

# >>> CLEAN | DECO



Sviluppo di una tecnologia di rivestimento “pulita” PVD per applicazioni decorative su componenti metallici di grandi serie in sostituzione delle tecnologie di rivestimento tradizionali (galvaniche).

Development of a clean coating technology PVD for decorative applications on large series metal components in place of the traditional (galvanic) coating technologies.

# >>>> CLEAN



LIFE00 ENV/IT/000213

Il progetto CLEAN DECO è stato finanziato dalla CE nell'ambito del programma LIFE Ambiente.

The CLEAN Project has been funded by the EC under the LIFE Environment Programme.

## &gt;&gt;&gt; CLEAN | DECO



UNIONE EUROPEA



**PLATIT**  
Advanced Coating Systems  
SWISS MADE  
Welcome to PLATIT



CLEAN NT LAB



THERMI PLATIN

## RINGRAZIAMENTI

Il Progetto CLEAN DECO è finanziato dalla Commissione europea nell'ambito del Programma LIFE Ambiente. Si ringraziano per la collaborazione tutti i partner di progetto (TT Ferioli & Gianotti SpA - Divisione Genta-Platit, Pains S.p.A., RMP2 S.r.l., Thermi Platin ed Environment Park S.p.A.), la Commissione Europea, Timesis, la Regione Piemonte Assessorato all'Ambiente e l'Associazione degli Industriali di Novara che hanno fattivamente collaborato alla riuscita del progetto.

## ACKNOWLEDGEMENT

The CLEAN DECO project has been supported by the European Commission within the LIFE Environment Programme. We wish to thank all those who contributed to the realisation of the LIFE project. Thanks is, in particular, due to the authorising bodies, institutions (Regione Piemonte Assessorato all'Ambiente), industrial associations (Associazione Industriale di Novara) suppliers, engineering consultants, scientific institutes, the ladies and gentlemen of the European Commission, Timesis as well as those working in our offices. Without their kind support we would not have been in the position to implement our environmental project.

• Progetto Nr. LIFE00 ENV/IT/000213

**Massimo Perucca:** Responsabile Laboratorio Clean NT LAB  
Environment Park S.p.A.  
Parco scientifico e tecnologico per l'ambiente  
via Livorno 60 - 10144 TORINO  
www.envipark.com | www.cleandeco.com  
e-mail: massimo.perucca@envipark.com  
tel. +39 011 22.57.234 | fax +39 011 22.57.225

## INTRODUZIONE

Nella produzione di componenti metallici di grande serie attualmente sono utilizzati diversi **processi di rivestimento galvanici**, quali la cromatura, la nichelatura, la doratura, la ramatura, la zincatura. Questi processi però sono **considerati sempre più "critici"** e costosi in termini di: impatto ambientale, smaltimento dei rifiuti, salute degli operatori, problemi di utilizzo (possibili allergie), e molte nazioni stanno adottando diversi provvedimenti per limitare l'utilizzo di queste tecniche.

Uno dei processi galvanici più critici dal punto di vista ambientale è sicuramente quello della cromatura con cromo esavalente.

Le ricadute più pesanti sono identificate in:

- emissioni gassose con la produzione di vapori alcalini e acidi dannosi alla salute e inquinanti;
- emissioni liquide dannose con la produzione di acque reflue (e conseguente produzione di fanghi inquinanti);
- danno alla salute della popolazione e degli operatori agli impianti di cromatura (utilizzo di materiali tossici e cancerogeni);
- elevato consumo di acque di processo ed elevato consumo di materie prime (cromo esavalente).

Le industrie galvaniche sono presenti in modo massiccio in tutto il mondo industriale europeo, americano e giapponese come supporto all'industria meccanica, decorativa ed elettronica. Fino a qualche anno fa non esistevano alternative ai processi di rivestimento galvanici nel settore decorativo, mentre da qualche tempo **si stanno sperimentando** in alcune nazioni avanzate (USA, Giappone, Germania) **processi di rivestimento "puliti"** in sostituzione di quelli tradizionali, anche con lo scopo di fornire sul mercato **nuovi prodotti con caratteristiche migliorate** (un esempio è l'introduzione sul mercato americano di maniglie rivestite con garanzia di 15-20 anni e di altri prodotti garantiti a vita). Inoltre alcune nazioni, per problemi ecologici ed ambientali, stanno trasferendo una parte dei processi di rivestimento in paesi asiatici o del terzo mondo determinando una traslazione delle sorgenti di impatto ambientale e la perdita di aree di mercato tradizionalmente appannaggio delle regioni europee.

