



**F.S. Silva<sup>1</sup>, F. Vaz<sup>2</sup>, D. Soares<sup>1</sup>, P. Pinto<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup>Dipartimento di Ingegneria Meccanica – Università del Minho, Azurém  
4800-058 Guimarães – PORTUGAL

<sup>2</sup> Dipartimento di Fisica - Università del Minho, Azurém  
4800-058 Guimarães – PORTUGAL

Nel 1992 Filipe Silva ha completato lo stage conclusivo previsto per il conseguimento del Diploma di laurea in Ingegneria presso un'azienda del settore gioielliero portoghese forte di oltre 200 dipendenti, con una tesi su un progetto di riduzione della porosità da ritiro nelle fusioni a cera persa, lavorando quindi presso l'azienda per un triennio. Successivamente ha prestato consulenza tecnologica a circa dieci aziende del comparto gioielliero portoghese in diverse aree, ma principalmente nel campo del recupero dei rifiuti. Dal 1993 Filipe è docente presso l'Università di Minho, in Portogallo, dove è impegnato nel campo della meccanica dei materiali come anche dei materiali e delle tecnologie per il settore gioielliero. In questi ultimi quattro anni Filipe ha guidato un team di ricerca nel settore della gioielleria lavorando al progetto GRADOURO in collaborazione con due aziende e nel cui ambito la sua équipe ha sviluppato nuovi processi di fusione e altre tecniche di lavorazione come i procedimenti di metallurgia delle polveri. Detiene due brevetti su tecnologie del settore gioielliero e ha depositato altre due domande di brevetto nello stesso campo. A lui fa capo, tra l'altro, la supervisione di due studenti di dottorato (Ph.D.) e di cinque studenti con Master of Science (M.Sc.) in diversi campi delle applicazioni per gioielleria. Ha conseguito un Dottorato di ricerca (Ph.D.) in Meccanica dei materiali presso l'Università di Minho, in Portogallo.

*Le nuove placcature decorative offrono una significativa opportunità per migliorare l'estetica dei componenti dei gioielli. Al fine di poter applicare le nuove placcature agli articoli di gioielleria, la resistenza all'abrasione e all'ossidazione è un requisito fondamentale. Tuttavia lo studio della resistenza all'abrasione e all'ossidazione delle nuove placcature mediante deposizione fisica in fase di vapore (Physical Vapour Deposition - PVD) sembra ancora molto lontano per quanto concerne gli articoli di gioielleria. Questo studio riguarda la resistenza all'abrasione e all'ossidazione dei colori di interferenza delle placcature trasparenti (Me-Ox), come pure quella dei colori intrinseci basati su placcature in Me-NxOx e Me-NxOxCx scure. Tutte le placcature sono state realizzate mediante polverizzazione catodica (sputtering) reattiva. Verrà anche illustrato il confronto fatto tra le nuove placcature e quelle tradizionali prodotte mediante galvanizzazione (oro e rodio). Saranno valutate le variazioni cromatiche di tutte le placcature in base alle normali condizioni che causano l'abrasione e l'ossidazione degli articoli di gioielleria.*

# Valutazione delle nuove placcature decorative ottenute mediante polverizzazione catodica reattiva per applicazioni in gioielleria. Studio comparato sulla resistenza all'abrasione e all'ossidazione.

## 1. Introduzione

Sono state realizzate delle nuove placcature decorative mediante deposizione fisica in fase di vapore (*Physical Vapour Deposition - PVD*) che potrebbero rimpiazzare le placcature tradizionali in oro utilizzate per articoli di gioielleria di grande valore [1], o aggiungere nuovi colori che potrebbero migliorare significativamente l'estetica dei componenti dei prodotti di gioielleria. Le placcature realizzate mediante PVD in stagno giallo [2], nonché altre combinazioni di materiali come TiOx[3], TiOxNy [4], e TiOxNyCz[5] permettono di ottenere diversi colori come il marrone, il grigio, il nero, il rosso, il blu, ecc.. A causa del prezzo elevato del prodotto finito rispetto alle placcature tradizionali realizzate mediante galvanoplastica, è necessario che le placcature realizzate mediante PVD abbiano delle prestazioni eccezionali. Una combinazione di PVD e galvanizzazione potrebbe anche risultare necessaria per assicurare una buona prestazione delle placcature.

Le placcature realizzate mediante PVD devono soddisfare una serie di requisiti come, ad esempio, avere un colore gradevole, un'elevata resistenza all'usura ed una buona resistenza alla corrosione. Tra tutte le tecniche di placcatura sottovuoto la PVD con polverizzazione catodica in campo elettromagnetico (*Magnetron sputtering*) svolge un ruolo estremamente importante. A dire il vero esistono diversi vantaggi che rendono la tecnica dello *sputtering* più adatta come, ad esempio, la possibilità di deporre il materiale intorno agli angoli, in modo da placcare uniformemente le parti tridimensionali degli oggetti, o la possibilità di usare temperature inferiori a 200°C, per poter così aumentare il numero di substrati da poter trattare con la tecnica PVD (plastica, metalli, ecc.). Lo *sputtering* permette di effettuare facilmente la placcatura usando applicazioni di metallo come titanio-alluminio, titanio-zirconio, ecc. ecc.. L'unico limite per questa grande versatilità è dato soltanto dalla disponibilità di oggetti con composizioni chimiche complesse. Perciò questo metodo permette di ottenere una gamma quasi infinita di colori e consistenze.

Per molti anni le placcature realizzate mediante PVD a base di titanio hanno svolto un ruolo fondamentale grazie alla loro bio-compatibilità, all'ampia gamma di colori disponibili ed al prezzo relativamente basso dei prodotti.

Il presente studio riguarda la valutazione della resistenza all'abrasione e all'ossidazione dei colori di interferenza (TiOx), e dei diversi colori intrinseci ottenuti mediante varie combinazioni di titanio e gas (TiOxNy, e TiOxNyCz).

## 2. Materiali e metodi

Sono state testate diverse placcature comuni realizzate mediante galvanizzazione, vale a dire le placcature in oro e rodio.

- Sono stati testati due materiali usati come base: ottone (B) e argento (Ag);
- Sono state utilizzate due placcature intermedie per migliorare l'aderenza della placcatura sul materiale di base, cioè il rame (Cu) ed il nichel (Ni).

La seguente didascalia mostra la sequenza delle placcature come presentata nelle didascalie dei grafici contenuti nel testo.

**Esempio di didascalia per il campione galvanizzato con rodio**

**B2\_B\_Rh**



**Esempio B2 composto da base in ottone (B) con placcatura in rodio (Rh)**


Sono stati testati tre sistemi PVD: TiOx; TiOxNy; e TiOxNyCz.

- Sono stati testati tre materiali per la base: ottone (L), argento (P), e acciaio (S).
- In certi casi sono state applicate due placcature (per migliorare l'aderenza della placcatura sulla base): rame (Cu) e nichel (Ni).

La seguente didascalia mostra la sequenza delle placcature come presentata nelle didascalie dei grafici contenuti nel testo.

## Esempio di didascalia per il campione placcato mediante PVD con ossido di titanio

# B4\_B\_Rh\_TiOx



Esempio B4 composto da bae in ottone (B) con placcatura intermedia in rodio (Rh) e placcatura in TiOx mediante PVD

### Prove di abrasione

I pezzi placcati sono stati inseriti nel recipiente insieme ad un carico composto da chiavi, monete, pezzi di tessuto, ed il recipiente è stato fatto ruotare a 18 r.p.m. per diversi intervalli di tempo (1 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, e 30 min) (Fig.1). Dopo ogni intervallo sono stati quantificati i graffi (in percentuale) ed è stata effettuata una valutazione cromatica per ogni placcatura.

