Studi sulla formabilità di lamiere in acciaio inossidabile rivestite di CrN

M. El Mehtedi, D. Ciccarelli, S. El Mohtadi, F. Gabrielli, S. Spigarelli

L'applicazione di rivestimenti ultrasottili sta diventando un'opportunità sempre più attraente per conferire alle lamiere in acciaio proprietà nuove e interessanti sia dal punto di vista tecnologico che da quello delle potenziali applicazioni. Le tecniche di formabilità delle lamiere in acciaio sono ormai ben note e consolidate, il problema sorge quando la lamiera è rivestita da un film di natura ceramica non in grado di supportare l'elevato livello di deformazione imposto alla lamiera. La disponibilità di lamiere rivestite prodotte su scala industriale in un impianto pilota è alla base di questo studio. Lamiere in acciaio inossidabile austenitico rivestite con ricoprimenti ultrasottili con 150 nm di Cr-N sono state deformate, mediante prove di piegatura inversa a tre punti, con diverse profondità allo scopo di monitorare l'insorgenza di danneggiamento nel rivestimento. Il rivestimento è stato realizzato con la deposizione fisica da fase vapore (PVD) variando il flusso di N_2. Inoltre, alcune lamiere sono state pretrattate superficialmente con argon plasma etching prima del processo di deposizione. I campioni rivestiti alle diverse condizioni sono stati caratterizzati, allo stato di fornitura, mediante diffrattometria a raggi X e microscopia ottica ed elettronica in scansione (SEM); le stesse analisi sono state effettuate dopo la fase di piegatura per valutare l'evoluzione del danneggiamento del rivestimento in funzione dei parametri di deposizione e delle profondità finali di piegatura.

Parole chiave: acciaio inox, deformazioni plastiche, rivestimenti, microscopia elettronica, prove meccaniche, produzione, proprietà

INTRODUZIONE

Un aspetto di fondamentale importanza nella produzione e successiva commercializzazione di lamiere ricoperte con rivestimenti ultrasottili nano strutturati, è legato alla formabilità di questi materiali. Le proprietà di formabilità dei vari substrati metallici utilizzati, acciaio al carbonio o inossidabili nei casi più frequenti, infatti, sono generalmente ben note e non pongono particolari preoccupazioni per quanto riguarda le successive operazioni di piegatura o stampaggio. La situazione si complica però ove si vada a considerare che le proprietà del rivestimento, siano esse puramente estetiche o, nei casi più interessanti, multifunzionali (il caso di rivestimenti ultraduri e resistenti alla corrosione è piuttosto tipico), non debbano degradarsi a seguito delle operazioni di formatura delle lamiere. Può infatti verificarsi che per effetto di eccessive deformazioni, che di per sé non costituiscono un problema per il substrato, il ricoprimento possa subire criccature o, nei casi estremi, un vero e proprio distacco dal substrato. Questo problema, legato alla diversità delle proprietà meccaniche del substrato e del ricoprimento, è stato in qualche modo già investigato, sia tramite prove di piegatura sia con l'ottenimento dei diagrammi limite di formabilità, anche se in un numero relativamente limitato di studi. Per fare qualche esempio, diversi ricercatori hanno preso in considerazione la formabilità di lamiere con rivestimenti spessi di superlega spruzzati tramite tecnologia HVOF (High Velocity Oxy Fuel) su substrati di acciaio o titanio [1,2]. Un altro studio ha considerato le proprietà di formabilità di un rivestimento spesso di NiO o Cr_2O_3 su Ni [3], o, ancora, di ossidi su bronzo [4]. Oggigiorno, i rivestimenti a base di nitruri metallici stanno riscuotendo grande successo, e sono fondamentalmente a base di titanio e cromo applicati con la tecnica PVD, capaci di accentuare la resistenza all'abrasione e alla corrosione [5]. La stabilità termica dei film a base di CrN è superiore rispetto a quella del TiN; inoltre, il CrN resiste meglio del TiN agli agenti corrosivi poiché il cromo a sua volta forma degli ossidi che accentuano la resistenza a corrosione del film; infine il rivestimento in nitruro di cromo fornisce al substrato un'elevata durezza superficiale, ha una buona adesione e aumenta la conduttività elettrica [6-17]. Se gli studi sulla formabilità delle lamiere rivestite sono relativamente poco numerosi, ancora di meno sono i dati disponibili nel caso di rivestimenti nanostrutturati ultrasottili, il cui spessore è al massimo dell'ordine del centinaio di nanometri. Viste però le notevoli proprietà che tali ricoprimenti possono garantire al prodotto finito, risulta essenziale prendere in considerazione anche quest'aspetto del ciclo produttivo delle lamiere rivestite [18].
Questo studio si propone di caratterizzare delle lamiere in acciaio inossidabile rivestite con ricoprimenti ultrasottili 150 nm di Cr-N tramite prova di flessione a tre punti. Allo scopo di esaminare la risposta meccanica del rivestimento a seguito della deformazione plastica del substrato, oltre a mettere in evidenza la correlazione tra i parametri del processo di rivestimento, il processo di deformazione plastica e il danneggiamento e la formazione di cricche del rivestimento.