A livello internazionale sono in corso differenti studi e ricerche per sostituire i processi galvanici con i **processi "PVD"** (Physical Vapour Deposition o Deposizione Fisica in Fase Vapore) che permettono la produzione a bassa temperatura di rivestimenti sottili (1-10 micron) **di elevatissime caratteristiche fisiche e meccaniche**, per applicazioni antiusura, anticorrosione, biocompatibili e decorative in vari settori industriali e su differenti tipi di materiali metallici e non metallici. La **tecnologia di rivestimento PVD** è una **tecnologia innovativa** sviluppata a livello industriale negli ultimi 20 anni e solo recentemente riconosciuta come potenzialmente **valida ed efficiente** per applicazioni di tipo decorativo.

Il progetto Clean Deco affronta queste problematiche promuovendo tecnologie innovative e competitive, offrendo soluzioni tecniche eco-efficienti che rappresentano **una importante ricaduta sull'ambiente e sull'occupazione nell'industria piemontese ed europea**.

## INTRODUCTION

Nowadays there are many **galvanic processes** – such as chrome plating, nickel plating, copper plating, zinc plating – that are used in the production of mass produced metal components. This technology **is considered ever-growing crucial and expensive** in term of: environmental impact, waste handling, operators' safety and health, raw materials manipulations (allergies) so that many countries are limiting the use of these techniques by introducing regulations.

Because of the use of exavalent chromium (CrVI), chrome plating is considered one of the most polluting galvanic processes.

The most important **consequences** are:

- gas emissions (alkaline vapours and hazardous acids that are dangerous for the health and for the environment)
- waste water emissions and related sludge
- injuries for the population and for the operators working on chrome processes, because of the use of toxic and carcinogenic agents
- process water and raw materials high consumption rates

The galvanic industry is spread all over Europe, America and Japan as a subsidiary of the mechanic, decorative and electronic industry. Some years ago, the galvanic technology had no alternative in particular in the decorative sector. Recently some innovative companies and R&D centres in the U.S.A., Japan and Germany are **testing new "clean" coating processes** in order to replace the traditional galvanic technology and to introduce on the market **new products with better features** (e.g. introduction on the US market of coated handles with a guaranteed life of 15-20 years or other types of products with life-time warranty). Moreover some companies, in order to avoid ecological matters and to fulfil environmental standards, are transferring their production plants in developing countries or in nations where environmental regulations are less strict. That involves only a transfer of the pollution sources and a loss of a traditional European-areas market.

At an international level, the research in this field is very active. The new deal is represented by the replacement of galvanic processes by **PVD** (Physical Vapour Deposition), a treatment that can afford thin **coatings** (1-10 microns) at low temperature **with very high physical and mechanical characteristics**. This new technology can be used in different industrial sectors and both on metal and non metal supports giving to the products special properties like wear resistance, anticorrosion, bio-compatibility and particular colours requested by designers and fashion.

The **PVD technology** is an **innovative technique** developed at an industrial level during the last 20 years that only now is considered **valid and efficient** for decorative applications.

The CLEAN DECO project faces these two issues by promoting innovative, competitive and eco-efficient solutions. **It represents an important occasion for the European and Piedmontese industry in terms of employment and reduction of environmental impact.**

## IL PROGETTO CLEAN DECO

## THE CLEAN DECO PROJECT

## Partners

The team, co-ordinated by TT Ferioli & Gianotti SpA – Divisione Genta Platit – has been set up in order to answer to most of the problems of the sector and is composed of: **Paini SpA, RMP2 Srl, Thermi Platin and Environment Park SpA**. The initiative, funded by the European Commission under the **LIFE Environment Programme**, is aimed at developing a “clean” coating PVD technology for decorative applications on large series metal components, replacing the traditional (galvanic) coating technologies.