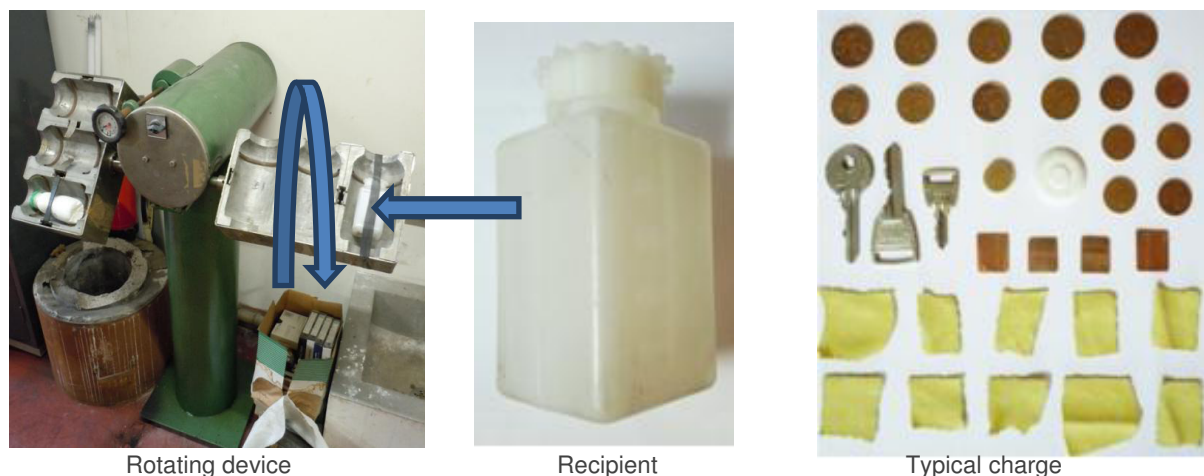


Fig. 1. Dettagli degli strumenti utilizzati per la prova di abrasione.

L'analisi dell'abrasione è stata effettuata in base allo schema seguente, come riportato alla Fig. 2. Dopo ciascun intervallo di prova sono state scattate delle foto dei campioni utilizzando un microscopio ottico. Dopodiché le immagini sono state valutate mediante un software per immagini. Per ogni campione è stata definita la percentuale dei graffi rilevati.

**•Abrasion analysis – scratches quantification**

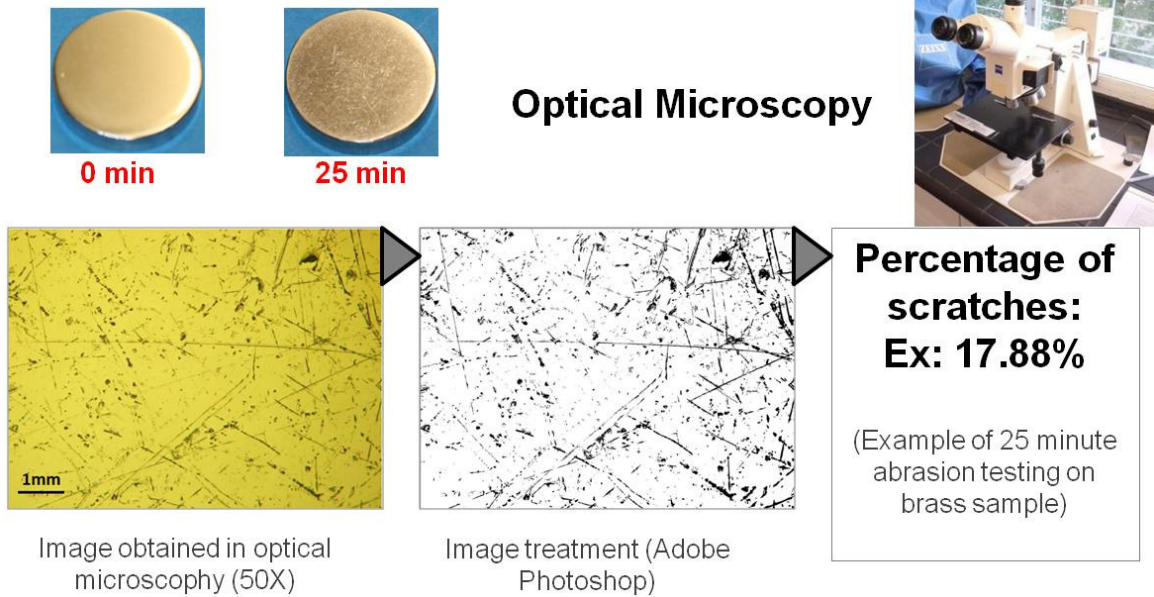


Fig. 2. Dettagli dell'analisi dell'abrasione – quantificazione dei graffi.

La valutazione cromatica è stata effettuata utilizzando un sistema di coordinate CIELab, come illustrato nella Fig. 3. I grafici per la valutazione cromatica derivano dai dati ottenuti dai campioni in funzione del tempo di prova.

**•Abrasion analysis – colour quantification  
- Spectrophotometry**

**- Colour coordinates (L\*a\*b\* - CIELab);  
Shift in colour was obtained with time**

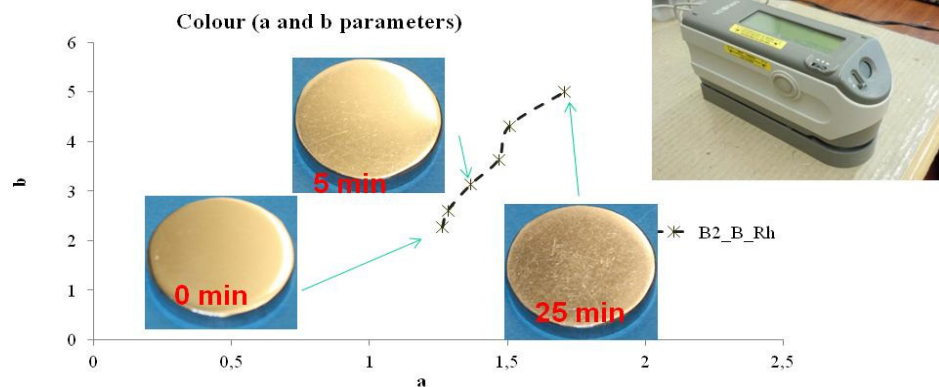


Fig. 3 Dettagli dell'analisi dell'abrasione – Valutazione cromatica.

**Prova di ossidazione**

I pezzi placcati sono stati immerse in sudore artificiale per diversi intervalli di tempo (1 ora, 24 ore, 5 giorni, 9 giorni, 18 giorni). Dopo ciascun intervallo il colore è stato quantificato usando un sistema di coordinate CIELab. I grafici per la valutazione dei colori derivano dai campioni come funzione del tempo di prova, come illustrato nella Fig. 4.

- **Prova di ossidazione e analisi - valutazione**

**I pezzi sono stati immersi in sudore artificiale per intervalli di tempo diversi: 1ora, 24ore; 5 gg, 9 gg, 18 gg.**

**Come per i graffi, dopo ogni intervallo sono state ricavate le coordinate per i colori (L\*a\*b\* - CIELab).**

**- Spettrofotometria**

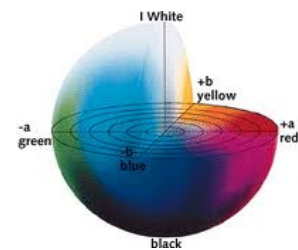


Fig. 4. Particolari delle prove di ossidazione.

**Dettagli della galvanizzazione**

I parametri per la galvanizzazione sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1: Dettagli della galvanizzazione

Materiale	Tensione (V)	Temperatura (°C)	Tempo di deposizione
Au	3,5	60	1 min
Cu	0,6	45	20 s
Ni	1,25	60	1 min
Rh	3	35	40 s

**3. Risultati e discussione**

**Placcature mediante galvanizzazione**

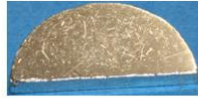
I risultati riguardanti le placcature in rodio e oro effettuate mediante galvanizzazione sono riportati nelle Figure 5 – 8.



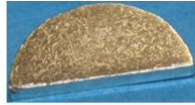
**Legend:**  
**B2\_B\_Rh** – specimen (B2)\_Brass (B)\_  
 (Rhodium) (Rh).