M. El Mehtedi*, D. Ciccarelli, S. El Mohtadi, F. Gabrielli, S. Spigarelli
Dipartimento di Meccanica, Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 60131-Ancona, Italy

**elmehtedi@univpm.it*

PROCEDURE SPERIMENTALI

Alcune lamiere in acciaio inossidabile di spessore 0,8 mm sono state rivestite di uno strato di Cr-N dall'Arcelor-Mittal mediante magnetron sputtering in corrente diretta su una linea continua di produzione. Lo spessore nominale del rivestimento è stato sti-

TAB. 1
Condizioni di deposizione e misure degli spessori dei campioni nello stato di fornitura (tal-quale).

Provino	Pre-trattamento	N_2 Portata (sccm)	Spessore teorico (nm)	Spessore misurato (nm)
N5	No	5	150	160 ± 30
N100	No	100	150	200 ± 30
Y5	Yes	5	150	110 ± 20
Y100	Yes	100	150	170 ± 30

Deposition conditions and thickness measurements of as-received materials.

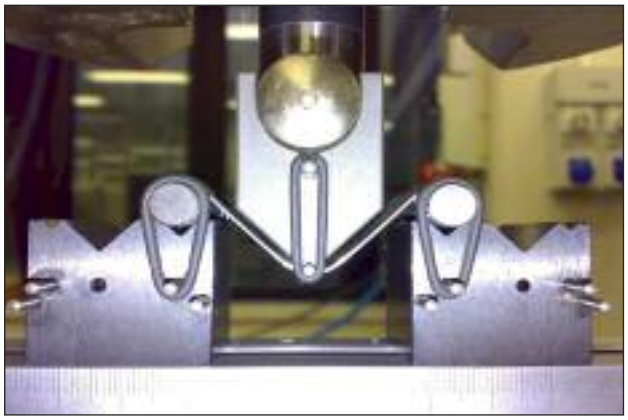

FIG. 1 ***Il sistema di utensili e il campione nel corso di una prova di piegatura.***
The three-point testing unit.

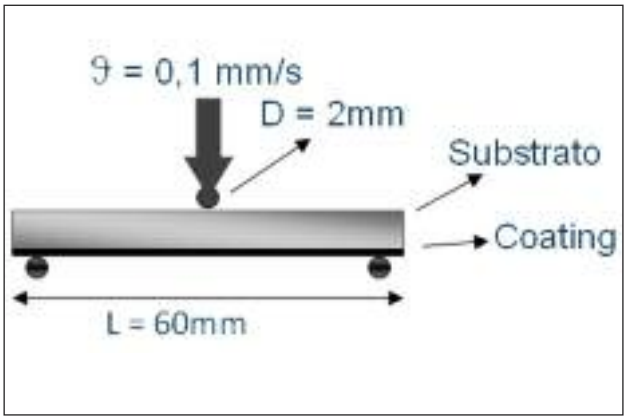

FIG. 2 ***Rappresentazione schematica della prova di piegatura a tre punti.***
Schematic view of bending test set-up.

