

trattamenti per deposizione

■ Gaetana Cristiana Oliva - Politecnico di Torino, Dipartimento di scienza dei Materiali e Ingegneria chimica
Impianto PECVD_IONIS 36" KOLZER

Da questo numero parte la nuova rubrica

Spazio Giovani

che ospiterà i lavori più interessanti presentati al

1° Concorso Innovagiovani 2009,

iniziativa organizzata dalla nostra rivista per dare voce a giovani neo-laureati o laureandi desiderosi di inserirsi nell'affascinante mondo dei trattamenti superficiali.

Lo spazio per il primo contributo ci è sembrato doveroso riservarlo alla vincitrice del Concorso suddetto, premiata alla scorsa edizione della fiera "Trattamenti & Finiture" di Parma.



In questo studio è stato sviluppato un rivestimento sottile in grado di proteggere l'argento dagli agenti esterni che provocano l'annerimento (*tarnish*). La tecnica utilizzata per ottenere il rivestimento è denominata Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). È stata anche valutata la fattibilità del trattamento su anelli finiti.

Relatori: Ing. Daniele Ugues,
Ing. Marco Actis Grande

spazio

Deposizione di film a base di Si-O_x: ottimizzazione per la generazione di film decorativi e funzionali

Gli obiettivi di questo lavoro sono lo studio e lo sviluppo di rivestimenti con elevata resistenza alla corrosione da applicare a particolari del settore orafa. La tecnica di deposizione studiata è la Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD). In particolare è stato analizzato un rivestimento polimerico a base silicio contenente frazioni significative di ossido di silicio denominato nella letteratura di settore SiO_x [1-3]. Il film depositato risulta trasparente e presenta una notevole resistenza alla corrosione.

I precursori maggiormente utilizzati per la deposizione di questo rivestimento sono il tetraetossisilano (TEOS) e l'esametildisilossano (HMDSO). Durante questo studio si è utilizzato l'HMDSO (figura 1). La figura 2 mostra una schematizzazione degli stadi della deposizione di SiO_x tramite la tecnica PECVD. Il precursore viene dissociato grazie all'energia fornita dal plasma che permette inoltre di depositare efficacemente a temperatura ambiente.

Nel campo della gioielleria, un settore di mercato molto importante è rappresentato dagli oggetti realizzati in lega di argento. Tali manufatti sono soggetti a un processo di invecchiamento che consiste nella formazione di un film superficiale opaco che ne altera l'aspetto estetico. Questo processo è denominato tarnish e deriva dalla reazione dell'argento con elementi come ossigeno e zolfo [4]. Il primo è comunemente presente nell'atmosfera, mentre il secondo è presente come contaminante in frazioni molto ridotte, ma sufficienti per dare origine al fenomeno.

Per prevenire il tarnish ad oggi si usano trattamenti che periodicamente devono essere sostituiti e risultano poco efficaci.

Deposition of Si-O_x-based films: optimization for generating decorative and functional films

Manufactured products carried out in silver alloy represent a very important market sector in the field of jeweller's craft. These materials are subject to a process of aging, consisting in the forming of an opaque surface film that deteriorates the aesthetical aspect of the manufactured product. This process, the so-called tarnish, comes from the reaction of silver with such elements as oxygen and sulphur.

In order to solve this problem, some treatments that must be periodically repeated, and prove to be little effective, are generally used. On the other hand, the coverings with SiO_x prove to be particularly interesting, because they guarantee the transparency and therefore the preservation of the decorative aspect of the manufactured product in silver. So, they would allow to improve in a permanent way their resistance to tarnish.

This study is directed towards the development of a covering with these features. In particular, a silicon-based polymeric covering containing significant parts of silicon oxide was analysed.

The deposited film results to be transparent and presents a high resistance to corrosion. Some deposition tests on real rings in silver alloy both with and without set stones, too, were carried out. The results were satisfactory.

giovani

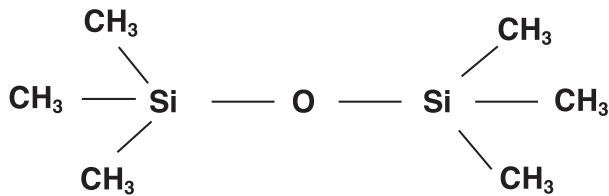


Figura 1 - HMDSO.

