (tipo D).

La rugosità risultante dalle quattro finiture è stata misurata in corrispondenza della superficie piana del pezzo con un rugosimetro Rugosoft 10 (Tesa - IT) in accordo con la normativa ISO 4768. I valori di Ra ottenuti come media di 5 scansioni nella direzione ortogonale a quella di estrusione sono riportati in tabella 2. Le operazioni di vibratura hanno prodotto rugosità molto differenti, a seconda che fossero effettuate in umido o a secco. In particolare la vibratura in umido è quella che in assoluto produce i valori di rugosità più bassi. Diversamente, le operazioni di lucidatura producono valori di rugosità intermedi che non si discostano molto l'uno dall'altro nel caso manuale e robotizzato. Come si vedrà, le differenze indotte dai differenti processi di finitura sono ancora più evidenti in alcune zone critiche del pezzo, come ad esempio in prossimità dei fori.

Gruppi di campioni delle quattro differenti finiture sono stati completati, con diverse tipologie di rivestimento:

- tipo 1 (standard - Ni/Cr/ZrCN): uno strato di nichel (spessore nominale 20 µm) seguito da uno strato sottile di cromo (spessore nominale 0,3 µm) e uno di carbonitruro di zirconio (spessore nominale 0,4 µm);
- tipo 2: rivestimento analogo al tipo 1, con l'aggiunta di uno strato intermedio di rame (spessore nominale di 15 micron) tra due strati di nichel (Ni/Cu/Ni/Cr/ZrCN);
- tipo 3 (Ni/Cr): rivestimento analogo al tipo 1, ma privo dello strato finale di carbonitruro di zirconio.

Le diverse tipologie di campioni saranno nel seguito indicate in base alla finitura ed al rivestimento scelto; ad esempio: A1 = campione con finitura tipo A e rivestimento di tipo 1.

Sia la nichelatura sia la cromatura sono state effettuate mediante processo galvanico (densità di corrente da 0,5 a 4 A/dm²), men-

tre l'ultimo strato di rivestimento in ZrCN è stato ottenuto per deposizione con arco catodico in un evaporatore ad alto vuoto modello Hauzer HTC 1500-4. Durante il processo di deposizione, il substrato è stato mantenuto ad un potenziale di 60 V e ad una temperatura di 100 °C, monitorata mediante l'impiego di una termocoppia. La deposizione ha avuto una durata complessiva di 18 minuti, durante la quale sono state introdotte nella camera portate ottimizzate di argon, azoto e acetilene.

In figura 1 è riprodotto uno schema del componente, con indicate alcune zone critiche per la fase di rivestimento (tre fori passanti ed un sottosquadro). Tali zone sono meno accessibili durante la deposizione galvanica e PVD e pertanto risultano avere uno spessore del rivestimento inferiore al resto del pezzo come può essere osservato, per il rivestimento standard (tipo 1), nella tabella ri-

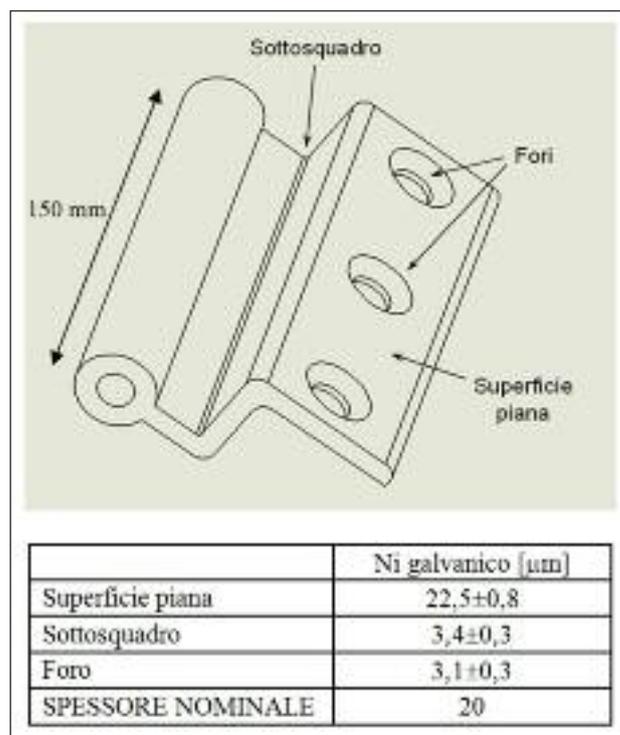


FIG. 1 Schema del componente, con indicati gli spessori nominali e misurati del Ni galvanico per il rivestimento tipo 1 (Ni/Cr/ZrCN).

Sketch of the examined component. In the table the nominal Ni depth was compared with the experimental data measured in correspondence of the plane surface, the undercut and the holes; the values are referred to coating 1 (Ni/Cr/ZrCN).

prodotta in figura 1 dove, per il nichel galvanico, sono messi a confronto gli spessori nominali con quelli misurati in alcuni punti caratteristici della sezione.

Tutti i campioni con rivestimento 1 e 2 sono stati sottoposti a prove di nebbia salina neutra (NSS), in una soluzione contenente 5% di cloruro di sodio, alla temperatura di $35 \pm 2^\circ\text{C}$ e con pH compreso tra 6,5 e 7,2, in accordo con la normativa ASTM B117. L'andamento della corrosione è stato monitorato ogni 24 ore, estraendo i campioni dalla nebbia, asciugandoli e ispezionandoli visivamente per valutare la presenza di eventuali inneschi corrosivi. La prova è stata interrotta quando il campione ha presentato chiaramente la formazione dei prodotti di corrosione biancastri tipici del substrato in lega di alluminio.

Inoltre, i campioni B1, C1, B3 e C3 sono stati sottoposti a prove di nebbia salina neutra con interruzione delle prove e controllo del grado di danneggiamento ad intervalli di tempo più contenuti rispetto alle prove sopra citate. In particolare i campioni sono stati estratti dalla nebbia dopo periodi di tempo pari a: 2 - 4 - 8 - 16 - 24 ore, al fine di studiare con maggior precisione l'innescio della corrosione e la sua evoluzione. Per ogni condizione di prova sono stati testati almeno due provini.