mato teoricamente mediante la velocità di deposizione ed è stato valutato in circa 150 nm. Le lamiere sono state rivestite utilizzando due valori della portata di flusso dell'azoto, 5 e 100 sccm (centimetro cubo standard al minuto). Alcuni campioni sono stati pretrattati superficialmente con argon plasma etching prima del processo di deposizione del Cr-N. I parametri utilizzati nel processo di deposizione e i relativi spessori dei rivestimenti sono riportati in tabella 1.
La morfologia della superficie dei campioni rivestiti è stata analizzata mediante microscopia ottica (Reikert-Jung® MeF3). Mentre lo spessore del rivestimento è stato misurato grazie al microscopio a forza atomica (AFM) nella modalità contact.
Una maggior accuratezza d'indagine sulla superficie e la composizione del rivestimento dei campioni rivestiti è stata ottenuta grazie all'utilizzo di un microscopio in scansione SEM (XL20 - Philips®) con sonda EDS e un FESEM (ZEISS® SUPRA 40).
La composizione delle fasi è stata analizzata mediante diffrattometria a raggi X, a 40kV e 30 mA utilizzando un tubo di rame con lunghezza d'onda $\lambda_{Cu}K\alpha$ = 0.154 nm. I campioni sono stati in seguito deformati con la tecnica di piegatura a tre punti allo scopo di studiare la risposta del rivestimento alla deformazione al variare delle condizioni iniziali di deposizione. L'attrezzatura per la deformazione a tre punti, mostrata in Figura 1, è stata montata su una macchina universale di trazione (MTS 810). Le lamiere deformate avevano una larghezza di 20 mm e lunghezza di 60 mm, tagliate lungo la direzione di laminazione della lamiera rivestita, quindi con il rullo del punzone in direzione perpendicolare a tale direzione.
Le prove di piegatura a tre punti sono state eseguite sulle lamiere rivestite allo scopo di studiare le proprietà a trazione del rivestimento secondo lo schema riportato in Figura 2. Il diametro del rullo del punzone è 2 mm; la velocità di avanzamento del punzone è 0,1 mm/s. Ad ogni condizione di rivestimento sono state effettuate 4 prove di piegatura con diversi valori di avanzamento del punzone 5, 10, 15 e 20 mm che corrispondono agli angoli di piegatura di 25°, 50°, 75° e 90° rispettivamente.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Da una prima analisi macroscopica visiva, si evince che l'aspetto cromatico del rivestimento Cr-N varia da un tono policromatico ad un tono grigio scuro all'aumentare della portata di N_2. Inoltre, i campioni rivestiti avevano un aspetto di finitura quasi speculare. La Figura 3 mostra due micrografie ottenute con il microscopio ottico (a) e elettronico in scansione (b) che documentano un film denso e uniforme di Cr-N con bassa densità di difetti di deposizione. L'analisi chimica effettuata con l'EDS sul substrato ha dato una percentuale in peso del 20% di Cr e 8% di Ni, che corrisponde all'acciaio inossidabile AISI 304. Un'indagine più dettagliata sulla superficie è stata eseguita al FESEM, con maggiori ingrandimenti, sui campioni rivestiti con maggior portata di Azoto indicati come N100 e Y100 e riportati in Figura 4; la superficie è composta da cristalliti a forma quasi piramidale con morfologia simile tra i due campioni. Una morfologia superficiale simile è stata osservata anche da altri autori e riportata in letteratura [20, 21, 22].
La Figura 5 mostra le curve di diffrazione effettuate sui campioni nella condizione tal-quale; si può notare la presenza di 3 picchi accentuati ad angoli (2θ) 43,6°, 50,8° e 74,6°, picchi che corrispondono alla fase austenitica dell'acciaio del substrato. Un altro picco meno pronunciato presente a 44,4° lo possiamo attribuire al piano (110) del cromo. Infatti, questo picco potrebbe derivare da uno strato di cromo che viene applicato prima del film Cr-N allo scopo di migliorare l'adesione di quest'ultimo come è documentato anche nel riferimento [23].
Altri due picchi a 37,5° e 80,1° sono presenti nei campioni rivestiti a 100 sccm-N_2 di portata, questi picchi sono attribuibili ai piani (111) e (222) del nitruro di cromo CrN. Questi picchi non sono presenti nei campioni rivestiti con bassa portata di flusso