In questa applicazione il rivestimento SiOx risulta particolarmente attraente in quanto, garantendo la trasparenza e quindi il mantenimento dell'aspetto decorativo del manufatto in argento, permetterebbe di migliorare in modo permanente la resistenza al tarnish. L'obiettivo di questo lavoro è proprio lo sviluppo di un rivestimento che presenti queste caratteristiche.

Materiali e Metodi

Al fine di valutare l'influenza dei parametri di processo sulle proprietà del film prodotti, quali lo spessore e la composizione chimica sono state effettuate delle deposizioni su wafer di silicio cristallino con orientazione <100>. Prima di effettuare le deposizioni PECVD sul wafer di silicio utilizzato, è stato depositato tramite la tecnica e-beam uno strato metallico al fine di rendere la crescita dello SiOx il più simile possibile a quella da effettuare in seguito su argento. In particolare è stato deposto un doppio interlayer di 100 nm di titanio e di successivi 50 nm di nichel. In seguito è stata effettuata la deposizione di SiOx tramite tecnica PECVD. La tabella 1 riassume i parametri utilizzati per le deposizioni di SiOx. Dopo la definizione della cinetica di processo e dell'influenza dei parametri di deposizione, al fine di valutare la resistenza a corrosione, i rivestimenti di SiOx sono stati applicati direttamente su una lega di argento, nella forma di placchette delle dimensioni di 40 X 40 X 1 mm, nella condizioni di laminato a

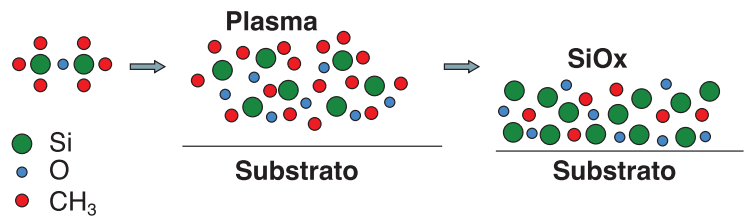


Figura 2 - Schematizzazione della deposizione di SiOx.

freddo. L'argento utilizzato è una lega Ag 925% ± 1,20. In tabella 2 sono riassunti i parametri di deposizione utilizzati per questo stadio della ricerca. Il rivestimento con proprietà migliori è stato inoltre depositato su oggetti finiti, ovvero su anelli con differenti geometrie.

Analisi sperimentale

Una prima fase della tesi è stata caratterizzare la fase di deposizione in base alla geometria e alle caratteristiche del reattore a nostra disposizione. Al fine di valutare la morfologia e lo spessore del rivestimento sono state effettuate delle analisi al microscopio elettronico a scansione sulla superficie di frattura. La figura 3 mostra la superficie

di frattura su cui è stata anche svolta l'analisi EDS. In tale figura si osserva nella parte bassa il rivestimento di SiOx, proseguendo verso l'alto vi è poi il rivestimento di nichel e titanio e infine il substrato di silicio. Il rivestimento di SiOx appare ben adeso al substrato e con una morfologia compatta.

Il grafico di figura 4 mostra il contenuto dei principali elementi rilevati tramite EDS dalla superficie al cuore del campione.

Si può notare come verso l'interno del materiale si ottenga un forte segnale del silicio dovuto al substrato, procedendo verso la superficie invece sorgono dei segnali dovuti al rivestimento metallico di nichel e titanio.

Tabella 1 - Parametri di deposizione su silicio

Nome campione	Potenza [Watt]	Tempo [min]	Pressione parziale HMDSO [mbar]	Pressione parziale O ₂ [mbar]	Pressione parziale Ar [mbar]
S01	300	30	0,07	0,03	-
S02	200	30	0,07	0,03	-
S03	100	30	0,07	0,03	-
S01Ar	300	30	0,07	-	0,01
S02Ar	300	45	0,07	-	0,01
S03Ar	300	15	0,07	-	0,01
S04Ar	200	30	0,07	-	0,01
S05Ar	100	30	0,07	-	0,01

Tabella 2 - Parametri di deposizione su lega di argento

Argento	15 min	30 min
50 W	Ag50-15	Ag50-30
150 W	Ag150-15	Ag150-30
250 W	-	Ag250-30

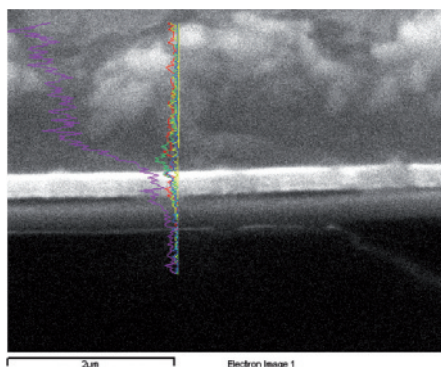


Figura 3 - Superficie di frattura.