Al termine della prova di nebbia salina, i campioni sono stati osservati superficialmente mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM), modello LEO EVO 40, dotato di microsonda a dispersione di energia (EDS) per la determinazione semi-quantitativa della composizione chimica degli strati di rivestimento e dei prodotti di corrosione. Le analisi in sezione sono state effettuate mediante un microscopio ottico, modello Reichert-Jung MeF3, equipaggiato con software Leica QWin per l'analisi d'immagine, previo taglio lubrorefrigerato del campione, inglobatura in resina a freddo e preparazione metallografica tradizionale. Tali analisi sono state eseguite anche prima di sottoporre i campioni alla nebbia salina, così da valutare la presenza di eventuali difetti nel rivestimento. Inoltre, alcuni campioni non sono stati rivestiti, per valutare le condizioni superficiali prodotte dalle diverse tecniche di finitura.

Per completare la caratterizzazione dei rivestimenti si è fatto uso di misure di diffrazione dei raggi X che hanno permesso di valutare la natura cristallografica dei rivestimenti e soprattutto di determinare la presenza di stress residui nelle zone vicine agli inneschi di corrosione. Considerata la dimensione limitata e la geometria complessa dei campioni, per queste misure si è utilizzato un microdiffrattometro D/max-RAPID Rigaku, dotato di un detector bidimensionale (image plate). L'area interessata dalla misura può essere scelta variando il diametro del collimatore da 800 a 10 micron. In questo lavoro si è utilizzato un collimatore da 300 micron, la corrente è stata fissata a 30 mA e la tensione a 40 kV. Per la misura degli stress residui nello strato PVD è stata utilizzata la tecnica DRAST (Debye Ring Analysis for STressmeasurement) impiegando un angolo di incidenza di 20° e un intervallo di integrazione in β da 0 a 30° [10].

La durezza e il modulo di Young degli strati di nichel e rame sono stati misurati effettuando prove di nanoindentazione strumentata sulle sezioni del rivestimento. Visto il ridotto spessore dello strato di ZrCN che non consentiva misure sulla sezione trasversale del coating, analoga caratterizzazione è stata eseguita con misure direttamente effettuate in corrispondenza della superficie rivestita dei pezzi. Le misure di nanodurezza sono state condotte sul sistema Table Top Nanoindentation Tester (TTX SN 02-03560) della CSM instruments (Peseux - CH) equipaggiato con un indentatore di tipo Berkovich. La calibrazione dello strumento è stata verificata immediatamente prima ed immediatamente dopo le misure mediante indentazioni su campione standard di silice fusa. Il carico massimo per le prove di indentazione è stato fissato a 50 mN per le misure sugli strati di Ni e di 25 mN per gli strati

di Cu. In queste condizioni la profondità di penetrazione non eccede rispettivamente i 500 e 750 nm con dimensioni delle impronte rispettivamente di circa 3,5 e 5 μm .

Le curve di indentazione sono state analizzate mediante modello Oliver-Pharr, ogni dato è ottenuto come media di almeno 5 misure indipendenti. La misura di nanodurezza dello strato di ZrCN è stata effettuata direttamente su una delle superfici piane del pezzo. In questo caso, dato lo spessore esiguo del rivestimento, sono state eseguite diverse prove variando il carico massimo ed è stato individuato il carico ottimale per il test come il valore di carico al quale la durezza misurata è massima. Una volta individuato questo valore (5 mN), si è proceduto ripetendo 5 misure e mediando i risultati.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La prima analisi è stata condotta sui campioni non rivestiti per valutare gli effetti delle diverse finiture. Le osservazioni al microscopio elettronico si sono concentrate soprattutto in corrispondenza dei fori che, per la presenza di spigoli e la difficoltà di deposizione, appaiono come i punti più deboli del componente.

In figura 2 si possono osservare le immagini SEM della superficie dei fori per le 4 diverse finiture. I processi di vibratura, sia in umido sia a secco, hanno entrambi la caratteristica di ricalcare e arrotondare gli spigoli dei fori lasciando una sorta di "labbro" di materiale (A, B). Nel caso del campione vibrato a secco (B), si possono osservare anche i residui di abrasivo che sono rimasti accumulati a ridosso di tale risalto.

Al contrario, nel caso dei campioni lucidati, il bordo del foro ha un profilo nettamente definito, per quanto presenti in alcuni punti piccole bave e qualche segno di indentazione (C, D).

Anche in sezione i fori mostrano marcate differenze nella loro morfologia, a seconda della tecnica di finitura utilizzata (fig. 3). Nel caso dei campioni vibrati, ad esempio, sono ancora presenti le bave derivanti dall'operazione di foratura; la vibratura le ha piegate e ricalcate sulla superficie del foro senza riuscire ad eliminarle completamente. Ciò appare evidente soprattutto per il campione vibrato in umido. Conseguentemente si vengono a generare dei punti che hanno una "doppia pelle", potenzialmente dannosa per l'adesione del rivestimento. La causa di un tale effetto va probabilmente ricercata nelle dimensioni medie delle particelle di abrasivo, che sono troppo elevate per entrare in profondità all'interno del foro, producendo così una spianatura incompleta delle superfici.

Al contrario, la lucidatura ha eliminato perfettamente tutte le bave preesistenti, e ha portato ad avere superfici uniformemente levigate, soprattutto nel caso del processo di lucidatura robotizzata.

Per indagare se le differenze di finitura evidenziate nelle analisi precedenti possono in qualche modo influenzare la qualità della deposizione galvanica e PVD, tutte le superfici dei campioni dopo rivestimento sono state accuratamente osservate al microscopio elettronico a scansione.

I risultati per i campioni con rivestimento 1 sono riportati in figura 4 e mostrano in tutti i casi, a prescindere dal tipo di finitura, la presenza di cricche sul bordo dei fori.