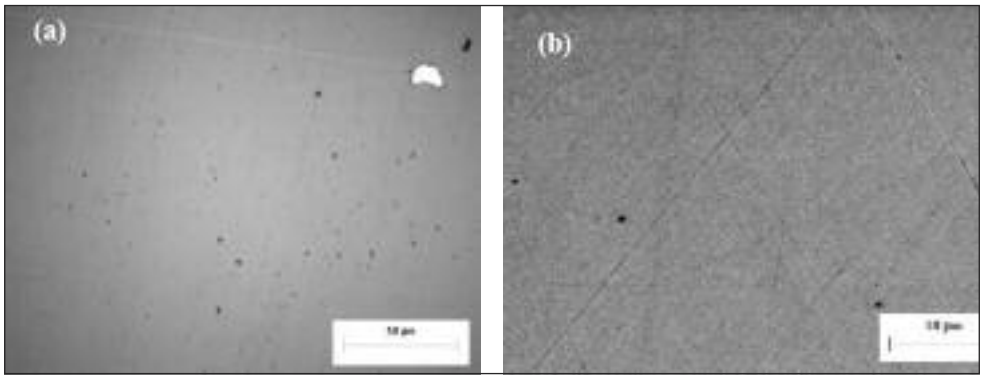

FIG. 3
Micrografia al microscopio ottico (a) e immagine della morfologia al SEM del campione tal-quale N100 (b).
OM (a) and SEM morphology (b) images of as-received N100 sample.

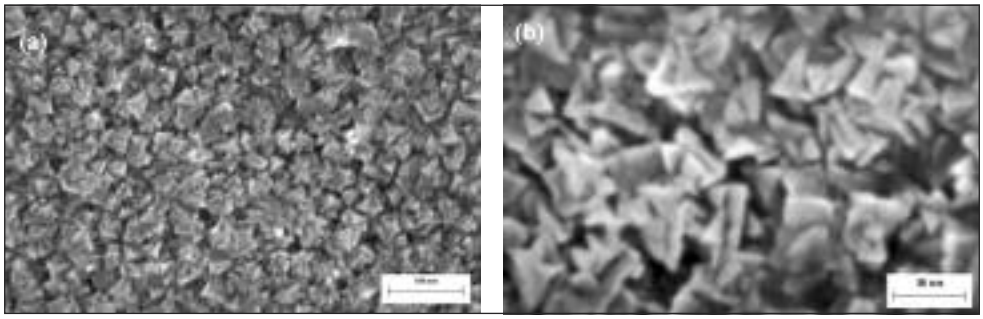

FIG. 4
Immagine morfologica ad alto ingrandimento dei campioni (a) Y100 e (b) N100.
High magnification images of the surface morphology of (a) Y100 and (b) N100 samples.

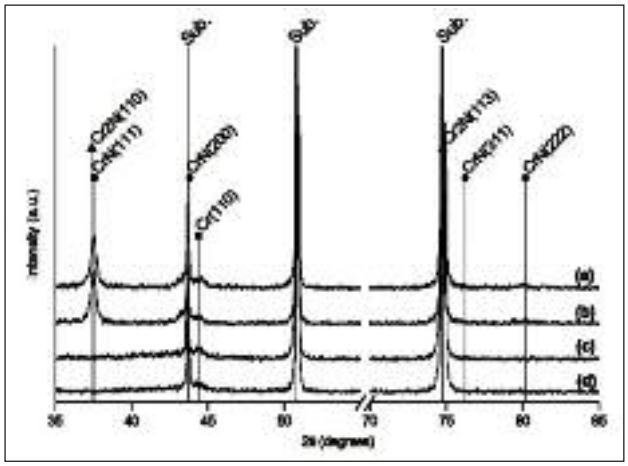

FIG. 5 ***XRD spectra dei campioni tal-quale (a) N100, (b) Y100, (c) N5 e (d) Y5.***
XRD spectra of as-received (a) N100, (b) Y100, (c) N5 and (d) Y5 samples.