**0 min**



**10 min**



**30 min**

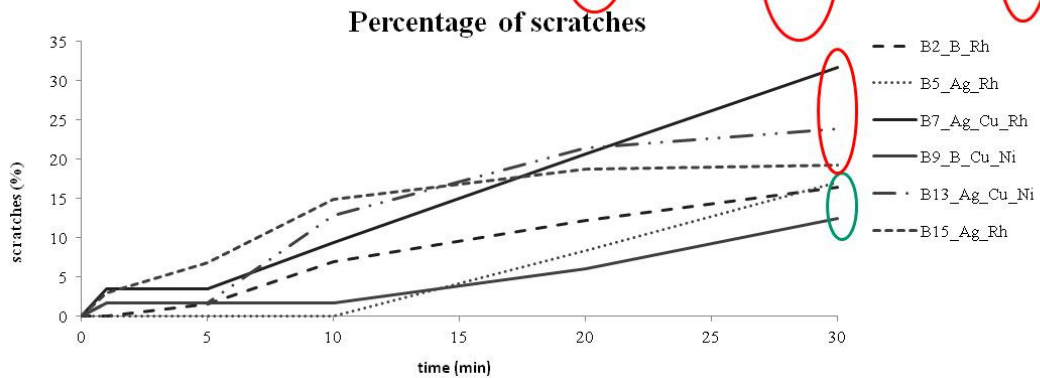
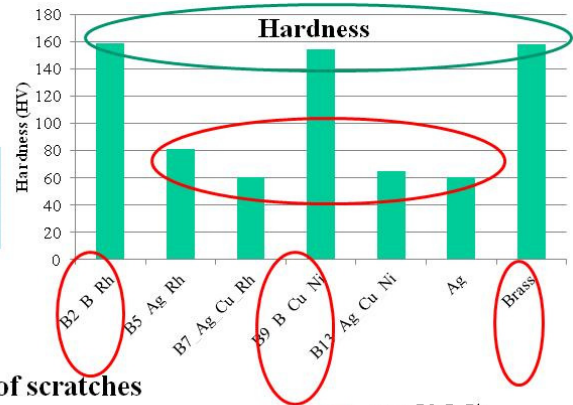


Fig. 5. Quantificazione dei graffi e della durezza delle placcature in Rh realizzate mediante galvanizzazione.

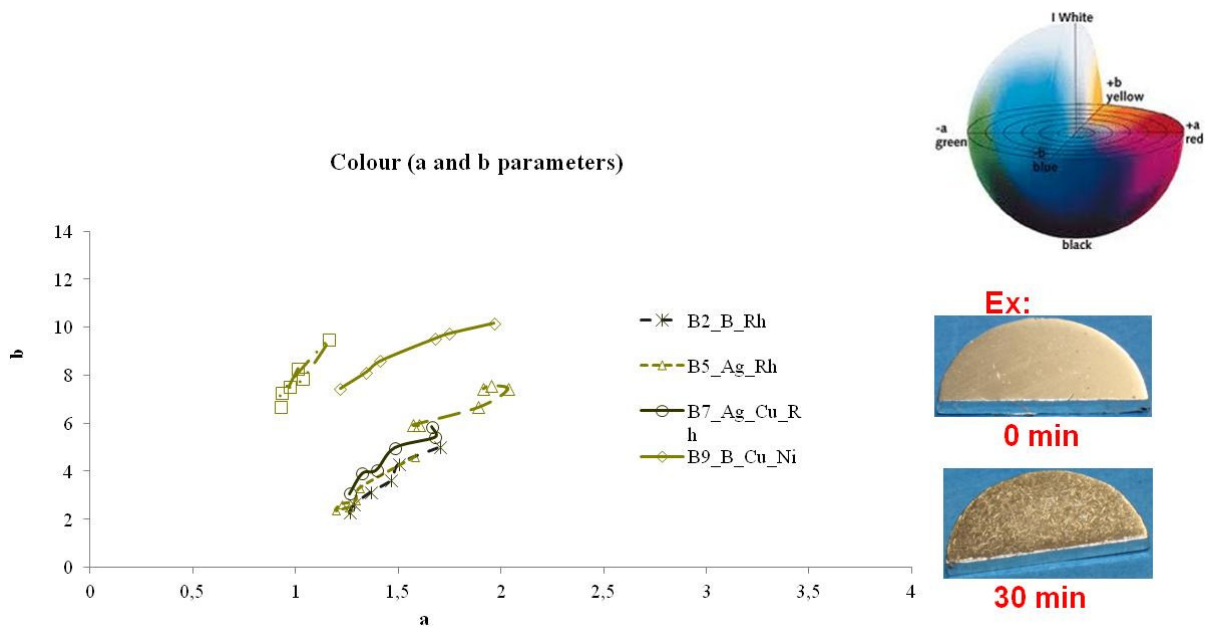


Fig. 6. Quantificazione dei colori dovuti ai graffi per le placcature in Rh realizzate mediante galvanizzazione.

Come illustrato nella Fig. 5, è stata rilevata una significativa quantità di graffi (dal 10% al 25%). Sembra che le prestazioni delle placcature galvanizzate dipendano molto dalla durezza del materiale della base (argento o ottone). Se il materiale è più duro, la placcatura presenta meno graffi. Per quanto riguarda le variazioni cromatiche, come illustrato nella Fig. 6, è chiaro che sono stati osservati dei cambiamenti di colore in gran parte

dei campioni. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o il materiale della base.

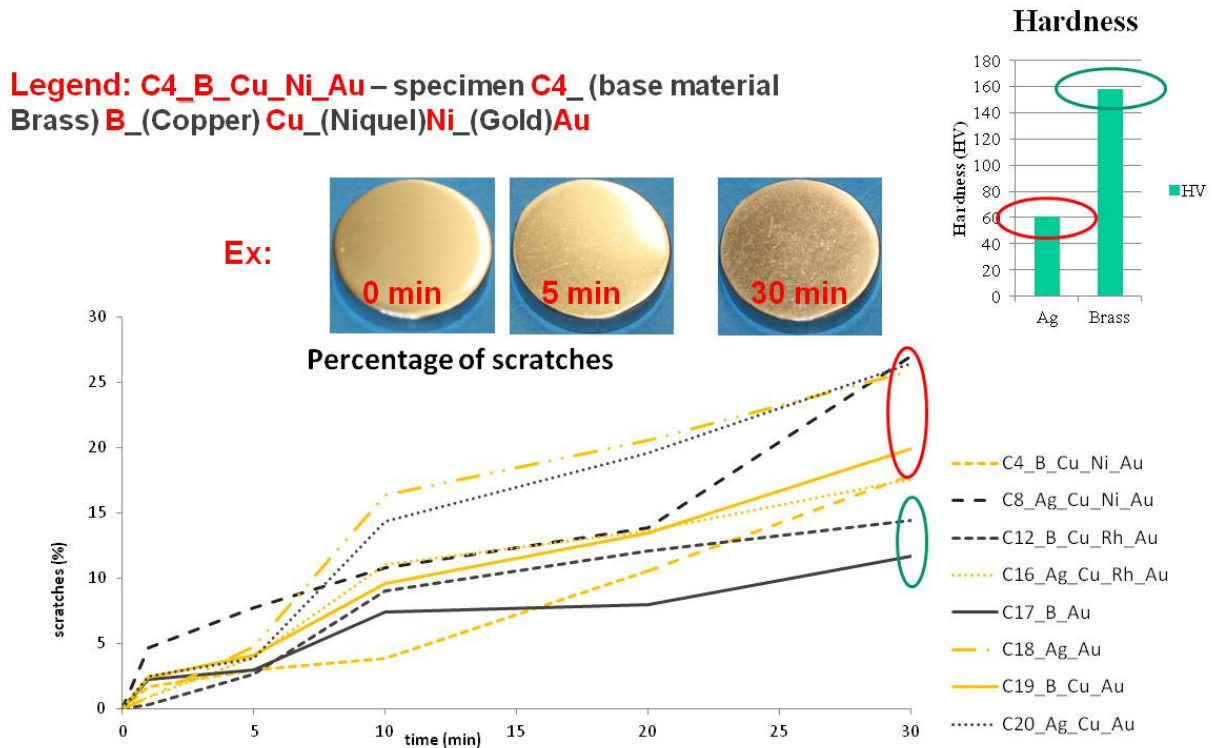


Fig. 7. Quantificazione dei graffi e della durezza per placcature in Au realizzate mediante galvanizzazione.