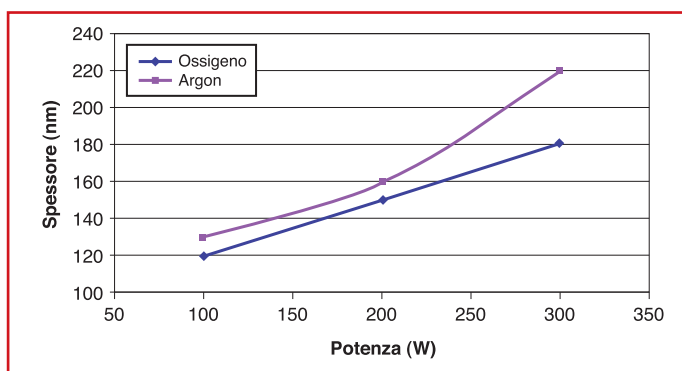


Figura 5 - Andamento dello spessore del rivestimento in funzione della potenza del plasma e del gas di processo.

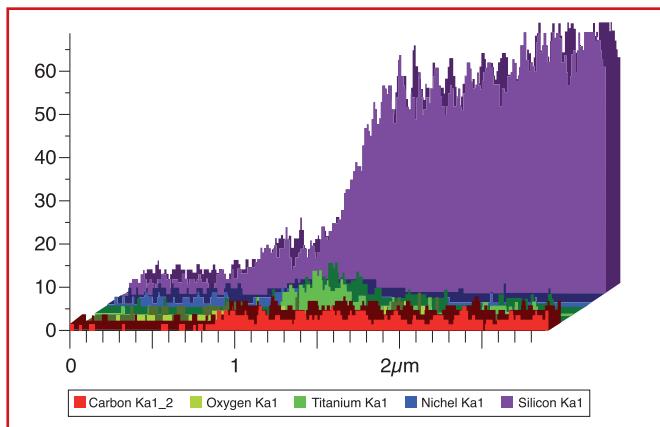


Figura 4 - Analisi EDS: contenuto degli elementi della superficie al cuore del campione.

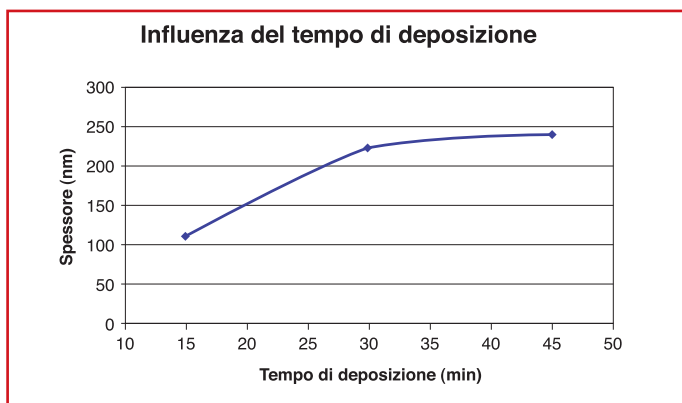


Figura 6 - Influenza del tempo di deposizione.

Nella parte più esterna ritorna il segnale del silicio dovuto al rivestimento di SiOx. Sulla base delle immagini SEM è stata poi effettuata una valutazione sulla cinetica di crescita in funzione di alcuni parametri di processo (figura 5). Lo spessore aumenta all'aumentare della potenza.

La crescita, inoltre, risulta maggiore nel caso si utilizzi come gas di processo l'argon invece che l'ossigeno. Per quanto riguarda l'influenza del tempo si è notato (figura 6) che all'aumentare del tempo di deposizione la curva di crescita segue un andamento asintotico: oltre ai 30 minuti la velocità di crescita diminuisce notevolmente a causa della diminuzione della pressione all'interno della camera. In una seconda fase dello studio sono stati condotti degli studi focalizzati all'ottenimento di film trasparenti alla luce (che quindi non alterano le caratteristiche estetiche del manufatto)

