

Applicazioni di Ingegneria delle Superfici al settore mobile/elettrodomestico

Carlo Paternoster¹, Paolo Serenellini², Stefano Spigarelli¹, Raimondo Cecchini¹, Alberto Fabrizi¹, Massimo Pettinari³

¹: VINF/UNIVPM, Dipartimento di Meccanica

E-mail: c.paternoster@univpm.it, s.spigarelli@univpm.it, r.cecchini@univpm.it, a.fabrizi@univpm.it

²: SOMIPRESS – Società Metalli Iniettati – S.p.a. (AN)

E-mail: p.serenellini@somipress.com

³: MECCANO S.c.p.a. – Centro per l'innovazione tecnologica delle imprese nel settore meccanico, Fabriano (AN)

E-mail: mpettinari@meccano.it

Keywords: settore cooking, ingegneria delle superfici, rivestimenti nanostrutturati.

SOMMARIO. L'innovazione dei processi produttivi riguardano non solo l'organizzazione della catena produttiva, ma anche interventi sul prodotto finito. Nuove possibilità di intervento, in termini di caratteristiche funzionali ed estetiche, permettono di introdurre elementi strategici che sul mercato contribuiscono alla differenziazione del prodotto. L'inserimento di elementi di innovazione su componenti per il settore cooking è stata studiata da SOMIPRESS in collaborazione col Gruppo di Metallurgia del Dipartimento di Meccanica dell'Università di Ancona, e con il Centro di Ricerca e di Trasferimento Tecnologico Meccano di Fabriano. Questa indagine, sviluppata da un progetto europeo, non si è limitata ad uno studio sulla fattibilità, ma ha visto l'esecuzione pratica di test di laboratorio su nuove proposte tecnologiche, con attività sperimentali a vari livelli, presso tutti i partner coinvolti nel progetto. In particolare, il progetto si basa sulle possibilità offerte dalle moderne tecniche dell'Ingegneria delle Superfici, che permette di ottenere proprietà superficiali funzionali indipendenti dalle caratteristiche del materiale che funge da substrato.

1 INTRODUZIONE

L'uso dell'Alluminio è attualmente molto diffuso, per le sue ottime proprietà, sia per impieghi strutturali che decorativi, nell'imballaggio, nell'elettronica ed in numerosi altri settori. L'Alluminio mostra interessanti proprietà che lo rendono appetibile per un ampio spettro di impieghi, data la sua elevata conducibilità elettrica e termica, elevata resistenza alla corrosione (dovuta alla formazione di una strato di ossido superficiale naturale) e basso peso specifico.

L'introduzione di tecniche di Ingegneria delle Superfici ha permesso di migliorare le caratteristiche relative ad alcuni aspetti dei manufatti in Alluminio: è infatti possibile incrementare la resistenza a corrosione o agli ambienti chimicamente aggressivi, migliorare le proprietà meccaniche superficiali (durezza superficiale, resistenza all'abrasione e all'usura) ed aumentare la resistenza alle alte temperature [1-2]. Inoltre la finitura superficiale e le caratteristiche estetiche

possono essere calibrate in funzione delle richieste di mercato e delle esigenze dei clienti [3], nell'ottica di utilizzo di processi e tecnologie pulite per la fabbricazione del prodotto [4].

Finalità del progetto sviluppato da SOMIPRESS, UNIVPM e Meccano è lo studio di soluzioni di finitura superficiale per prodotti in alluminio pressofuso, dedicati al settore cooking. Questi rivestimenti hanno funzionalità prevalentemente estetica, ma devono essere in grado di sopportare senza perdita di proprietà le sollecitazioni di vario genere a cui il pezzo finito è sottoposto in esercizio. Inoltre, alcuni tipi di rivestimento hanno la potenzialità per poter risolvere alcuni problemi tipici del substrato, che si presentano per temperature superiori a 300°C per alcune leghe. Diverse tipologie di rivestimento commercialmente disponibili sono state scelte, selezionate a seconda delle loro caratteristiche, delle modalità di deposizione, e del tipo di prestazioni in grado di offrire, in certi casi variabili a seconda delle condizioni di deposizione.