## Objectives

R&D activities have been focused on the application of the clean PVD technology using different type of substrates (e.g. TiCN, ZrN) generally used in the decorative industry – i.e. tap industry – and in particular chromium plating with CrVI (that is a toxic and carcinogenic agent). The main goals in terms of **eco-efficiency** are mostly related to the introduction of a coating technology for decorative applications that:

- has a **low impact on the environment** at global and at local level;
- is **competitive** referred to the conventional electro-plating technologies;
- allows producing **very thin coatings with decorative qualities** comparable to those of conventional coated products and with **higher technical properties**.

## Economical benefits

The proposed technological solution and the obtained results prove that the **PVD technology is really competitive in terms of product quality, environmental related cost effective, PVD production rates and unit cost** (comparable with the traditional process). The successful application and diffusion of the technology due to the overcome of the technological criticisms regarding PVD technology would bring a direct improvement of product competitiveness in terms of quality and flexibility of product decorative solutions in relation to design and fashion needs.

## Innovation aspects

The most **innovative and relevant results** of the project are the following:

1. Achievement of **improved coating properties** in terms of:
  - hardness (up to 2.500-3.400 HV) and wear resistance
  - low friction factor;
  - chemical stability and resistance to corrosion
  - thermal stability and efficient barrier to diffusion phenomena
  - coating density (with very low porosity) and high toughness
2. **Increased coatings process growth rate**
3. obtainment of **high purity** coatings
4. realisation of **excellent surface finishing** (practically equal of that of the substrate in terms of roughness and gloss) required by the strictest decorative technical specifications
5. achievement of **superior uniformity** even for surfaces of complex substrate shapes
6. Considerable **reduction of the average coating thickness** (0,5-2 micron) in comparison with the electroplated ones;
7. proof of the process **high reproducibility** on a large population of sample coated components;
8. realisation of a decorative process which **does not require further surface treatments**.

## I partner del progetto

Per rispondere alle problematiche del settore, il gruppo di imprese co-ordinato da **TT Ferioli & Gianotti SpA - Divisione Genta-Platit** e composto da: **Paini SpA; RMP2 srl; Thermi Platin ed Environment Park**, ha realizzato nell'ambito del programma LIFE Ambiente il progetto denominato **CLEAN DECO** per lo “Sviluppo di una tecnologia di rivestimento pulita PVD per applicazioni decorative su componenti metallici di grandi serie in sostituzione delle tecnologie di rivestimento tradizionali (galvaniche)”.

## Obiettivi del progetto

Le attività di ricerca e sviluppo del progetto sono state finalizzate all'impiego di una tecnologia di rivestimento “pulita” per sostituire alcune delle tecnologie di rivestimento galvaniche in questo momento utilizzate nel settore decorativo, in particolare il trattamento di cromatura con cromo esavalente (sostanza tossica e cancerogena) nel settore della produzione di rubinetti. Gli obiettivi di tale innovazione per **promuovere l'eco-efficienza** sono:

- introduzione di processi di rivestimento decorativo **impatto ambientale locale e globale minimo**
- introduzione di una **tecnologia per il rivestimento decorativo competitiva** rispetto a quelle convenzionali di elettrodeposizione
- realizzazione di **rivestimenti sottili** con qualità decorative comparabili a quelli esistenti e con **proprietà tecniche superiori**.

## Benefici economici

Le soluzioni tecnologiche proposte e i risultati del progetto evidenziano come la tecnologia PVD possa essere **realmente competitiva in termini di qualità di prodotto, abbattimento dei costi relativi al rispetto per l'ambiente, volumi produttivi e costi unitari di prodotto** comparabili con quelli dei processi convenzionali. Il successo nell'applicazione e diffusione di tale tecnologia comporterebbe un vantaggio economico diretto per l'accresciuta competitività dei prodotti in termini di qualità e flessibilità delle soluzioni decorative relativamente alle specifiche esigenze del design.