Nel caso dei campioni lucidati (C1-D1), le cricche sono singole e corrono quasi interrottamente lungo la circonferenza del foro; diversamente, nel caso dei campioni vibrati (A1-B1) le cricche sono piuttosto ramificate e si estendono sulla superficie piana fino ad alcune decine di micron di distanza dal bordo del foro. La diversa morfologia delle cricche riflette la differente forma del bordo dei fori per i campioni vibrati e lucidati, già evidenziata in figura 2. Inoltre, in alcuni punti, in corrispondenza delle zone criccate si possono osservare fenomeni di delaminazione che hanno portato al distacco dello strato in ZrCN (vedi ad esempio il cam-

FIG. 2

Immagine SEM della superficie dei fori dei campioni grezzi nelle 4 diverse finiture.

Scanning Electron Microscope analysis carried out on holes obtained using different finishing procedures: A= wet vibratory finishing; B= dry vibratory finishing; C= manual polishing; D= mechanical polishing.

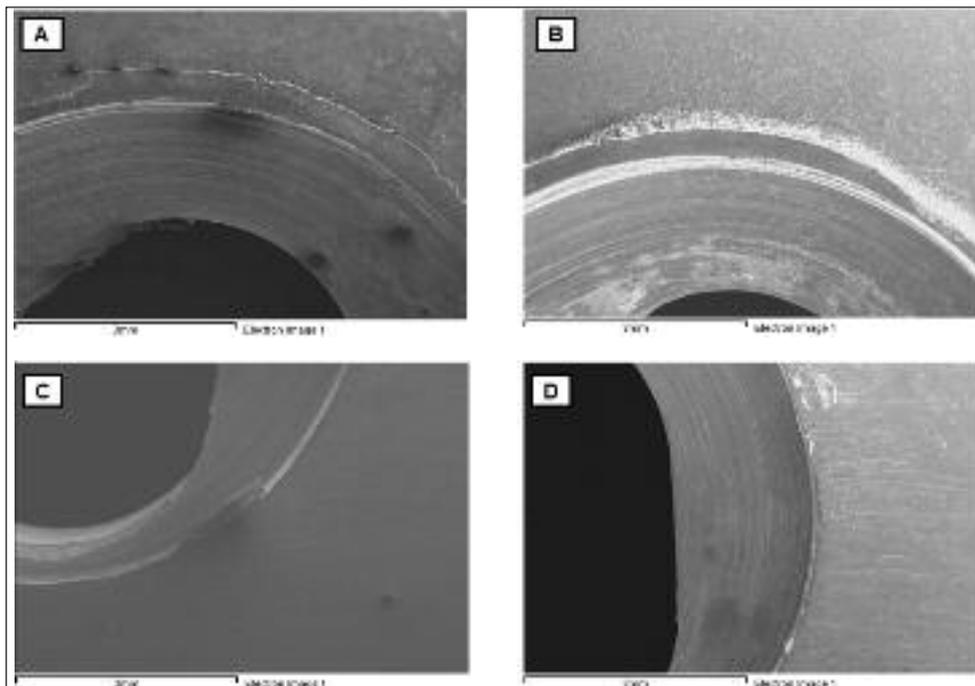
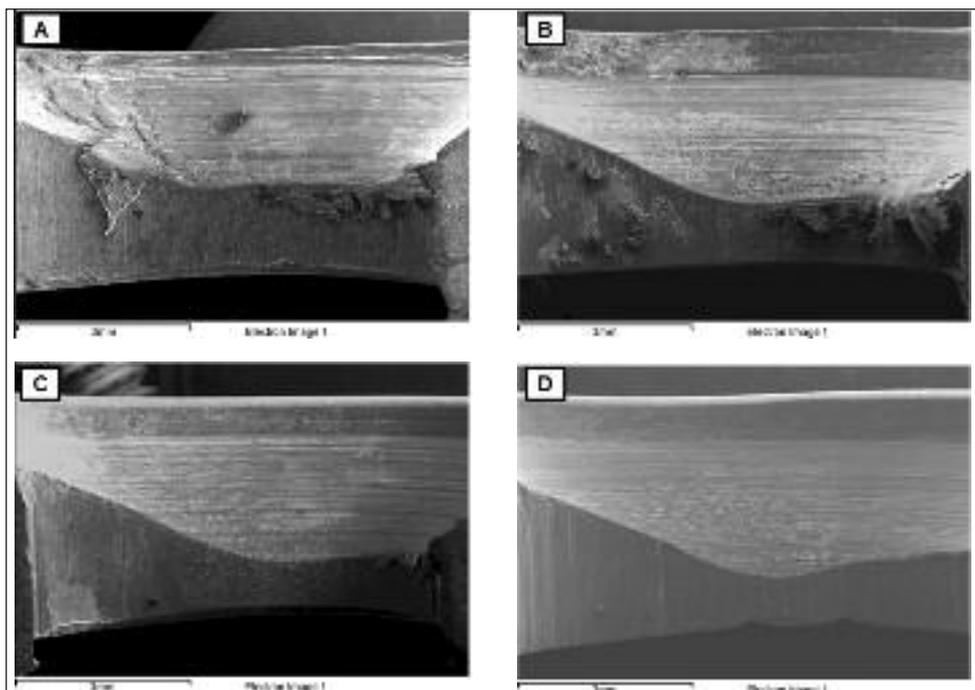


FIG. 3

Immagine SEM della sezione dei fori dei campioni grezzi nelle 4 diverse finiture.

SEM morphology of holes cross-sections obtained from differently finished parts.



pione B1 in fig. 4), esponendo lo strato galvanico sottostante. Le immagini mostrano chiaramente che le cricche non sono limitate al solo strato PVD ma proseguono all'interno degli strati galvanici e potrebbero anche aver raggiunto il substrato di alluminio, creando, in tal caso, un punto di facile innesco per la corrosione.