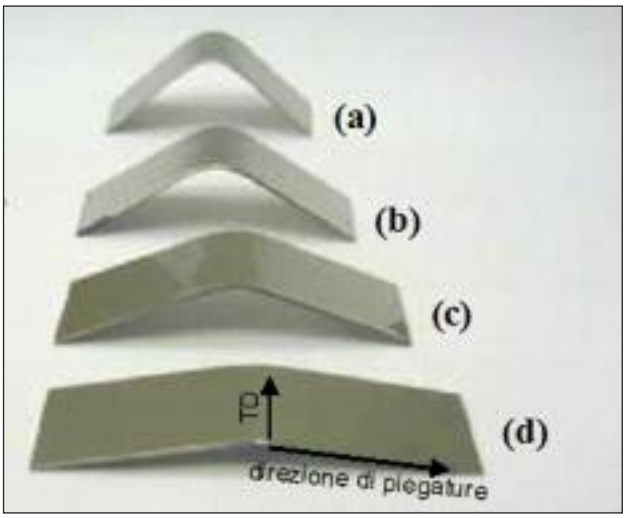

FIG. 6 ***Aspetto dei campioni dopo la piegatura con angolo finale di: (a) 90°, (b) 75°, (c) 50° e (d) 25°.***
Samples after bending test with a deformation angle of: (a) 90°, (b) 75°, (c) 50° and (d) 25°.

di azoto, a dimostrazione che la fase ricca di cromo che si forma in questa condizione ha una struttura amorfa. Questo risultato è in accordo con quanto ottenuto da M. Pakala et.al. [24], i quali hanno osservato che il film Cr-N mostra una struttura cristallina solo al disopra di una certa percentuale di azoto nel gas spatterato; al di sotto di tale valore di soglia, il film Cr-N mostra una struttura amorfa come nei campioni N5 e Y5.
La superficie dei campioni deformati è stata analizzata al microscopio ottico per rilevare eventuale danneggiamento del film Cr-N come la formazione di cricche o esfoliazione del rivestimento. L'aspetto dei campioni dopo piegatura è riportato in Figura 6 in funzione dell'angolo di piegatura. I campioni rivestiti con bassa portata di flusso di azoto, le condizioni N5 e Y5, presentano dopo deformazione delle cricche nel rivestimento trasversali alla direzione di piegatura (lungo TD). Come si vede in Figura 7, all'aumentare dell'angolo di piegatura aumenta la densità delle cricche a causa della formazione di nuove cricche tra quelle principali che si aprono e si propagano in lunghezza.
Inoltre, per la serie dei campioni N5, le indagini hanno evidenziato la presenza di esfoliazione e distacco del rivestimento all'aumentare dell'angolo di piegatura; si possono osservare anche delle cricche aperte in Figura 7. Anche la serie Y5 mostra un'elevata densità di cricche come quella N5, ma non risultano fenomeni di esfoliazione o distacco del rivestimento.
I campioni rivestiti con elevata portata di flusso di azoto (Y100

e N100) non hanno evidenziato presenza di cricche nel rivestimento. All'aumentare dell'angolo di piegatura, l'effetto della deformazione si traduce nella formazione di bande di scorrimento nel rivestimento Cr-N, impedendo la formazione e la nucleazione delle cricche. Nella serie di campioni N100 (i campioni con lo spessore del rivestimento maggiore), sono stati osservati fenomeni di esfoliazione del rivestimento Cr-N; mentre la serie Y100 non presenta né esfoliazione né presenza di cricche. Infine, le osservazioni effettuate dopo piegatura sulle lamiere rivestite con un pre-trattamento argon plasma etching, mostrano l'assenza dell'esfoliazione del rivestimento.

CONCLUSIONI

In questo studio, sono state deformate mediante prove di flessione a tre punti delle lamiere rivestite con un film di nitruro di cromo allo scopo di studiare le proprietà e il danneggiamento del rivestimento correlandolo ai parametri del processo di deposizione.