2 DESCRIZIONE DEL PROGETTO

Lo studio dei sistemi 'rivestimento su alluminio pressofuso' è stato suddiviso in diverse fasi. La parte iniziale è relativa alla definizione delle caratteristiche del prodotto attuale, in termini di proprietà meccaniche e strutturali del materiale base (leghe ad alto contenuto di Silicio per pressofusione), e per quanto riguarda il suo comportamento all'ossidazione a caldo, all'aggressione da agenti chimici e alla stabilità chimico-fisica. Le leghe oggetto di tale studio appartengono al gruppo di lega AlSi9Cu, secondo UNI EN 1706, e precisamente EN-AC 46000 (EN AC-AlSi9Cu3(Fe)) ed EN-AC 46100 (EN AC-AlSi11Cu2(Fe)), e la lega commerciale definita come PYRAL. I materiali in questione, nella loro condizione di esercizio, sono sottoposti a sollecitazione termica (riscaldamenti fino a temperature superiori ai 300°C durante l'utilizzo comune), riscaldamento in ambiente ossidante, attacco da reagenti chimici, e abrasione e usura a freddo (fig. 1, fase definita come input, cioè acquisizione dei dati relativi ai materiali correntemente utilizzati, alle sollecitazioni a cui gli stessi materiali sono sottoposti, e a quali elementi di innovazione è possibile introdurre in un contesto del genere)

Una volta definito lo stato dell'arte, sono stati fissati i requisiti estetici e funzionali che il rivestimento innovativo introdotto deve soddisfare, e cioè mostrare resistenza a condizioni chimicamente aggressive (ossidazione, detersivi), alle sollecitazioni meccaniche (abrasione, dilatazione differenziale), ed inoltre deve essere in grado di conservare le caratteristiche estetiche per temperature di utilizzo differenti da quella ambiente, e dopo diversi cicli di trattamento termico (stabilità fisico-chimica). Da un punto di vista operativo, le caratteristiche che il sistema rivestimento + substrato deve soddisfare sono le seguenti:

- stabilità delle caratteristiche estetiche e funzionali del rivestimento fino a T superiori ai 300°C (conseguente alla stabilità fisico-chimica del rivestimento stesso);
- stabilità delle caratteristiche estetiche e funzionali del rivestimento dopo ciclaggio termico, (conseguente alla stabilità fisico-chimica del rivestimento stesso);
- resistenza meccanica, durante e dopo trattamento e ciclaggio termico
- resistenza all'abrasione.

Indagini bibliografiche e di mercato (Fig. 1, fase omonima) hanno permesso di individuare quei coating adatti alle prestazioni richieste e appartenenti alle più disparate categorie: dai rivestimenti tradizionali (anodizzazione e nichelatura) a quelli all'avanguardia (nanostrutturati ottenuti tramite deposizione fisica da fase vapore). I materiali sono stati successivamente testati sperimentalmente per valutare le prestazioni, alla luce dei punti fissati in fase di analisi. Gli elementi ottenuti da

queste indagini sperimentali sono sufficienti per una valutazione comparativa e qualitativa delle prestazioni dei vari tipi di rivestimento.

Alla fase di sperimentazione e a quella di studio scientifico sono seguite le fasi di studio dei risultati, di interpretazione, di commento e dibattito, nonché di valutazione di altre strategie di intervento o di approfondimento di quelle già intraprese.

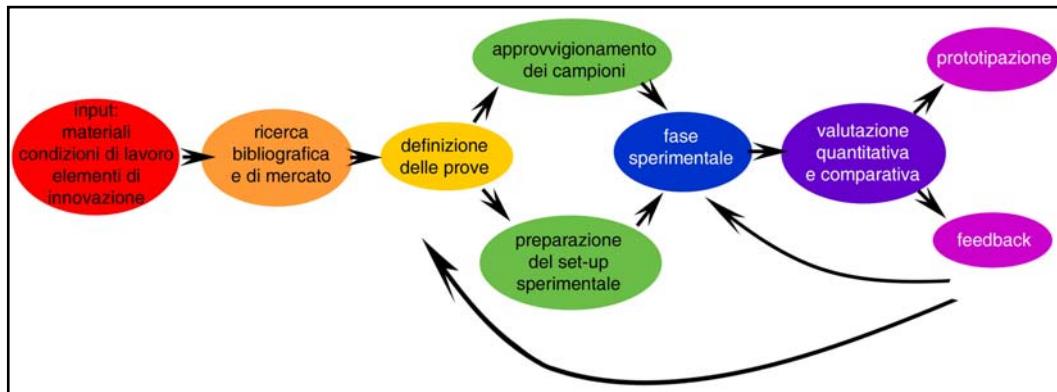


Fig. 1. Fasi operative del progetto.