Per chiarire se le cricche si sono formate a seguito del processo di deposizione PVD o se erano già esistenti al termine del processo galvanico, si sono esaminati al microscopio elettronico i campioni B3 e C3, che sono rivestiti con i soli strati galvanici di nichel e cromo. Le analisi effettuate sul bordo dei fori non hanno evidenziato alcun problema di cricche, portando alla conclusione che le rotture si sono generate durante il processo PVD, probabilmente a seguito di forti tensionamenti.

Nel caso dei campioni con rivestimento 2 non si osservano cricche in nessun punto del rivestimento e per qualsiasi tipo di finitura. A titolo di esempio, viene riportata in figura 5 l'immagine SEM a bassi e alti ingrandimenti del bordo del foro del campione B2 che appare completamente esente da difetti. Di conseguenza, la formazione delle cricche sembra dipendere soprattutto dal tipo di rivestimento, piuttosto che dal tipo di finitura scelto per il componente.

Le prove di nebbia salina condotte sui campioni con rivestimento 1 e 2 confermano gran parte delle osservazioni e delle ipotesi fatte in precedenza. In particolare nel caso del rivestimento 1 si osservano importanti fenomeni di corrosione già dopo sole 24 h di nebbia salina. La corrosione si concentra preferenzialmente nei fori, che insieme al sottosquadro sono le zone del componente con

FIG. 4
Immagine SEM dei difetti presenti sui campioni con rivestimento 1 nelle 4 diverse finiture.

Defects as observed by SEM on samples having different finishing.

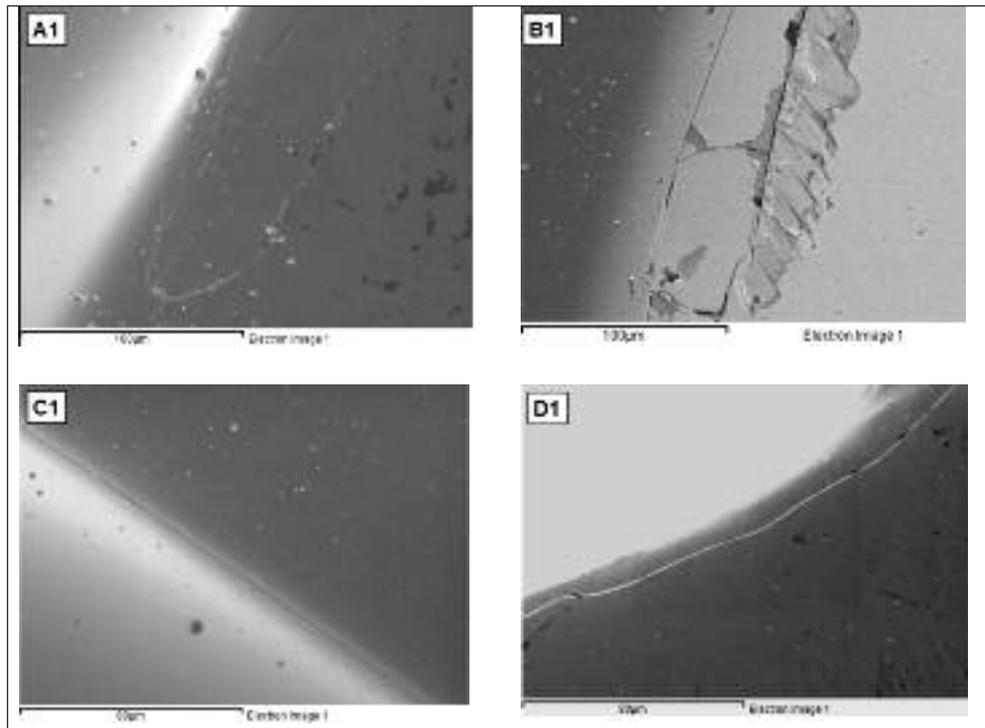
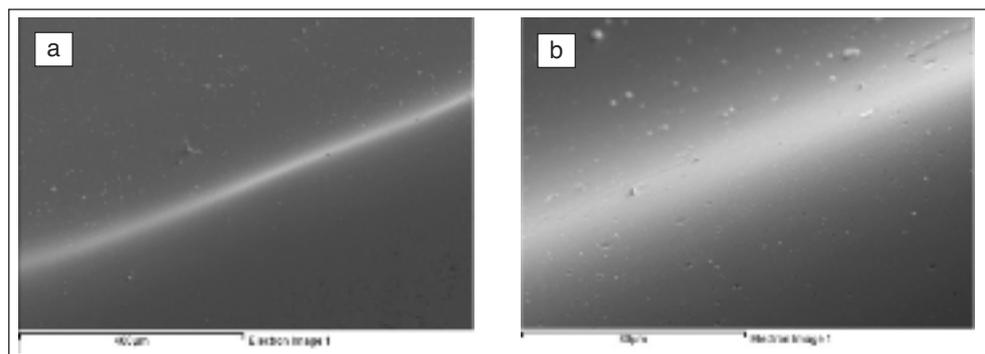


FIG. 5
Immagine SEM a basso (a) e alto ingrandimento (b) della superficie del campione B2 esente da difetti.

Fig. 5 - Sample dry-vibrated and Ni/Cu/Ni/Cr/ZrCN coated: no defects affect the holes as shown at low magnification (a) and high magnification (b).



lo spessore del rivestimento più sottile (fig. 1). Tuttavia, la presenza accertata di profonde cricche nel rivestimento rende queste zone più deboli rispetto al sottosquadro, localizzando e accelerando l'innescio corrosivo. In figura 6 è mostrato l'aspetto dei fori dopo le 24 h di prova in nebbia salina. La gravità del fenomeno corrosivo è all'incirca la stessa per tutti i campioni con rivestimento tipo 1, a prescindere dal tipo di finitura. Viene dunque ribadito che il ruolo giocato dalla finitura sulla resistenza alla corrosione del componente è del tutto marginale. Per averne una conferma definitiva i campioni con rivestimento 1 sono stati sottoposti a prove di nebbia salina di durata prefissata, da 2 a 24 h, in modo da meglio controllare l'evoluzione della corrosione. I risultati mostrano che, per tutte le finiture, i primi inneschi di corrosione si verificano già dopo sole 2 h di permanenza nella nebbia salina.