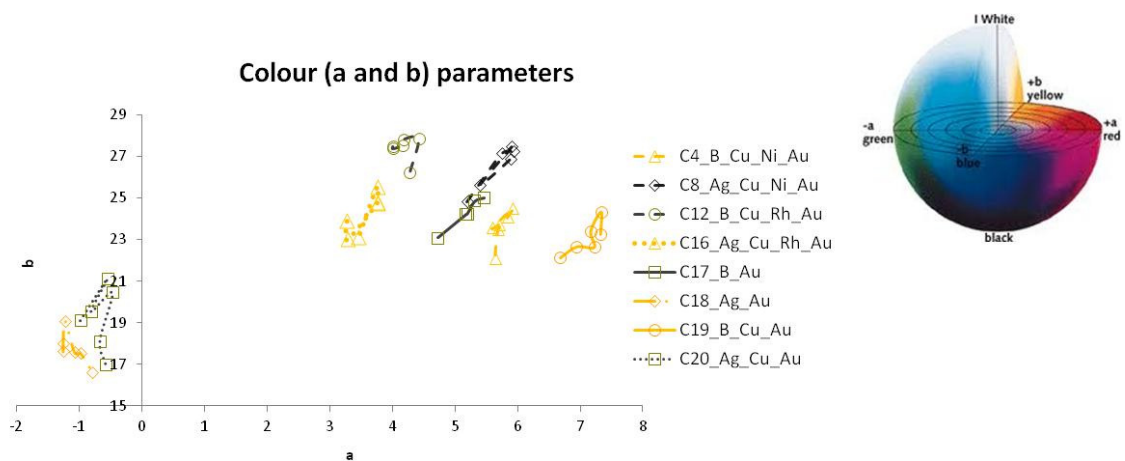


Fig. 8. Quantificazione dei colori che compaiono a causa dei graffi per placcature in Au realizzate mediante galvanizzazione.

Come illustrato nelle Figure 7 e 8, così come succede con il rodio, anche le placcature in oro presentano una significativa quantità di graffi (dal 10% al 25%). Ancora una volta sembra che le prestazioni delle placcature realizzate mediante galvanizzazione dipendano molto dalla durezza del materiale della base (argento o ottone), piuttosto che dalle placcature intermedie. Le placcature applicate su materiali più duri presentano meno graffi. Per quanto riguarda il colore, così come succede con il rodio, gran parte dei campioni con placcatura in oro presenta delle variazioni cromatiche. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o la base.

## Placcature realizzate mediante PVD

### Analisi dei graffi

Sono state testate tre diverse placcature: TiOx, TiOxNy, and TiOxNyCz. I dettagli ed i risultati riguardanti i graffi per le placcature in TiOx sono illustrati nelle Figure 9 - 20.

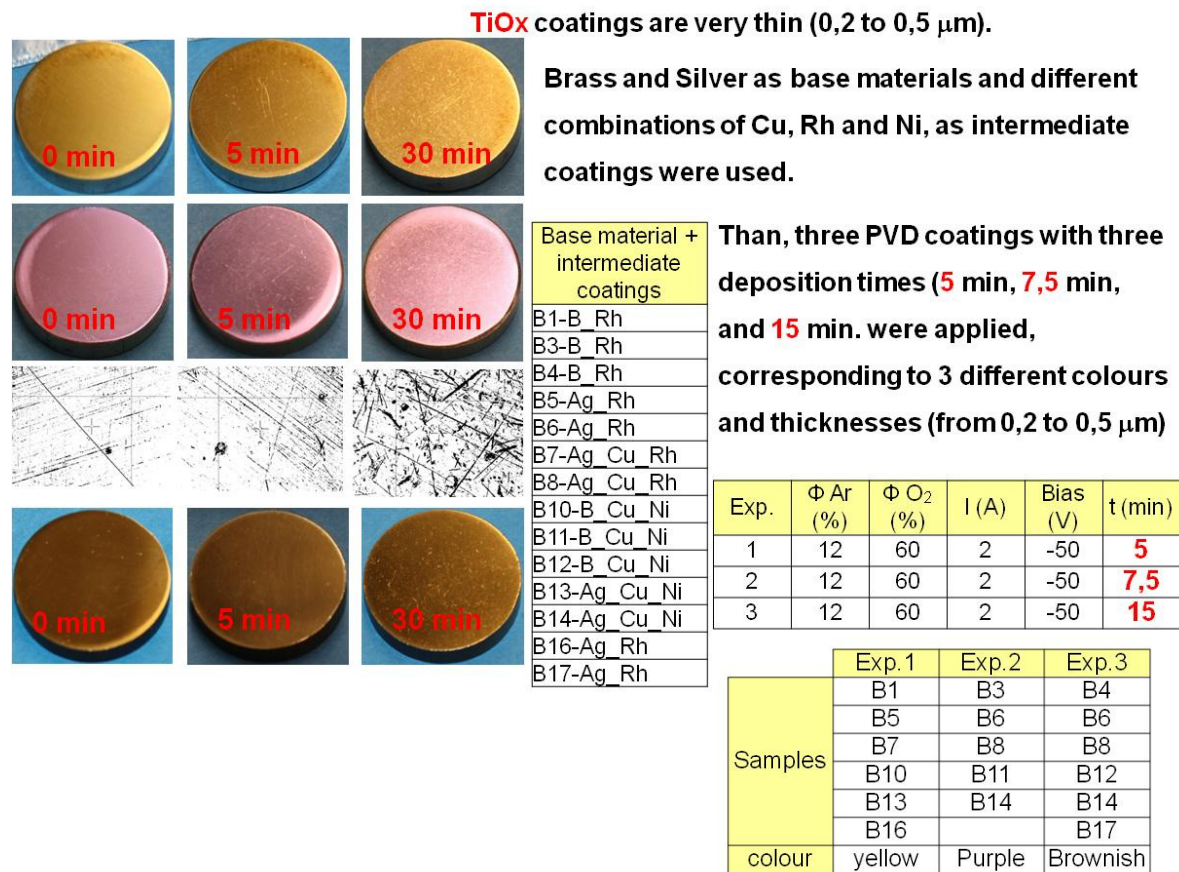


Fig. 8. Dettagli delle prove per le placcature in TiOx.



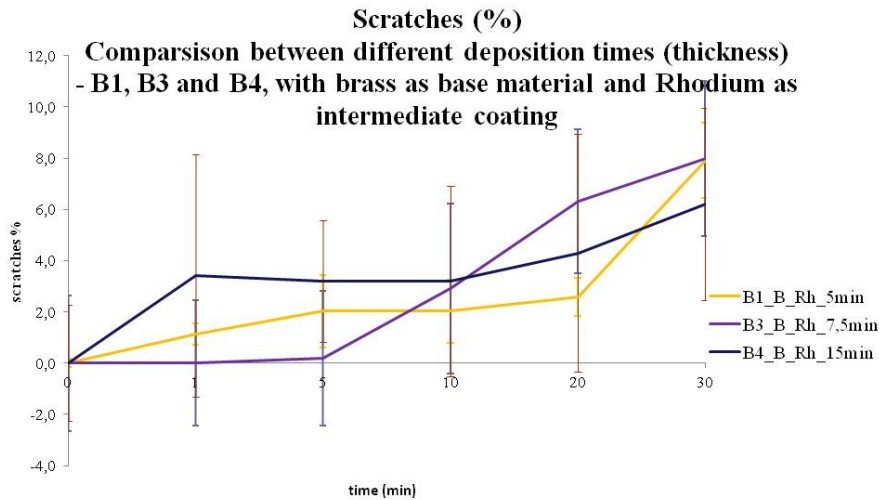


Fig. 9. Quantificazione dei graffi per le placature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 9, i pezzi con base in ottone e con una placatura intermedia in rodio presentano una quantità di graffi che va dal 6 al 10% della superficie totale, e sembra che non esista una differenza sostanziale tra le placature di spessore diverso (giallo – 0,2 mm, viola, 0,35 mm, e marroncino circa 0,5 mm).