3 FASI DEL PROGETTO

3.1 Ricerca bibliografica

Diversi tipi di rivestimenti, dedicati ad applicazioni specifiche, possono essere realizzati con tecniche anche molto differenti tra loro. Attualmente sono disponibili molti metodi, ognuno con i propri svantaggi ed i propri punti di forza, in grado di fornire risultati compatibili con le esigenze del mercato. In base a queste premesse, sono state valutate non solo le caratteristiche specifiche di ogni tipo di rivestimento, ma anche le peculiarità ed i punti salienti di ogni metodo di deposizione, per valutare successivamente l'adattabilità di un tale processo alla produzione su larga scala. Tra le varie tipologie di rivestimenti ne sono state scelte quattro, tra i quali effettivamente sono stati scelti i coating poi sottoposti ad indagine sperimentale.

Rivestimenti da fase vapore

Questi rivestimenti sono ottenuti tramite l'uso di camere di deposizione in vuoto; diverse tipologie di materiale possono essere ottenuti, anche grazie all'uso di gas reattivi. La possibilità di esercitare uno stretto controllo sui parametri di deposizione, in tutti i sistemi di deposizione che sono compresi in questo gruppo, permette di ottenere depositi con microstrutture differenti, e adatti ad essere utilizzati in un'ampia gamma di situazioni. Si possono ottenere rivestimenti con proprietà meccaniche eccellenti, nonostante il limitato spessore, in genere non superiore a poche decine di micrometri. I substrati possono avere sia forme piane che complicate. Le categorie principali di tecniche PVD sono considerate l'evaporazione in vuoto, la deposizione tramite sputter e la placcatura ionica.

Rivestimenti termospruzzati

Con la parola "termospruzzatura" si indica genericamente un gruppo di processi di deposizione con cui materiali metallici, ceramici, cermet, oppure alcuni materiali polimerici, sotto forma di polveri, fili oppure bacchette, sono depositati su un substrato. Il materiale da depositare alimenta

con continuità una pistola (gun) oppure una torcia (torch), e viene riscaldato fino alla temperatura di fusione o anche di più; le gocce di materiale liquido oppure semiliquido che ne derivano sono accelerate da un flusso di gas, espulse dall'ugello della torcia o della pistola, e lanciate sulla superficie che deve essere rivestita (altrimenti chiamata come substrato). Questi tipi di rivestimento sono molto versatili, sia per le strutture che è possibile ottenere, sia per i tipi di materiali che possono essere utilizzati nella realizzazione del coating. La deposizione di rivestimenti metallici permette di ottenere contatti elettrici localizzati. Altri tipi di applicazioni sono legate ad usi meccanici, come ad esempio la formazione di elementi a sé stanti (ugelli per razzi), realizzati su stampi da rimuovere, prototipi di stampi per materie plastiche o metalliche, atti a promuovere la resistenza a usura e quindi la vita utile dell'utensile, protezioni metalliche contro l'ossidazione (leghe a base di nichel e cobalto, e di nichel, cromo e cobalto), barriere termiche per applicazioni ad alta temperatura (zirconia nei rivestimenti per turbine).

Rivestimenti nichelati

I tipi di rivestimenti nichelati attualmente disponibili a livello industriale possono essere raggruppati in due tipi: nichelatura elettrolitica e chimica. La nichelatura elettrolitica è stata tra le prime ad essere realizzata ed applicata su diversi substrati per scopi decorativi e protettivi. La nichelatura chimica avviene tramite una riduzione autocatalitica di ioni di Nichel da una soluzione di diversi composti; il vantaggio principale di questo metodo è l'assenza di corrente per la deposizione. I rivestimenti nichelati possono presentare un ampio spettro di proprietà e quindi adatti per una grande varietà di applicazioni. In generale, nichelature per scopi generici sono utilizzate per la protezione dalla corrosione in ambienti marini, rurali ed industriali. Depositi spessi possono essere usati per la ricostruzione di utensili usurati e per la protezione da ambiente chimico corrosivo. Nichelature specifiche sono realizzate per sfruttare l'estrema durezza che possono raggiungere questi materiali. Depositi di nichel nero (da bagni di solfato e di cloruro di zinco) sono principalmente usati per ottenere una finitura nera e poco riflettente. Spesso rivestimenti di nichel sono utilizzati come rivestimenti per uno strato superiore di cromatura.