Gli inneschi sono distribuiti in diversi punti all'interno del foro, ma si concentrano soprattutto in corrispondenza del bordo, dove erano state individuate le cricche preesistenti. A titolo di esempio si osservi la figura 7, che mostra per il campione B1, dopo 2h di nebbia salina, la formazione di un innesco di corrosione in corrispondenza del bordo, che porta alla formazione di voluminosi prodotti di corrosione, principalmente formati da ossido di alluminio, capaci di sollevare e scalzare completamente il rivestimento protettivo.

Diversamente, nel caso dei campioni con rivestimento 2, la re-

sistenza alla corrosione in nebbia salina è stata molto superiore. I primi segni della corrosione del substrato si cominciano a manifestare sui fori, per tutte le finiture, dopo tempi che sono 10 volte superiori a quelli del rivestimento 1. Questo risultato può essere spiegato considerando che i campioni con rivestimento 2 non presentano cricche preesistenti nel rivestimento e dunque l'ambiente corrosivo incontra maggior difficoltà a raggiungere il substrato.

Per quanto sinora detto, il punto debole del rivestimento 1 è costituito dalle cricche che si formano nel rivestimento durante il processo di deposizione PVD. Durante questa fase, i pezzi sono riscaldati fino alla temperatura di 100°C, subendo delle dilatazioni termiche. Poiché esiste una notevole differenza tra il coefficiente di dilatazione termica lineare del substrato di alluminio ($24 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e quello dei metalli che costituiscono gli strati galvanici, cioè nichel ($13 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) e cromo ($7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) è ipotizzabile che durante il riscaldamento dei pezzi, associato alla fase di deposizione del PVD, tale differenza di dilatazione possa generare elevati sforzi di trazione negli strati galvanici, soprattutto in corrispondenza del bordo dei fori che è una zona di discontinuità dei pezzi, portando alla rottura del rivestimento.

Nel caso del rivestimento 2, le cricche non si manifestano nonostante il ciclo di deposizione PVD sia identico. La causa è probabilmente la presenza dello strato di rame, che ha un valore del coefficiente di dilatazione termica ($18 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) intermedio tra

FIG. 6

Immagini SEM della superficie dei campioni con rivestimento 1 e diverse finiture dopo 24 h di permanenza in nebbia salina.

Ni/Cr/ZrCN coated samples having different finishing: damage as observed after 24 hours of salt fog test.

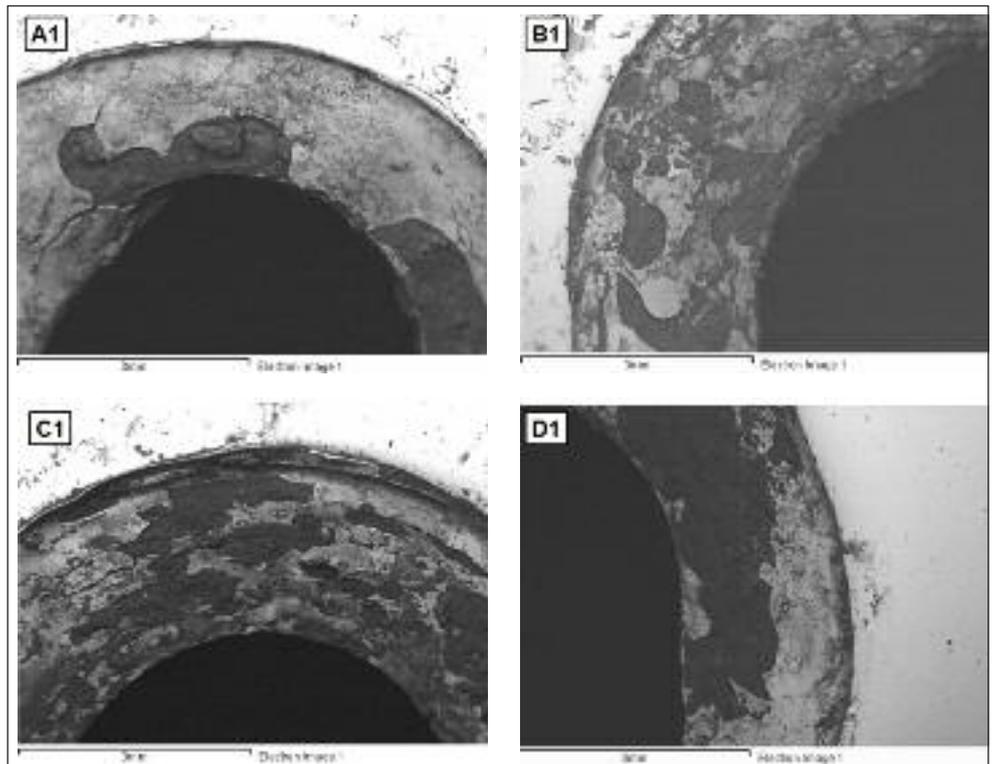
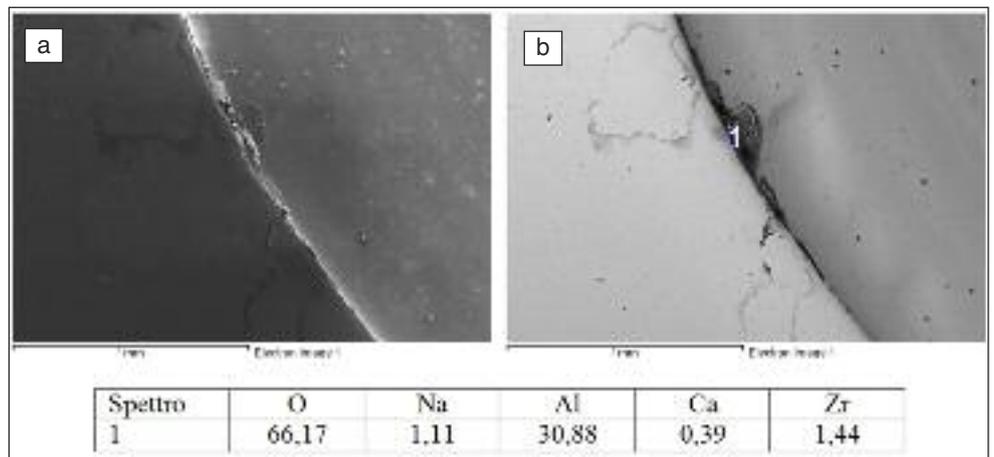