Le prove sperimentali hanno portato ai seguenti risultati:

i. la diffrattometria a raggi X ha evidenziato che la struttura del rivestimento cambia da amorfa a cristallina all'aumentare della portata di flusso dell'azoto durante il processo di rivestimento.

ii. le prove di piegatura hanno evidenziato la presenza di cricche trasversali rispetto alla direzione di piegatura in tutti i campioni rivestiti con bassa portata di azoto; all'aumentare dell'angolo di piegatura aumenta la densità delle cricche e compaiono fenomeni di esfoliazione del film stesso.

iii. i campioni rivestiti con elevata portata di flusso dell'azoto non hanno evidenziato presenza di cricche dopo deformazione, all'aumentare dell'angolo di piegatura sono comparse delle bande di scorrimento.

Infine, le indagini effettuate al microscopio ottico e in scansione elettronica sui campioni deformati hanno evidenziato che il pretrattamento con plasma argon della superficie del substrato prima del rivestimento, migliora l'adesione e riduce i fenomeni di esfoliazione del film, ma non incide sulla morfologia del rivestimento.

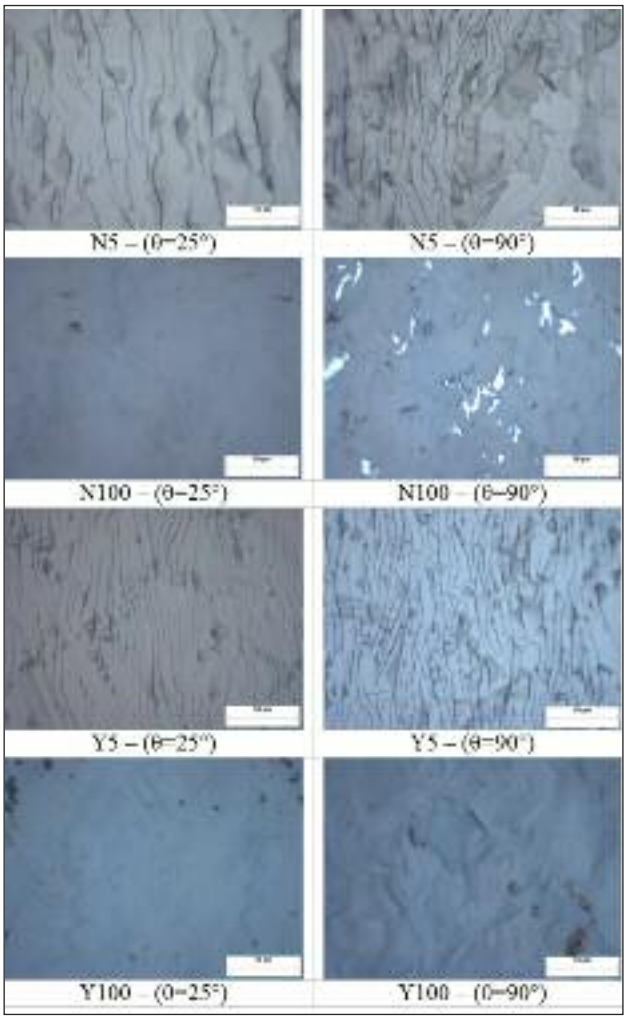

FIG. 7 ***Immagini al microscopio ottico dei campioni deformati a diversi angoli di piegatura finale (θ).***
Optical images of bended samples with different displacements (θ is bending angle).