Rivestimenti anodizzati

L'anodizzazione è un processo elettrochimico in cui la parte da rivestire assume la parte di elettrodo anodico (positivo) in un elettrolita appropriato. Un voltaggio sufficientemente alto è applicato appositamente per realizzare la polarizzazione desiderata e depositare ossigeno sulla superficie interessata. Il metallo superficiale o gli ioni presenti reagiscono con l'Ossigeno per produrre uno strato aderente e ossidato, differenziando così questo processo dall'elettrolucidatura o dal processo di elettropulitura. I processi di anodizzazione industriali sono utilizzati principalmente con l'alluminio e in maniera molto minore con le leghe di Titanio e di Magnesio. Il Tantalio anodizzato è utilizzato con i capacitori.

I rivestimenti anodizzati sono realizzati per gli scopi più svariati, e cioè per la protezione del materiale contro la corrosione, l'usura e la resistenza all'abrasione, per l'applicazione di rivestimenti decorativi, come base per l'applicazione successiva di vernici polimeriche ed organiche, per conferire al substrato particolari proprietà (barriere termiche, film refrattari, condensatori elettrolitici, etc.).

Una volta individuate tra le tecnologie di deposizione quelle che sono più significative per produrre rivestimenti con le caratteristiche desiderate, sono stati individuati dei possibili fornitori in campo nazionale. I dati della raccolta bibliografica sono stati organizzati in diversi fogli elettronici raggruppati tra loro, contenenti tutte le informazioni necessarie per una consultazione immediata e contemporaneamente esauriente, per tutti i dati relativi ai rivestimenti ritenuti idonei. Nei fogli

elettronici sono state infatti raccolte non solo informazioni tecniche (tipologia di rivestimento, caratteristiche, dettagli tecnici), ma anche dati per un rapido contatto con il fornitore (recapiti, contatti). La raccolta di informazioni relative alle aziende è avvenuta tramite ricerche su Internet, contatti telefonici e attraverso posta elettronica. L'esito di questa ricerca, come già accennato in precedenza, ha lo scopo di fornire un ventaglio di possibili soluzioni disponibili attualmente dal punto di vista industriale per rivestimenti su Alluminio che lavorano sotto temperature di esercizio compatibili con quelle del settore cooking.

3.2 Procedure sperimentali

L'affidabilità dei rivestimenti è stata valutata tenendo conto dei vari tipi di sollecitazione a cui il componente è sottoposto in sede di esercizio, e cioè riscaldamento in ambiente ossidante, attacco da reagenti chimici, e abrasione e usura a freddo. Altri parametri di valutazione dei rivestimenti, non direttamente collegabili a sollecitazioni a cui il componente è sottoposto in esercizio, ma comunque importanti per la determinazione delle prestazioni generali dei sistemi considerati, sono la durezza e l'aderenza del rivestimento al substrato.

Per quanto riguarda il *riscaldamento in ambiente ossidante*, sono state prese in considerazione due modalità di test, e cioè il riscaldamento isoterma in atmosfera, ed il trattamento di ciclaggio termico (cioè l'esposizione del materiale ad alti e bassi valori di temperatura, in maniera alternata e successiva). Questo tipo di trattamento può infatti simulare accuratamente le condizioni di lavoro del campione, che durante la vita utile è sottoposto a ripetuti riscaldamenti e raffreddamenti. La temperatura di riferimento per queste prove è indicativa del riscaldamento del componente in condizioni di esercizio; è tuttavia possibile prendere in considerazione temperature che sono comprese in intervalli leggermente più ampi. Per quanto riguarda il ciclaggio termico, la massima temperatura che è stata presa in considerazione è stata la stessa del . La durata del riscaldamento isoterma è pari a 20 ore; la durata complessiva di un test di ciclaggio termico è ugualmente pari a 20 ore, comprensiva sia dei periodi di riscaldamento che di raffreddamento del pezzo. Il campione sottoposto ai diversi tipi di trattamento termico viene sottoposto ad ispezione visiva, tramite microscopio stereoscopico e microscopio elettronico a scansione, ove opportuno. Inoltre, dopo trattamento termico, il campione viene sottoposto a prove per determinare la variazione delle caratteristiche meccaniche in funzione dei mutamenti strutturali intercorsi.