FIG. 7

Immagine SEM in elettroni secondari (a) e backscattering (b) di un innesco corrosivo sul campione B1 dopo 2h di nebbia salina e analisi EDS (% in peso).

SEM analysis of a nucleation corrosion pit observed on dry vibrated + Ni/Cr/ZrCN coated sample after 2 hours of salt fog test: secondary electron image (a) back scattering (b).



quello del substrato di alluminio e quello dello strato di nichel galvanico. La presenza dello strato di rame avrebbe dunque la proprietà di attenuare gli stress di trazione che si manifestano negli strati galvanici più esterni.

In base a questa ipotesi, ci si deve aspettare che, al termine del processo di deposizione, le tensioni residue presenti nei rivestimenti 1 e 2 siano significativamente differenti tra loro.

Per indagare questo aspetto, sono state effettuate alcune misure di micro-diffrazione sulla superficie dei pezzi al fine di calcolare gli stress residui presenti. A titolo di esempio, la figura 8 mostra una delle immagini di diffrazione raccolte dal rivelatore bidimensionale di raggi X ed il relativo diffrattogramma ottenuto eseguendo un'integrazione del segnale in direzione 2 lungo gli anelli di Debye [11-12].

L'identificazione delle fasi mostra, come atteso, la presenza dei picchi della fase ZrCN, che hanno delle posizioni fortemente shiftate se confrontate con quelle tabulate per lo ZrN. Ciò è una conseguenza della non-stechiometria del film e soprattutto della presenza di forti stress di compressione, che aumentano la distan-

za interplanare dei piani cristallini ortogonali alla superficie di misura.

Sempre nel diffrattogramma si possono osservare i picchi di diffrazione relativi al Cr e al Ni. Per quanto riguarda il Cr l'immagine bidimensionale non mostra la formazione dei tipici anelli di Debye, ma la formazione di spot molto intensi, sintomo del fatto che lo strato di cromo è costituito da pochi cristalli di grandi dimensioni [13]. Non è invece possibile individuare i picchi di diffrazione del substrato in lega di alluminio, in quanto la penetrazione del fascio di raggi X è limitata, per le condizioni di prova utilizzate, a pochi micron di spessore.

La caratterizzazione dei rivestimenti è stata completata da prove di nanoindentazione i cui risultati sono riassunti in tabella 3. Per la misura degli stress residui del film in ZrCN si è utilizzata la tecnica DRAST [10], che permette di ricavare con buona precisione il valore degli sforzi residui presenti nei film ceramici, partendo dall'analisi di una sola immagine di diffrazione bidimensionale. Per la misura è stata studiata la deformazione dell'anello di Debye relativo al piano (111), indicato con un asterisco in fig.

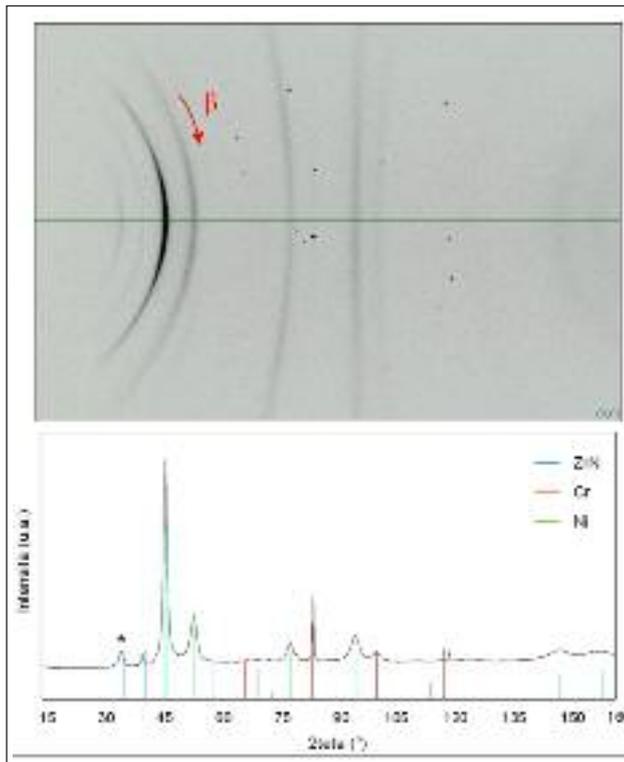


FIG. 8 Immagine bidimensionale (in alto) e spettro di diffrazione (in basso) del campione B1.

Dry vibrated + Ni/Cr/ZrCN coated sample: 2D diffraction image and diffraction spectrum detected to evaluate the residual stress state.

8. Per il calcolo dello stress è stato utilizzato, in prima approssimazione, il modulo di Young determinato sperimentalmente con le prove di nanoindentazione, pari a 228 GPa (Tabella 3). Tale valore è giustificabile sia in funzione delle modalità di deposizione utilizzate sia con il fatto che si tratta di un film sottile con una forte orientazione preferenziale, come evidenziato dall'intensità irregolare degli anelli di Debye (Fig. 8) [14].