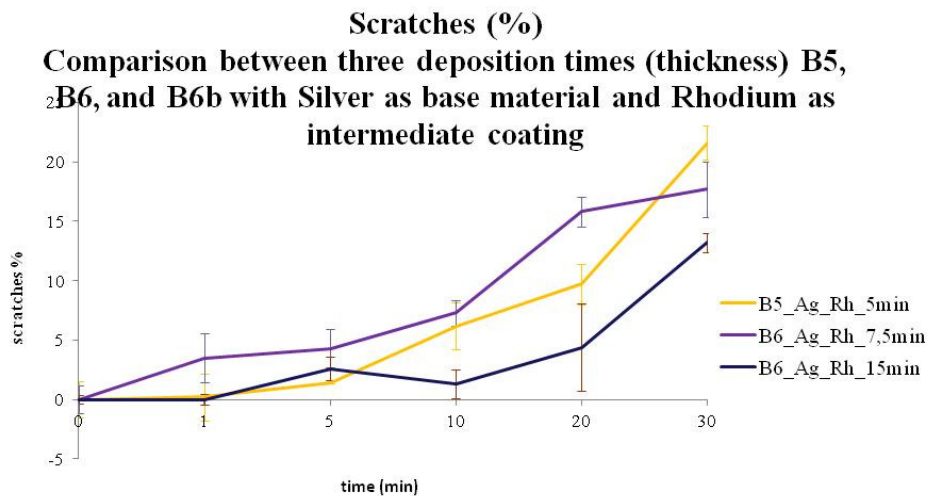


Fig. 10. Quantificazione dei graffi per placature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 10, i pezzi con base in ottone e con una placatura intermedia in rodio presentano una quantità di graffi che va dal 10 al 20% della superficie totale, e sembra che esista una lieve correlazione tra le placature di spessore diverso (giallo – 0,2 mm, viola, 0,35 mm, e marroncino about 0,5 mm) e la percentuale dei graffi rilevati.

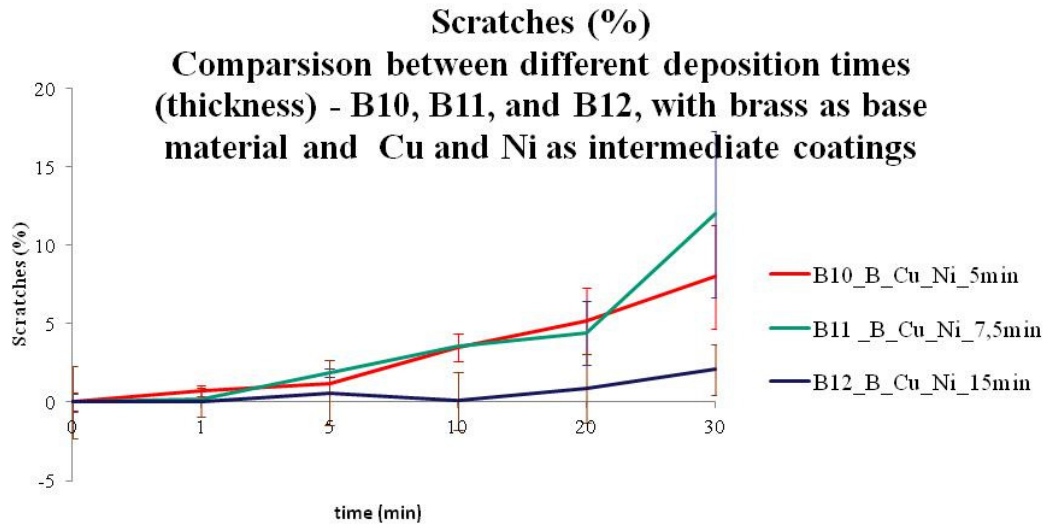


Fig. 11. Quantificazione dei graffi per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 11, i pezzi con base in ottone e placcature intermedie in Cu e Ni presentano una quantità di graffi che va dal 4% al 15% della superficie totale, e sembra che esista una correlazione tra lo spessore delle placcature soltanto per la placcatura più spessa (marroncino - 0,5 mm).

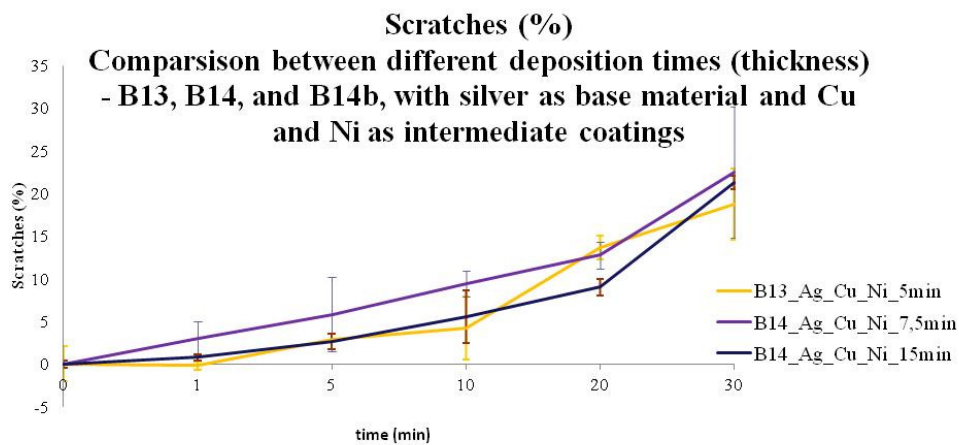


Fig. 12. Quantificazione dei graffi per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 12, i pezzi con base in argento e placcature intermedie in Cu e Ni presentano una quantità di graffi che va dal 15% al 25% della superficie totale, e sembra che non esista alcuna correlazione tra le placcature di spessore diverso (giallo - 0,2 mm, viola, 0,35 mm, e marroncino circa 0,5 mm) e la percentuale dei graffi rilevati.

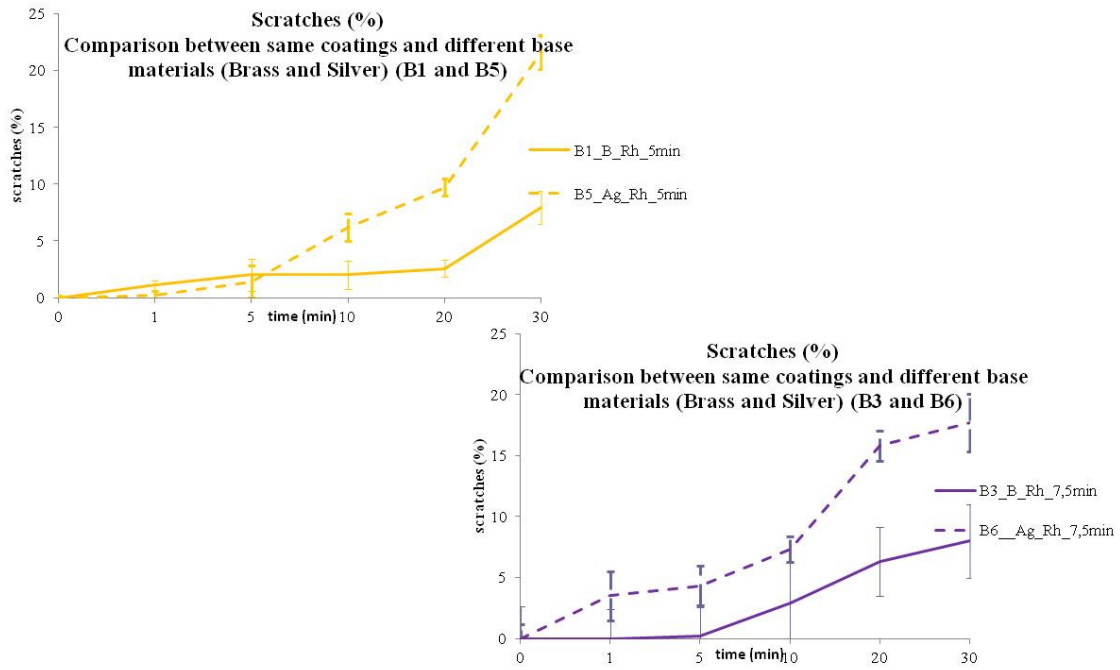


Fig. 13. Quantificazione dei graffi per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 13, per le stesse placcature effettuate su basi diverse (ottone o argento) la durezza del materiale della base sembra essere determinante per la resistenza all'abrasione.