e resistenti alla corrosione. Studi di corrosione in nebbia salina hanno mostrato come i campioni rivestiti abbiano resistenze molto superiori a quelli tal quali. Nelle figure 7-12 sono mostrati i rilevamenti fotografici effettuati sull'argento tal quale, dopo solo 24 h in nebbia salina, e sui campioni rivestiti dopo esposizione in nebbia salina. Sono state inoltre effettuate prove di "opacizzazione" (tarnish) dell'argento, ovvero prove di resistenza alla reazione con lo zolfo e i suoi composti. L'argento tal quale (figura 14) è risultato opacizzarsi dopo pochi secondi di immersione in una soluzione di solfuro di sodio (Na₂S). Al contrario, i campioni di argento rivestito (figura 15) mantengono inalterate le caratteristiche decorative per un tempo notevolmente superiore (15min). Sul campione che ha presentato il migliore aspetto dopo nebbia salina, ovvero l'Ag50-30, è

stata effettuata un'analisi CIELAB con multiangolo con illuminazione D65. Nel grafico di figura 16 sono rappresentate le coordinate di colore a confronto del campione rivestito e del campione tal quale. Tutti i campioni, ad eccezione di quelli illuminati ad alti angoli (75° e 110°), si trovano nel quadrante negativo sia di a* che di b*, quindi in tutti i casi prevalgono le componenti verde e blu (figura 15). Nel caso dei campioni rivestiti, a tutti gli angoli di esposizione si osserva un valore negativo minore sia della coordinata a* che della coordinata b* rispetto all'argento tal quale. L'esame multiangolo è stato condotto perché, soprattutto su superfici molto riflettenti lo strumento può essere "ingannato" e fornire falsi segnali. Aiutandosi con l'osservazione visiva, che conferma che il colore dell'argento è bianco, possiamo concludere che le misure CIELAB più affidabili sono quelle

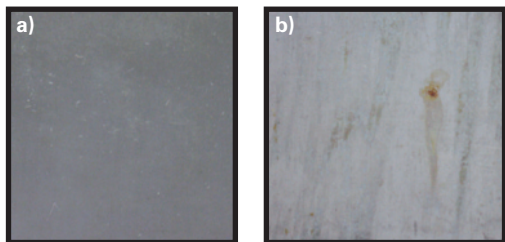


Figura 7 - Ag non rivestito: a) prima della prova, b) dopo 24 h in nebbia salina.

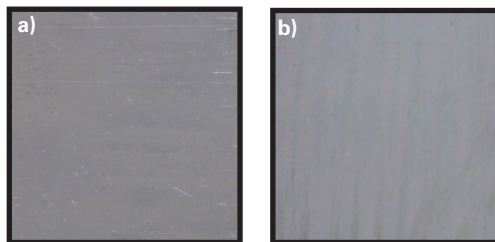


Figura 8 - Ag 50-30 a) prima della prova, b) dopo 168 h in nebbia salina.

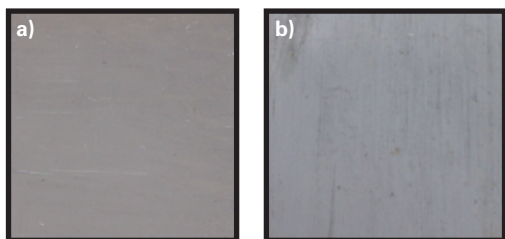


Figura 9 - Ag 50-15: a) prima della prova, b) dopo 168 h in nebbia salina.

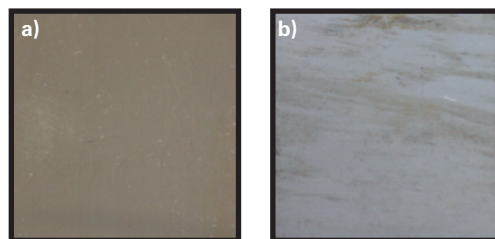


Figura 10 - Ag 250-30: a) prima della prova, b) dopo 168 h in nebbia salina.

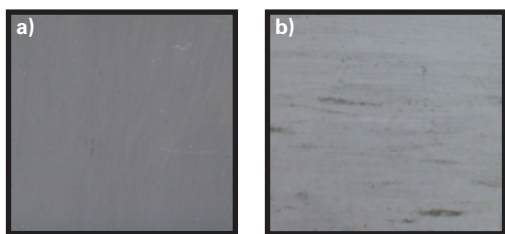


Figura 11 - Ag 150-15: a) prima della prova, b) dopo 168 h in nebbia salina.