I risultati delle misure indicano che nello strato di ZrCN esistono valori molto elevati di compressione residua, in accordo con quanto riportato in letteratura per rivestimenti in ZrN [15-16]. La compressione residua nello strato PVD è normalmente il risultato di due contributi. Il primo è legato all'effetto di "atomic peening" prodotto dal processo di deposizione [17-18]. Il secondo è prodotto dalla differenza tra il coefficiente di espansione termica del substrato e quello del nitrato [19], per cui, durante il raffreddamento, al termine della deposizione, si genera una contrazione del substrato molto maggiore rispetto a quella del film

	Durezza HV	Modulo di Young [GPa]
Ni	912 ± 34	211 ± 8
Cu	188 ± 6	151 ± 17
ZrCN	1282±60	228 ± 20

TAB. 3 Valori medi della durezza e del modulo di Young degli strati del rivestimento, ottenuti da prove di nanoindentazione.

Hardness data and Young's Modulus values for the examined layers as obtained by nanoindentation measurements.

ceramico (il coefficiente di espansione lineare del ZrN è appena $7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Nel caso in questione, i valori di compressione misurati nel PVD sono molto più elevati per il rivestimento 1 ($\sigma_{\text{res}} = -5,4 \text{ GPa}$) rispetto a quelli misurati per il rivestimento 2 ($\sigma_{\text{res}} = -4,6 \text{ GPa}$). Questa è la prova indiretta che la presenza di uno strato intermedio di rame è riuscito ad attenuare le deformazioni e gli stress che si sono prodotti negli strati galvanici più esterni, cioè nichel e cromo, evitando di conseguenza la formazione di fessurazioni e rotture.

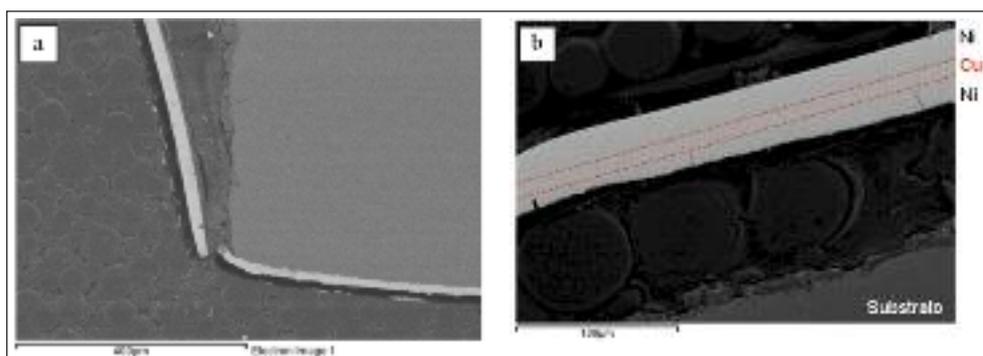
Per spiegare il miglior comportamento dei campioni con rivestimento 2 è poi possibile fare riferimento all'analisi in sezione dei campioni corrosi in nebbia salina, di cui sono riportati due esempi in fig. 9.

Il primo esempio (fig. 9a) si riferisce a un campione con rivestimento 1, cioè senza rame. Guardando questa immagine appare subito evidente il meccanismo di danneggiamento, secondo il quale, una volta che la corrosione ha raggiunto il substrato, per effetto dell'accoppiamento anodico che si genera tra lega di alluminio e PVD, ha inizio una rapida dissoluzione della lega, che procede rapidamente lungo l'interfaccia con il rivestimento. I prodotti di corrosione che si generano, occupano un volume superiore a quello del metallo, causando sul rivestimento forti pressioni, capaci di romperlo e sollevarlo. Quando il substrato è esposto all'ambiente esterno, la corrosione viene ulteriormente accelerata ed i prodotti che ne derivano possono affiorare in superficie, rendendo il difetto chiaramente visibile anche ad occhio nudo.

Il meccanismo di danneggiamento cambia nel caso del rivestimento 2, di cui è mostrato un esempio in fig. 9b. Anche in questo caso all'interfaccia tra substrato e rivestimento si formano i prodotti di corrosione dell'alluminio che tendono a sollevarlo. Tuttavia, la presenza di uno strato intermedio di rame più tenero e deformabile rispetto al nichel, risulta in grado di arrestare le cricche innescate negli strati di nichel, evitando la rottura del rivestimento. Di conseguenza, la corrosione continua sottopelle e avanza anche molto in profondità nel substrato di alluminio, ma fintanto che il rivestimento non viene effettivamente rotto e sollevato essa rimane pressoché invisibile all'occhio dell'osservatore.

FIG. 9 Immagini SEM (in backscattering) di rivestimenti criccati dopo corrosione in nebbia salina, nel caso del rivestimento 1 (a) e del rivestimento 2 (b).

SEM morphology of cracked coated samples after salt corrosion test: a) Ni/Cr/ZrCN coating, b) Ni/Cu/Ni/Cr/ZrCN coating.



CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha mostrato che l'utilizzo di diverse tecniche di finitura su particolari in lega di alluminio 6060 può produrre significative differenze in termini di rugosità e morfologia della superficie dei pezzi. In particolare, il processo di vibratura tende a smussare e ricalcare i bordi, mentre la lucidatura lascia spigoli vivi e bave di taglio. Tali differenze non sembrano, tuttavia, in grado di influire in modo rilevante sull'adesione dei rivestimenti galvanici e PVD che vengono applicati sul substrato, né sulla resistenza alla corrosione complessiva dei pezzi.

Fondamentale è invece garantire, al termine del processo di rivestimento, l'assenza di cricche e fessurazioni che possano mettere in comunicazione l'atmosfera esterna con il substrato di alluminio, dando inizio ad una corrosione per contatto galvanico con gli strati più nobili del coating. Tale condizione si è verificata nel caso dei campioni rivestiti con nichel, cromo e ZrCN (rivestimento 1), che hanno evidenziato la presenza di cricche in corrispondenza del bordo dei fori, da cui la corrosione si è potuta innescare già dopo poche ore di permanenza in nebbia salina neutra. La formazione di tali cricche è conseguente al processo di deposizione PVD. In questa fase, infatti, la temperatura del pezzo viene aumentata di un centinaio di gradi e, a causa della differenza tra i coefficienti di dilatazione termica dell'alluminio e degli strati galvanici di nichel e cromo, si vengono a creare in corrispondenza dei fori stress termici di trazione, capaci di rompere il rivestimento.