Come per la conclusione precedente, anche per le placcature in TiOx sembra che:

- la resistenza all'abrasione è più o meno allo stesso livello di quella delle placcature realizzate mediante galvanizzazione (dal 10 al 25%);
- la durezza del materiale della base influisca molto sulla resistenza delle placcature anche in questo caso. Nei pezzi con base in ottone la quantità dei graffi rilevati va dal 4% al 15% mentre nei pezzi con base in argento va dal 15% al 25%;
- le placcature intermedie influiscano in minima parte sulla resistenza all'abrasione.

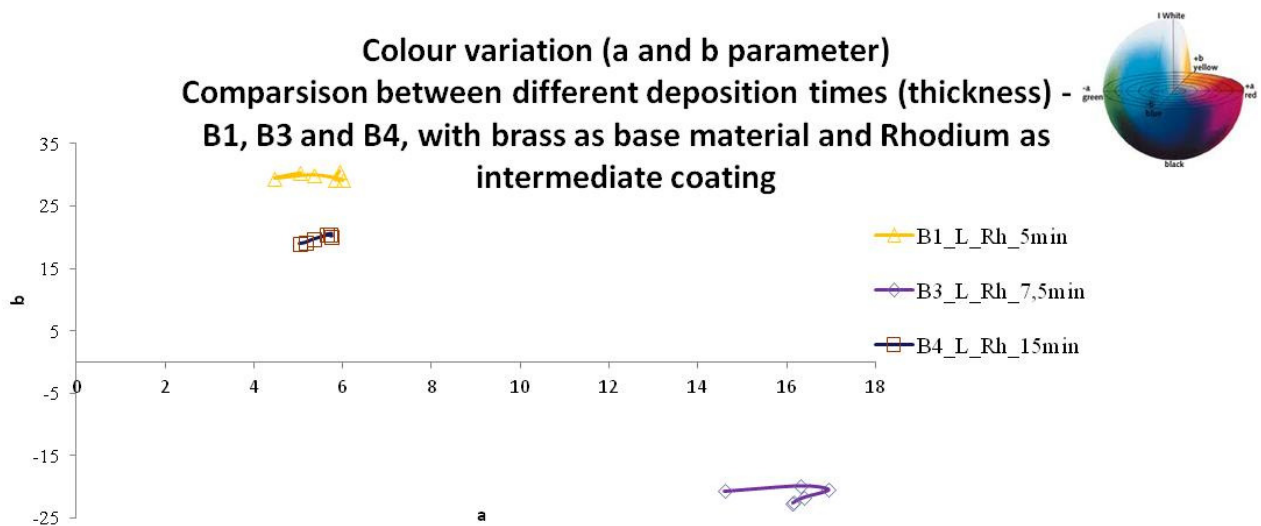


Fig. 14. Valutazione cromatica per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 14, gran parte dei campioni sottoposti a placcatura in rodio o oro presentano una significativa variazione cromatica. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o il materiale della base.

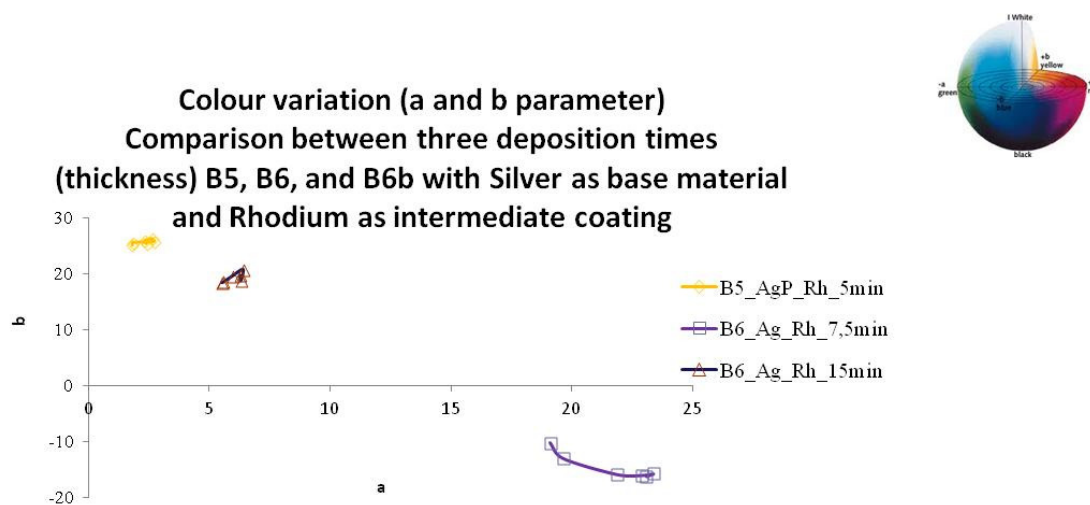


Fig. 15. Valutazione cromatica per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 15, gran parte dei campioni sottoposti a placcatura in rodio o oro presentano una significativa variazione cromatica. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o il materiale della base.

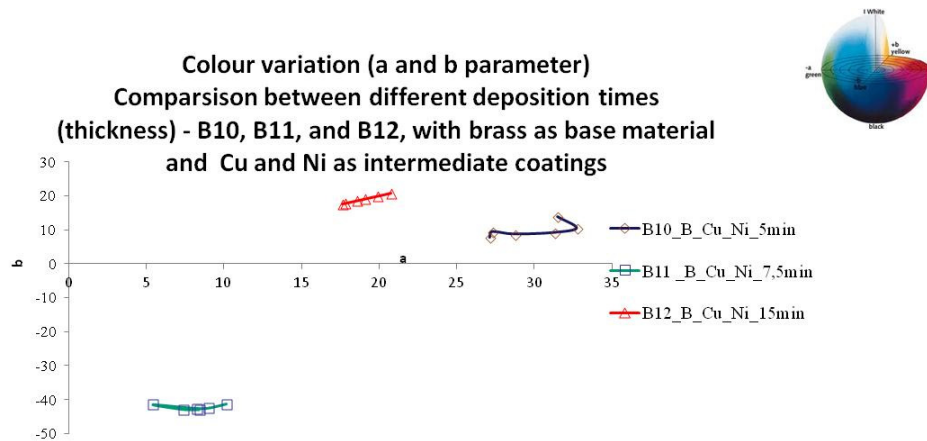


Fig. 16. Valutazione cromatica per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 16, gran parte dei campioni sottoposti a placcatura in rodio o oro presentano una significativa variazione cromatica. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o il materiale della base.

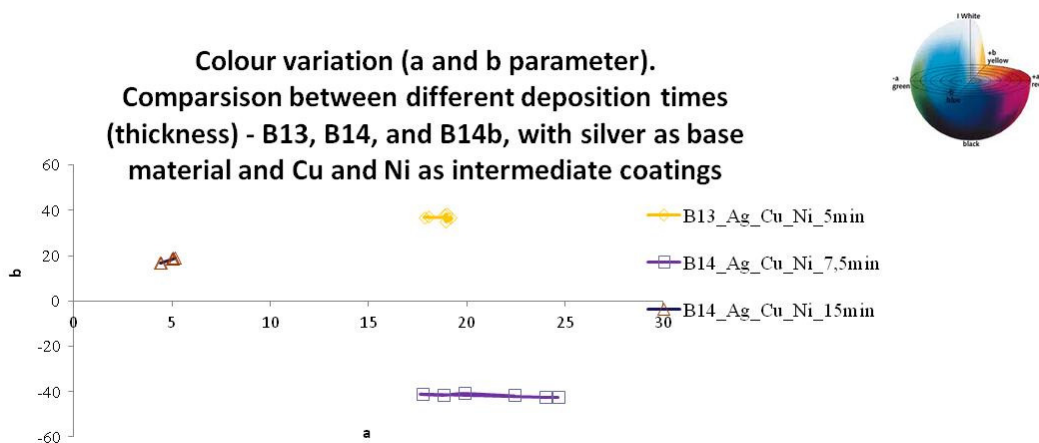


Fig. 17. Valutazione cromatica per placcature in TiOx.