L'*attacco da parte di reagenti chimici* può venire studiato tramite diversi tipi di prove, descritte accuratamente nelle norme; in particolare, nel presente lavoro, si sono sottoposti i campioni a prove di nebbia salina, per testare il comportamento del rivestimento sia nella condizione tal quale che dopo il trattamento termico isoterma, secondo la norma DIN EN ISO 9227:2006-10. Altre norme prevedono il contatto di materiale organico (acetone, alcool, vino, tè, caffè, salsa di pomodoro, etc.) con il substrato da testare in condizioni controllate. Le sostanze organiche sono quelle che comunemente è possibile trovare in un ambiente domestico. Dopo un certo periodo di permanenza e la rimozione della sostanza di prova, viene valutato il residuo lasciato sul materiale da testare.

La *durezza*, intesa come capacità di un materiale di resistere alla deformazione plastica, può essere valutata in diversi modi, ampiamente descritta dalle normative. In questo tipo di test, una punta di materiale più duro rispetto a quello che si vuole testare viene premuta per un certo tempo sul materiale da testare, fino a quando un'impronta residua rimane impressa; il carico applicato, correlato alle dimensioni dell'impronta residua, sono un'indicazione della durezza del materiale. Lo spessore del rivestimento, nel caso in cui il materiale sottostante sia molto tenero, influenza il valore ottenuto. Prove a basso carico (microdurezza Vickers, o prove di durezza Brinell

superficiale) sono state ritenute idonee per la valutazione delle proprietà meccaniche in questo contesto. Opportune norme regolano i parametri relativi alle varie tipologie di prove di durezza.

Le prove di abrasione, usura a freddo ed adesione verranno prese in considerazione in una fase successiva dello studio dei rivestimenti, quando i rivestimenti fin qui considerati si dimostreranno idonei alle sollecitazioni termiche e chimiche.

Le prestazioni dei trattamenti superficiali e rivestimenti sono stati valutati in funzione dei fenomeni sopra esposti e delle proprietà sopra descritte. Le prove allestite hanno lo scopo di creare sui materiali le sollecitazioni desiderate, e tali da poter valutare qualitativamente e quantitativamente gli effetti di questi stress indotti. Per poter valutare le caratteristiche microstrutturali sono stati usati macchinari disponibili presso il Dipartimento di Meccanica dell'Università Politecnica delle Marche e presso il Centro di Innovazione Tecnologica Meccano. In particolare, sono stati adoperati per il trattamento dei provini un'apparecchiatura dedicata per il ciclaggio termico, un forno per i trattamenti termici a temperatura costante ed una camera in nebbia salina per le prove di corrosione, prima e dopo trattamento termico. Le proprietà meccaniche sono state valutate tramite microindentazione e nanoindentazione, per valutare la durezza nella condizione tal quale e dopo trattamento termico. Le indagini sulla morfologia superficiale e sulla microstruttura sono state condotte tramite stereomicroscopio, microscopio ottico, microscopio elettronico a scansione e a trasmissione.

3.3 *Risultati sperimentali e discussione*

Il comportamento dei coatings alle sollecitazioni termo-chimiche e all'attacco di agenti chimici è stato valutato sia per i cambiamenti indotti dal punto di vista strutturale, sia per le variazioni delle caratteristiche funzionali ed estetiche.

I rivestimenti presi in considerazione, appartenendo a diverse categorie, presentano caratteristiche particolari e diverse uno rispetto all'altro; per questo motivo, per il fatto cioè di mostrare caratteristiche microstrutturali diverse (spessore, topografia, componenti chimici, dimensione dei grani, etc.) rispondono alle varie sollecitazioni termiche, meccaniche e chimiche in modo diverso. Ad esempio, una delle caratteristiche che varia con più evidenza da un rivestimento ad un altro è lo spessore: i più sottili sono quelli ottenuti tramite tecniche PVD (con spessore equivalente a pochi micrometri), che è inferiore ai 10 μm . Gli spessori più elevati sono quelli che si sono ottenuti per i rivestimenti termospruzzati. Gli altri tipi di rivestimenti hanno dato origine a strati il cui spessore è intermedio agli estremi sopra descritti (nell'ordine anodizzazione normale, nichelatura e anodizzazione dura). Le caratteristiche di resistenza meccanica del rivestimento non sono semplicemente dipendenti dallo spessore del coating, perchè dipendono anche dalle caratteristiche meccaniche del materiale sottostante, soprattutto per strati sottili. Rivestimenti più massicci offrono invece una resistenza meccanica maggiore, dovuta alla presenza di una maggiore quantità di materiale. Per quanto riguarda le caratteristiche estetiche del materiale base, il trattamento termico che è stato applicato influisce in maniera diversa sui due materiali, in quanto la composizione chimica dei due materiali è sensibilmente differente.