BIBLIOGRAFIA

[1] B.S. Yilbas, A.F.M. Arif, M.A. Gondal, Journal of Materials Processing Technology 164–165 (2005) p. 954.
[2] D. Al-Anazi a, M.S.J. Hashmia, B.S. Yilbas, Journal of Materials Processing Technology 174 (2006) p. 204.
[3] O. Bernard, G. Amiri, C. Haut, B. Feltz, A.M. Huntz, M. Andrieux, Materials Science and Engineering A335 (2002) p.32.
[4] Gui-Rong Yang, Wen-Ming Song, Jin-Jun Lu, Yuan Hao, Ying Ma, Journal of Materials Processing Technology 202 (2008) p.195.
[5] P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) p.398.
[6] Harish C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam, Surface & Coatings Technology 201 (2006) p.2193.
[7] E. Y. Choi, M. C. Kang, D. H. Kwon, D. W. Shin, K. H. Kim, Journal of Materials Processing Technology 187–188 (2007) p.566.
[8] Y. Fu, X. Zhu, B. Tang, X. Hu, J. He, K. Xu, A.W. Batchelor, Wear 217 (1998) p.159.
[9] J. Xu, H. Umehara, I. Kojima, Applied Surface Science 201 (2002) p.208.
[10] G. Li, P. Deshpande, J. H. Li, R. Y. Lin, Tsinghua Science And Technology, ISSN 1007-0214 04/11, p.690-698 Volume 10, Number 6, December 2005.
[11] P. Cai, W. Zhang, L. Chena, Y. Qian, Journal of Alloys and Compounds 414 (2006) p.221.
[12] C.W. Zou, H.J. Wang, M. Li, C.S. Liu, L.P. Guo, D.J. Fu, Vacuum 83 (2009) p.1086.
[13] Sanjiv Kumar, V.S. Raju, R. Shekhar, J. Arunachalam, A.S. Khanna, K.G. Prasad, Thin Solid Films 388 (2001) p.195.
[14] D.B. Lee, Y.C. Lee, S.C. Kwon, Surface and Coatings Technology 141 (2001) p.227.
[15] J.J. Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl, L. Huerta, Surface & Coatings Technology 200 (2006) p.5743.
[16] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, Thin Solid Films 355-356 (1999) p.465.
[17] G. Bertrand, H. Mahdjoub, C. Meunier, Surface and Coatings Technology 126 (2000) p.199.
[18] J. Z. Gronostajski, Journal of Materials Processing Technology, 53 (1995) p.167.
[19] L. Eriksson, E. Hariu, A.S. Korhonen, K. Pischow, Surface and Coating Technology 53 (1992) p.153.
[20] Y.B. Gerbig, V. Spassov, A. Savan, D.G. Chetwynd, Thin and Solid Films, 515 (2007) p.2903.
[21] S. Ortmann, A. Savan, Y. Gerbig, H. Haefke, Wear, 254 (2003) p.1099.
[22] Y. Shi, S. Long, L. Fang, F. Pan, H. Liao, Applied Surface Science, 255 (2009) p.6515.
[23] G. Li, P. Deshpande, J.H. Li, R.Y. Lin, Tsinghua Science & Technology, 10 (2005) p.690.
[24] M. Pakala, R.Y. Lin, Surface and Coating Technology, 81 (1996) p.233.

Abstract

Study on the formability of CrN coated stainless steel sheets

Keywords: thin film, PVD, stainless steel, three point bending, sheet

A fundamental aspect to be considered in the production of thin coated sheets is the formability of these products. Steel sheets can be formed by several different methods, usually with excellent results. When a coating is applied to the sheet, the integrity of the coated surface after the relatively large strain typical of sheet forming is an essential pre-requisite. On this basis, three-point bending tests were used to analyse the formability of steels samples coated by a 150 nm-thick Cr-N film. The coatings were deposited on stainless steel substrate varying the N_2 flow rate during the deposition process. Furthermore, some samples underwent an etching treatment before the PVD (Physical Vapour Deposition) deposition of the coating. The samples were characterized by Optical Microscope (OM), Scanning Electron Microscope (SEM) and Field Emission SEM (FESEM), Atomic Force Microscope (AFM) and X-ray diffraction (XRD) in the as received condition; OM was used to analyse the condition of the surface after deformation. The nature and distribution of the damage introduced on the coating by bending was analysed and discussed. The following conclusions were obtained from the experimental results in this study:

- XRD data showed that the coating structure changes from an amorphous-like phase to a CrN phase with increasing the N2 flow rate in the used atmosphere;
- Cr-N films developed cracks mainly transverse to the bending direction, in all the cases when the coating was deposited under low nitrogen flow conditions; with increasing bending angle, crack density increased;
- when deposition occurred under high nitrogen flow condition, no cracks were observed. As the bending angle increased, deformation resulted in the presence of slip bands;

According to these results, argon plasma pre-etching seemed to prevent exfoliation of Cr-N film; OM and SEM results showed that argon plasma pre-etching didn't affect the surface morphology of the film.