Come illustrato nella Fig. 17, gran parte dei campioni sottoposti a placcatura in rodio o oro presentano una significativa variazione cromatica. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o il materiale della base.



Come per la conclusione precedente, per quanto concerne le placcature in TiOx sembra che l'abrasione provochi delle variazioni cromatiche in gran parte dei campioni. Questo significa che in certi casi, oltre ad una deformazione plastica, i graffi provocano anche la rimozione della placcatura mettendo in evidenza la placcatura intermedia o il materiale della base.

**TiOxNy** and **TiOxNyCz** coatings are thin films (about 1 µm) but much thicker than **TiOx** (0,2 to 0,5 µm).

**Brass, Silver, and also steel (S)**, as base materials with and without different combinations of Cu, Rh and Ni, as intermediate coatings were tested.

Then, a PVD coating with one deposition time (60 min) was applied corresponding to a coating thickness of about 1 µm)

samples	Sample	Colour	Base material + intermediate coatings	
	C3	brownish		C3_B_Cu_Ni
	C7	brownish		C7_Ag_Cu_Ni
	C11	brownish		C11_B_Cu_Rh
	C15	brownish		C15_Ag_Cu_Rh
	C17	Blue		C17_S_TiOx
	C18	Black		C18_S_TiOxNxCx
	C19	Dark red		C19_S_TiOxNx

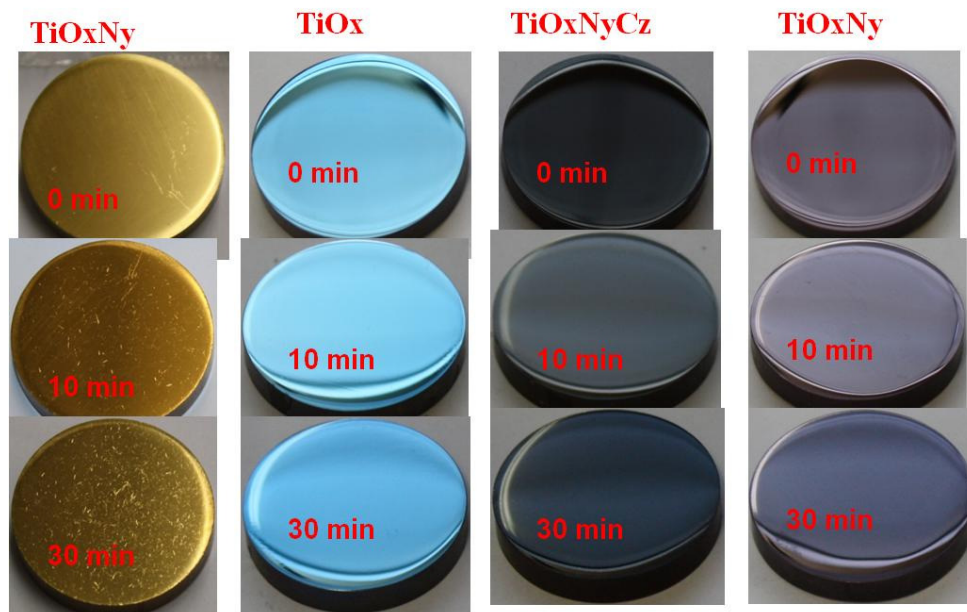


Fig. 18. Dettagli delle prove per placcature in TiOx, TiOxNy e TiOxNyCz.

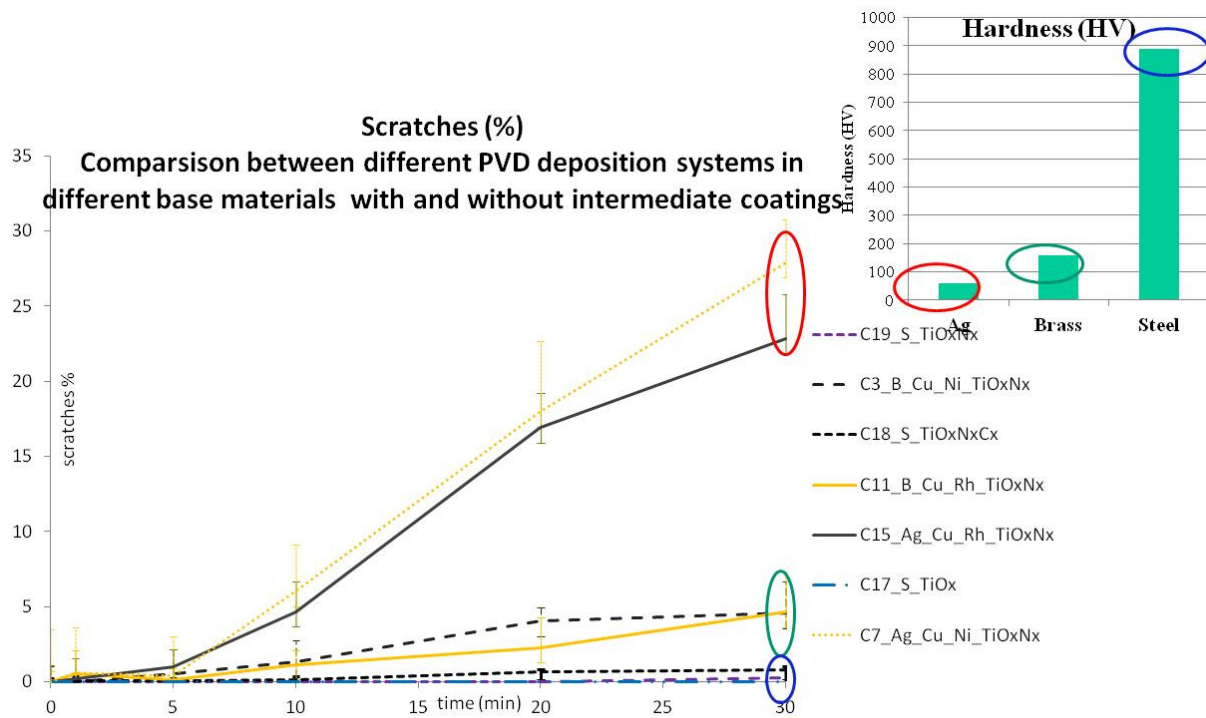


Fig. 19. Quantificazione dei graffi e della durezza per placcature in TiOx, TiOxNy e TiOxNyCz.

Come illustrato nella Fig. 19, nei pezzi con base in acciaio i graffi sono quasi inesistenti (0,2%), mentre i campioni con base in ottone e argento presentano una significativa quantità di graffi (fino al 20%). Le placcature intermedie influiscono meno sul livello dei graffi. Questo significa che la placcatura non si rompe quando il materiale della base è duro.

Le principali conclusioni che si possono trarre a questo punto sono le seguenti:

- la resistenza all'abrasione delle placcature realizzate mediante PVD dipende essenzialmente dalla durezza del materiale della base; esiste perciò una correlazione tra la durezza della base e la percentuale dei graffi rilevati;
- quando viene utilizzato il TiOx si può rilevare circa il 20% di graffi su una base in argento mentre la percentuale scende allo 0,2% se la base è in acciaio;
- è possibile ottenere placcature realizzate mediante PVD quasi senza graffi.