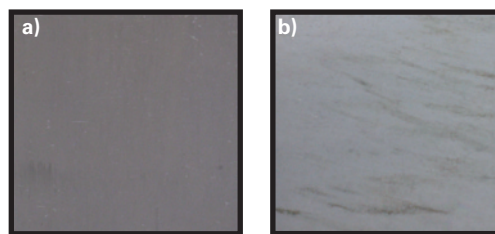


Figura 12 - Ag 150-30 a) prima della prova, b) dopo 168 h in nebbia salina.

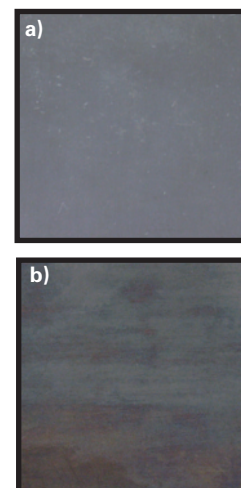


Figura 13 - Argento tal quale: a) prima della prova, b) dopo 5 sec di immersione nella soluzione di prova.

Tabella 3 - Valori CIELAB

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	PC
15°	9,38	-1,38	-5,59	11,00
25°	8,22	-1,45	-3,21	8,94
45°	6,12	-1,21	-2,64	6,77
75°	5,58	-0,6	-2,31	6,07
110°	5,73	-1,03	0,96	5,90

svolte a 75°. Tali misure confermano che la presenza del rivestimento Ag 50-30 non altera la colorazione della superficie di argento. Nella tabella 3 sono mostrati gli stessi valori del grafico, ma in forma di differenza di componenti tra i due campioni analizzati. La stessa tabella mostra anche il valore della componente L^* che è quella relativa alla luminosità; dai valori ottenuti si

osserva che il materiale rivestito presenta minore luminosità rispetto all'argento tal quale. Per valutare la differenza di colore è stato utilizzato un parametro denominato "parametro di colore"(PC); tale parametro combina la variazione di colore con la variazione di luminosità ed è definito come:

$$PC^* = \sqrt{(L_1^* - L^*)^2 + (a_1^* - a^*)^2 + (b_1^* - b^*)^2}$$

Dove L^*, a^* e b^* sono i valori dell'argento tal quale, mentre L_1^*, a_1^*, b_1^* sono i valori dell'argento rivestito. Minore è il PC più il colore dell'argento rivestito si avvicina al colore dell'argento tal quale.

Il PC minore si ottiene per alti angoli di illuminazione. Al fine di valutare la possibilità di ottenere la stessa qualità del rivestimento anche su oggetti più complessi sono state effettuate delle prove di deposizioni su anelli con differenti geometrie. Per tali prove sono stati usati i parametri del campione Ag50-30 che ha mostrato la più alta resistenza alla corrosione.

spazio

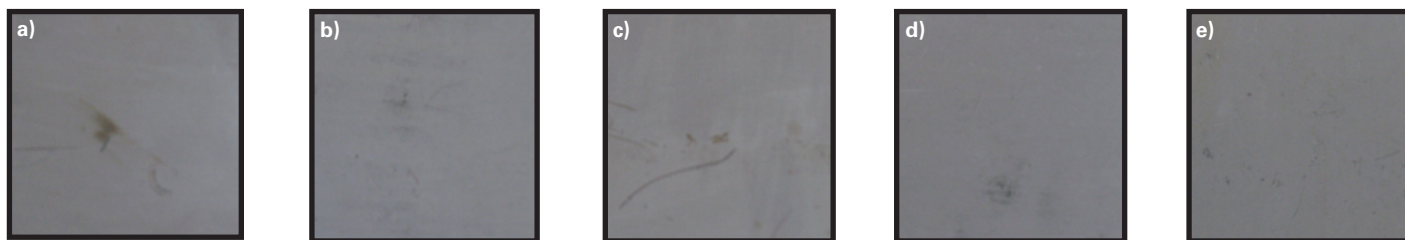


Figura 14 - Campioni di argento sottoposti alla prova di tarnish dopo 10 minuti: a) Ag50-15, b) Ag50-30, c) Ag150-15, d) Ag150-30, e) Ag250-30.