La presenza di uno strato intermedio di rame (rivestimento 2), che ha un coefficiente di dilatazione termica intermedio tra alluminio e nichel è in grado di ridurre le tensioni negli strati più esterni, come dimostrato dalle misure di stress residuo effettuate con i raggi X, evitando la formazione di cricche e aumentando la resistenza a corrosione dei componenti.

Inoltre, la presenza di uno strato di rame, estremamente tenero e duttile, tra due strati di nichel molto duri, ha la proprietà di ridurre la fragilità complessiva del rivestimento, ritardandone la rottura quando la corrosione ha già avuto inizio e mascherandone quindi gli effetti.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il dott. Michele Tosti della ProtimLafer S.p.A. per le proficue discussioni sulla parte sperimentale e il Laboratorio di Chimica per le Tecnologie dell'Università di Brescia per l'utilizzo del micro-diffrattometro di raggi X.

BIBLIOGRAFIA

- 1) P. ROQUINY, F. BODART and G. TERWAGNE, *Surface & Coatings Technol.* 116-119 (1999) p.278
- 2) L. XIE, M. LEESTER-SCHADEL, G. ZIEGMANN and S. BUTTGENBACH, *Microsyst. Technol.* 16 (2010) p.1009
- 3) R. CONSTANTIN and B. MIREMAD, *Surface & Coatings Technol.* 120-121 (1999) p.28
- 4) M. BALACEANU, T. PETREUS, V. BRAIC, C.N. ZOITA, A. VLADDESCU, C.E. COTRUTZ and M. BRAIC, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) p. 2046
- 5) J. VETTER, G. BARBEZAT, J. CRUMMENAUER and J. AVISSAR, *Surface & Coatings Technol.* 200 (2005) p. 1962
- 6) F. HOLLSTEIN, D. KITTA, P. LOUDA, F. PACAL and J. MEINHARDT, *Surface & Coatings Technol.* 142-144 (2001) p.1063
- 7) M.A. BAKER, W. GISSLER, S. KLOSE, M. TRAMPERT and F. WEBER, *Surface & Coatings Technol.* 125 (2000) p.207
- 8) H. HOICHE, S. GROB, R. FOERSTER, J. SCHMIDT and W. ADAMITZKI, *Plasma Process. Polym.* 6 (2009) p.671
- 9) H.A. JEHN, *Surface & Coatings Technol.* 125 (2000) p.212
- 10) M. GELFI, E. BONTEMPI, R. ROBERTI and L.E. DEPERO, *Acta Mater.* 52 (2004) p.583
- 11) S.R. STOCK, FANG YUAN, L.C. BRINSON, J.D. ALMER, J. *Biomechanics* 44 (2011) p. 291
- 12) S. TADANO, B. GIRI, T. SATO, K. FUJISAKI, M. TODOH, J. *Biomechanics* 41 (2008) p. 945
- 13) B.D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, Publisher: Addison-Wesley, (1978)
- 14) Cheng-Shi CHEN, Chuan-Pu LIU, J. *Non-Crystalline Solids* 351 (2005) p. 3725
- 15) K.A. GRUSS, T. ZHELEVA, R.F. DAVIS and T.R. WATKINS, *Surface & Coatings Technol.* 107 (1998) p.115
- 16) W.J CHOU, G.P. YU and J.H. HUANG, *Thin Solid Films* 405 (2002) p.162
- 17) F.M. DHEURLE and J.M.E. HARPER, *Thin Solid Films* 171 (1989) p.81
- 18) C.A. DAVIS, *Thin Solid Films*, 226 (1993) p.30
- 19) A.J. PERRY, *Thin Solid Films*, 193 (1990) p.463

Abstract

Effect of Chromium plating and decorative PVD coatings on the corrosion resistance of AA6060 components

Keywords: decorative coatings, PVD, corrosion resistance

For duplex coatings (plating + PVD) several studies have shown the criticality of rather inaccessible zones like small holes and undercuts for the corrosion damage. Also sharp edges are reported as dangerous zones for their capability of stress localization and, therefore, as cause of premature coating cracking due to inappropriate local stress distribution.

In the present study the effect of holes and undercuts present on a component in AA 6060 alloy (fig. 1) obtained using four different mechanical finishing (wet vibratory finishing, dry vibratory finishing, manual polishing and mechanical polishing respectively) and then Ni plated and PVD coated using two different types of coating (Ni/Cr/ZrCN and Ni/Cu/Ni/Cr/ZrCN) have been evaluated in terms of corrosion resistance.

The samples characterized by different mechanical finishing have been analyzed by Scanning Electron Microscopy to investigate the surface morphologies next to or inside the holes (fig.2, fig. 3, fig. 4 and fig. 5). Then the specimens have been coated by decorative Chromium plating (Ni +Cr - nominal depth 20 µm) and by a ZrCN PVD layer (0.4 µm). The so obtained samples have been investigated by a neutral salt fog testing using 5% sodium chloride solution and a pH range of 6.5 to 7.2; the temperature of the salt spray chamber was controlled to maintain 35 ± 2 °C according to the ASTM B 117 standard (fig. 6 and fig. 7). The duration of the test ranged from a minimum of 2 hours to a maximum of 24 hours. The Cu interlayer characterizing the Ni/Cu/Ni/Cr/ZrCN coating showed a significant improvement in the corrosion resistance of the coated part. The coating architecture, and in particular the introduction of an interlayer having a coefficient of thermal expansion intermediate between the Al value and the Ni data affected the residual stress distribution as measured using X-ray technique and, therefore had also an effect on the mechanical behavior of the coating as resulted by nanoindentation test. The four different polishing procedures used did not influence the coating adhesion; no particular effect can be also reported in terms of corrosion resistance.