**Colour variation (a and b parameter).  
Comparison between different PVD deposition systems in  
different base materials with and without intermediate coatings**

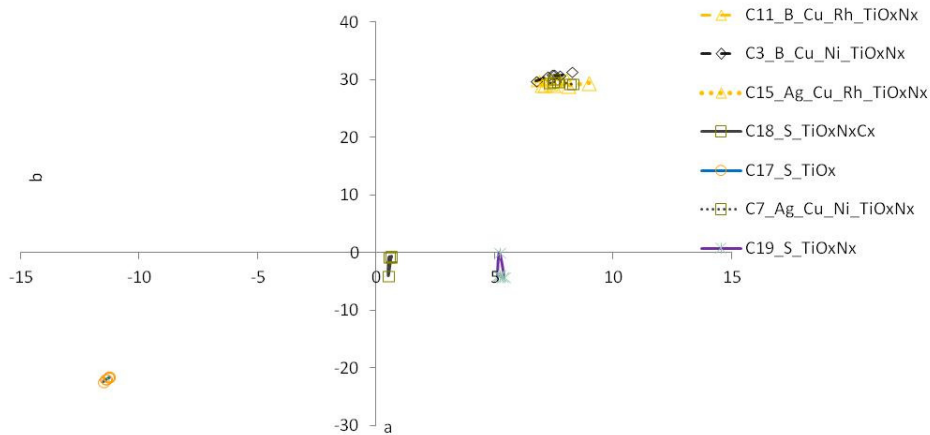
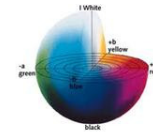


Fig. 20. Valutazione cromatica per placature in  $TiOxNy$  e  $TiOxNyCz$ .

Come illustrato nella Fig. 20, la variazione cromatica osservata è stata quasi inesistente.

La conclusione principale riguardo alle variazioni cromatiche causate dall'abrasione è la seguente:

- Esiste una correlazione inversa tra la durezza del materiale della base e le variazioni cromatiche, e le placature realizzate mediante PVD applicate su basi più dure non subiscono variazioni cromatiche. Questo significa che i suddetti materiali sono molto resistenti all'abrasione se il materiale della base è duro.

**Ossidazione**

Le prove di ossidazione sono state effettuate su alcuni campioni di laccature realizzate mediante PVD ed i relativi risultati sono illustrati nelle Figure 21 e 22.

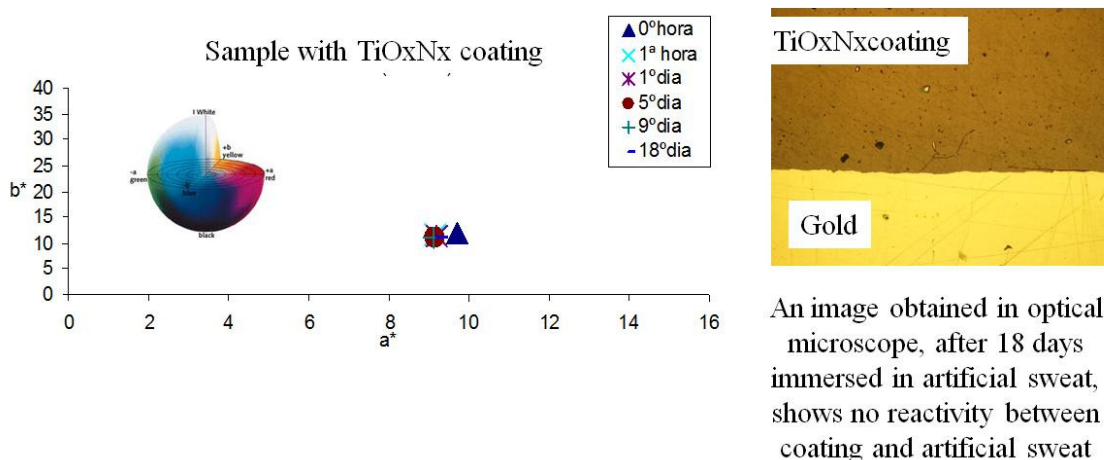


Fig. 21. Valutazione cromatica per laccature in  $TiOxNy$ .

Come illustrato nella Fig. 21, dopo 18 giorni di immersione del pezzo in sudore artificiale non sono state rilevate variazioni cromatiche.

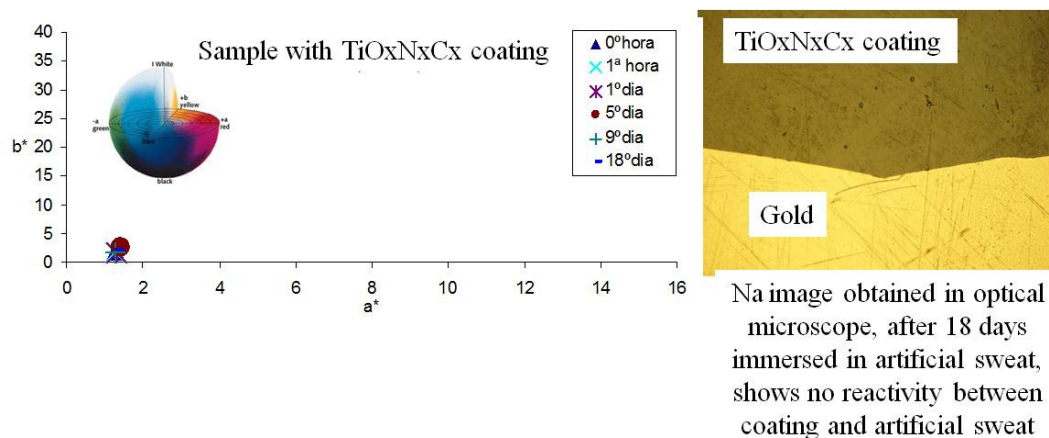


Fig. 22. Valutazione cromatica per laccature in  $TiOxNyCz$ .

Come illustrato nella Fig. 22, dopo 18 giorni di immersione del pezzo in sudore artificiale non sono state rilevate variazioni cromatiche.

In base ai dati riportati alle Figure 21 e 22 è chiaro che le placcature realizzate mediante PVD sono molto resistenti al sudore artificiale indipendentemente dal materiale della base.

## Conclusioni

Le conclusioni principali che si possono trarre dal presente studio sono le seguenti:

- la resistenza all'abrasione delle placcature realizzate mediante PVD è più o meno allo stesso livello di quella delle placcature realizzate mediante galvanizzazione (dal 10 al 25%) applicate su basi in materiali morbidi. Le placcature sulle basi in ottone presentano una percentuale di graffi che va dal 4 al 15%, mentre per le basi in ottone tale percentuale va dal 15 al 25%;
- la resistenza all'abrasione delle placcature realizzate mediante PVD dipende essenzialmente dalla durezza del materiale della base; perciò esiste una correlazione tra la durezza della base e la percentuale di graffi rilevati sulla placcatura;
- le placcature intermedie non sembrano avere una grande influenza in termini di resistenza all'abrasione;
- le placcature realizzate mediante PVD su basi in materiali duri presentano una quasi totale assenza di graffi (0,2% per basi in acciaio);
- le placcature realizzate mediante PVD sono molto resistenti al sudore artificiale, indipendentemente dal tipo di materiale della base.

## Bibliografia

- [1] – R. Constantin, B. Miremad, *Performance of hard coatings, made by balanced and unbalanced magnetron sputtering, for decorative applications*, Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 728–733
- [2] – F Vaz, P Machado, L Rebouta, P Cerqueira, Ph Goudeau, J.P Rivière, E Alves, K Pischow, J de Rijk, *Mechanical characterization of reactively magnetron-sputtered TiN films*, Surface and Coatings Technology, Volumes 174-175, September-October 2003, Pages 375-382
- [3] - Su-Il Pyun, Young-Gi Yoon, E. Lugscheider, R. Mathesius, *Relationship between interfacial reaction and adhesion at PVD TiO<sub>2</sub> film-metal (Ti or Al) interfaces*, Surface and Coatings Technology, Volume 61, Issues 1-3, 3 December 1993, Pages 233-237
- [4] - N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, *Reactive sputtering of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> coatings by the reactive gas pulsing process. Part I: Pattern and period of pulses* Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 18, 25 June 2007, Pages 7720-7726
- [5] - A.C. Fernandes, F. Vaz, L. Cunha, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Rivière, D. Munteanu, B. Borcea, R. Cozma, *The influence of structure changes in the properties of TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> decorative thin films*, Thin Solid Films, Volume 515, Issue 13, 7 May 2007, Pages 5424-5429