L'importanza della composizione chimica gioca un ruolo fondamentale nella resistenza ad ossidazione dei rivestimenti nanostrutturati: infatti, nel gruppo dei rivestimenti da fase vapore presi in considerazione, comportamenti totalmente diversi sono stati registrati in seguito al trattamento termico. I rivestimenti con anodizzazione semplice, sia normale che dura non mostrano invece una sensibile variazione delle caratteristiche estetiche in seguito a trattamento termico; infatti la lieve disomogeneità del colore nei campioni tal quale rimane inalterata. Il comportamento cambia con l'introduzione di procedure di elettrocolorazione, volte a conferire una diversa tonalità al rivestimento. I rivestimenti ottenuti tramite nichelatura presentano differenti

comportamenti, anche in questo caso a seconda dei componenti chimici che li caratterizzano. Per certe condizioni di trattamento, sono stati rilevati fenomeni di distacco.

I rivestimenti termospruzzati presentano, se troppo spessi, problemi di adesione; anche se le proprietà meccaniche e fisiche che mostrano sono eccellenti: durezza elevata, stabilità strutturale e resistenza termica sono rilevanti in tutti i tipi considerati. La presenza di elevata porosità è un dato da tenere in considerazione nell'applicazione di questi rivestimenti. La fase di ricerca conclusa può essere ampliata ricorrendo a test per la valutazione delle caratteristiche meccaniche (resistenza all'abrasione, all'usura, durezza e adesione al substrato) su quegli elementi che si sono mostrati tra i più promettenti, e poi ricorrendo a test che simulano sul prodotto semilavorato il funzionamento in esercizio del pezzo.

4 CONCLUSIONI

Sono stati studiati differenti rivestimenti su leghe di alluminio da pressofusione, realizzati con tecniche differenti, per conferire al prodotto finito una copertura esteticamente gradevole, e funzionalmente compatibile con le specifiche richieste dal mercato. Dopo la definizione degli obiettivi del progetto, dello stato dell'arte e della successione delle fasi, si è proceduto alle attività pratiche stabilite. Dopo una ricerca bibliografica, per individuare le tecniche di deposizione più idonee e le loro potenzialità, e il reperimento dei campioni, la fase sperimentale vera e propria ha permesso di individuare l'idoneità dei campioni al trattamento termico e alla corrosione tramite nebbia salina. Questa prima fase di prove, che ha permesso di valutare la variazione delle caratteristiche estetiche e di quelle strutturali, è un primo filtro per valutare l'idoneità delle soluzioni proposte alle effettive condizioni di impiego dei manufatti. I materiali nanostrutturati presi in considerazione hanno mostrato una buona risposta, sia in dal punto di vista chimico che meccanico, così come alcuni rivestimenti tradizionali. Nell'applicazione di un rivestimento, può tuttavia risultare opportuno prendere in considerazione anche le fasi di lavorazione precedenti quella dell'applicazione del coating, ed introdurre eventualmente processi preliminari per il trattamento della superficie. Altre prove, per valutare le caratteristiche meccaniche in maniera più approfondita, si rendono necessari per una valutazione completa e definitiva del lavoro svolto.

Bibliografia

- [1] Barbezat G., "Application of thermal spraying in the automobile industry", *Surf. and Coat. Tech.*, 201, 2028 – 2031, (2006).
- [2] Lugscheider E., Krämer G., Barimani C. and Zimmermann H., "PVD coatings on aluminium substrates", *Surf. and Coat. Tech.*, 74 – 75, 497 – 502, (1995).
- [3] Constantin R. and Miremad B., "Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications", *Surf. and Coat. Tech.*, 120 – 121, 728 – 733, (1999).
- [4] Navinšek B., Panjan P. and Milošev I., "PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes", *Surf. and Coat. Tech.*, 116 – 119, 476 – 487, (1999).