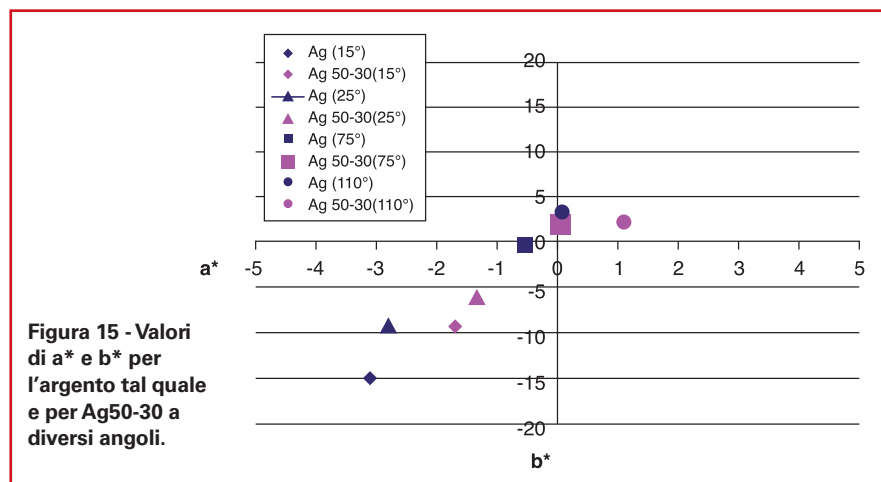


Figura 15 - Valori di a* e b* per l'argento tal quale e per Ag50-30 a diversi angoli.

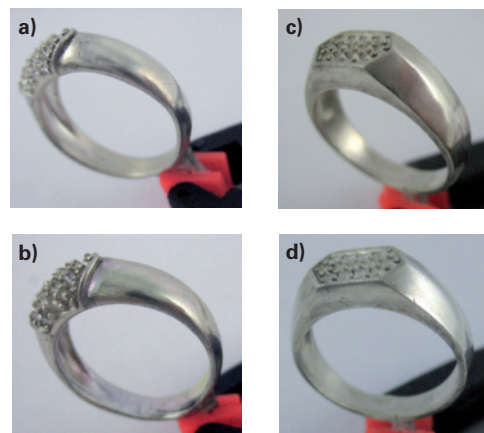


Figura 16 - a) c) anelli non rivestiti, b) d) anelli rivestiti.

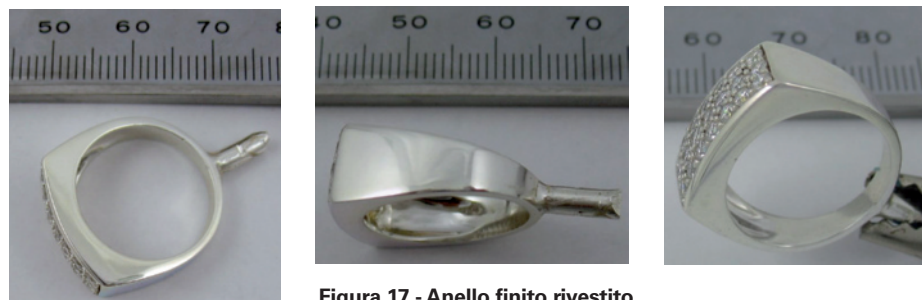


Figura 17 - Anello finito rivestito.

La figura 16 riporta il confronto visivo tra anelli senza pietre con differenti geometrie rivestiti e non rivestiti. Anche in questo caso, nonostante la maggiore complessità della forma, la superficie appare omogenea e non si osservano variazioni di tonalità rispetto all'argento tal quale. La figura 17 mostra come la tonalità della superficie di anelli finiti con pietre sia omogenea e senza differenza rispetto all'argento tal quale.

Conclusioni

Nel presente studio è stato sviluppato un trattamento ottimale di deposizione di strati SiO_x sottili

e trasparenti da depositare su particolari in lega di argento. Il processo è stato messo a punto e caratterizzato, in termini di resistenza alla corrosione e gradazione di colore, su particolari con geometrie piane. Su tali campioni è stato dimostrato che si riesce a depositare un film sottile perfettamente trasparente e che conferisce notevole resistenza alla corrosione al substrato in argento. Nello stadio finale del lavoro sono state effettuate anche delle prove di deposizione su anelli reali in lega di argento con e senza pietre incastonate.

Anche in questo caso il film deposto è stato in grado di conformare efficacemente la superficie e di mantenere inalterato l'aspetto decorativo.

Bibliografia

- A. Bieder, A. Gruniger, Ph. Rudolf von Rhor, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 928-931
- J.P. Deville, B. Lang, P. Raynaud, Applied Surface Science, 137 (1999) 136-141
- B. Borer, R. von Rohr, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 377-381
- E. Ramous, E. Dabalà, M. Magrini, Jewellery Technology Forum, 2005, 259-270