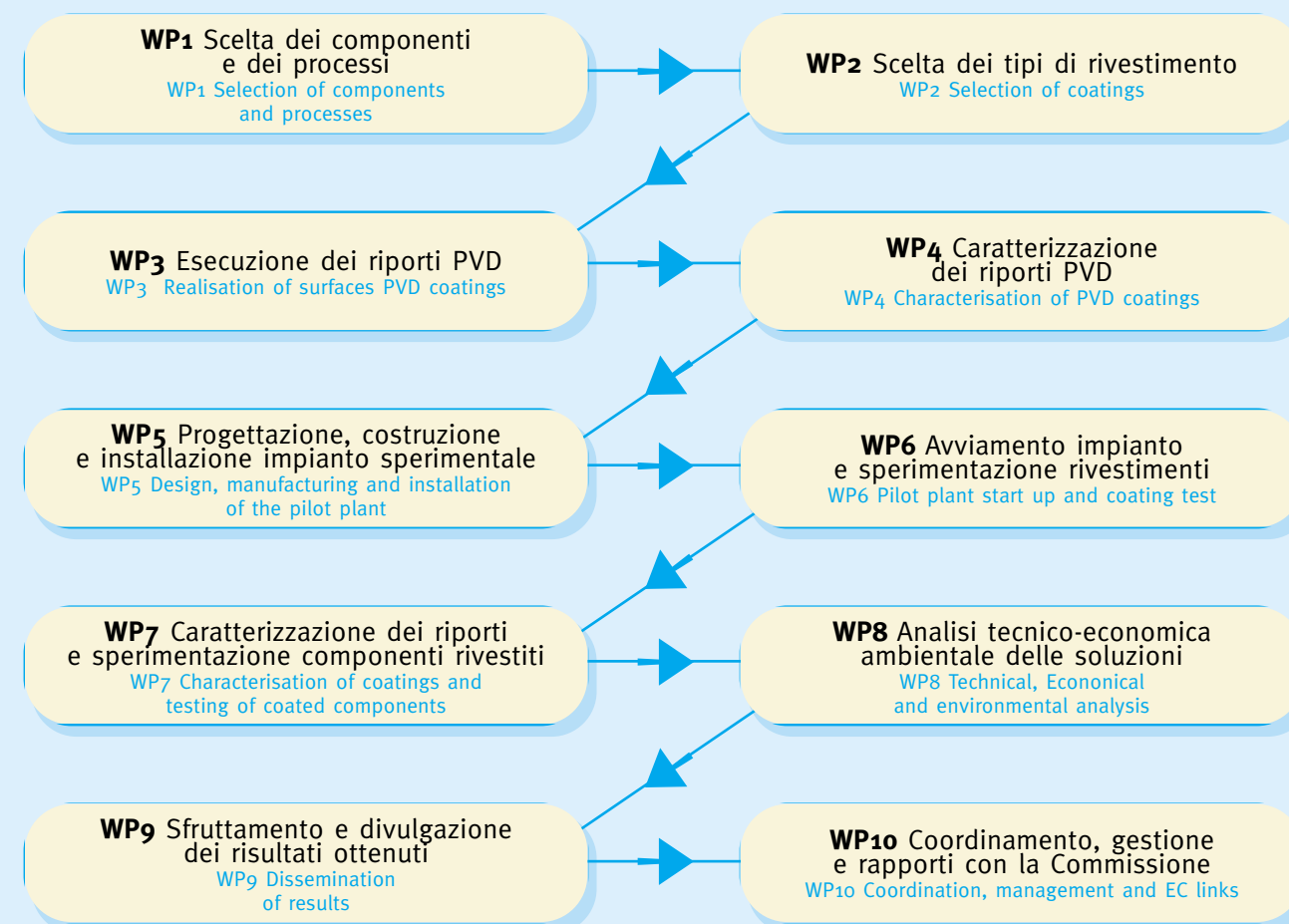
## Aspetti innovativi del progetto

I **risultati rilevanti e innovativi** del progetto sono:

- 1) realizzazione di riporti con **elevatissime caratteristiche** in termini di:
  - durezza (fino a 2.500-3.400 HV) e resistenza all'usura;
  - basso coefficiente d'attrito;
  - stabilità chimica e resistenza alla corrosione;
  - stabilità termica e barriera ai fenomeni di diffusione;
  - riporti densi (porosità quasi assente) e tenacità elevata;
- 2) ottenimento di **velocità di rivestimento molto elevata**;
- 3) produzione di depositi di **elevata purezza**;
- 4) raggiungimento dell'**eccellente finitura superficiale** (praticamente uguale a quella del substrato in termini di rugosità e lucentezza), richiesta dagli stringenti parametri di qualità del settore decorativo;
- 5) realizzazione di **rivestimenti estremamente uniformi** anche quando depositati su superfici di forma complessa e con tolleranze strettissime;
- 6) considerevole **riduzione dello spessore medio del rivestimento** (0,5-2 micron) rispetto a quello galvanico;
- 7) prova della **elevata riproducibilità** del processo su una statistica di componenti rivestiti molto ampia;
- 8) realizzazione di un processo decorativo che **non necessita successive e nuove lavorazioni delle superfici**.

## LE FASI DEL PROGETTO

## PROJECT WORK PACKAGES



## LO SVILUPPO DEL PROGETTO

## Selezione dei componenti e dei processi

In base alla propria produzione ed esperienza **Paini SpA** ha selezionato le tipologie di materiali base con cui costruire i provini e i componenti di rubinetti necessari per il progetto. La stessa Società ha inoltre **definito i requisiti tecnici** (durezza superficiale, adesione, rugosità superficiale, resistenza all'usura e alla corrosione) **ed estetici** (scala cromatica, brillantezza) che hanno determinato le caratteristiche dei riporti esterni PVD nelle applicazioni sui rubinetti.

**RMP2** ha scelto e messo a punto con i propri impianti le tipologie di riporti per la realizzazione di interlayers da applicare sui componenti in ottone per ottimizzare l'adesione dei successivi riporti PVD. Tali riporti interlayers sono stati effettuati utilizzando i processi di nichel elettrolitico e/o chimico e ottimizzati come composizione chimica, durezza, adesione, spessore e rugosità superficiale.

## PROJECT DEVELOPMENT

## Selection of components and processes

On the basis of its own production and experience, **Paini SpA** selected the specific material to be employed for producing the test-pieces and the taps components for the project. Besides Paini fixed the technical specifications and requirements (surface hardness, adhesion, surface roughness, wear and corrosion resistance) and colour aesthetic specifications (brightness, chromatic values) that determined the characteristics of the realised PVD coating for taps applications.

**RMP2** selected the coating interlayers to be applied directly on brass in order to improve the adhesion of the PVD coating. These “interlayers” were produced by using the electrolytic and/or chemical process and were optimized in the term of chemical composition, surface hardness, adhesion, surface roughness, thickness.

## LO SVILUPPO DEL PROGETTO

## SELECTION OF COATINGS AND REALISATION OF PVD COATINGS

TT Ferioli & Gianotti SpA – Divisione Genta-Platit selected and carried out: PVD coating to be deposited on brass pre-treated components with Nickel interlayers” and “duplex” PVD coating composed by anti corrosion “interlayer” and anti wear external layer. These coatings were deposited on taps selected components. The optimal coatings selected are:

- TiCN, ZrN (interlayer);
- TiCN, ZrN (directly on brass).

Besides TiN coating were realized as benchmark samples.

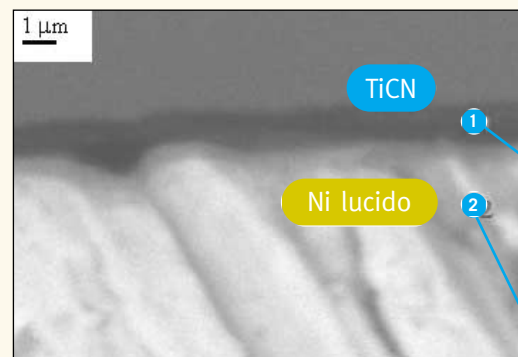
For what pertaining PVD coatings deposited on nickel “interlayer”, the following solutions were realized:

- OT58 brass with polished (glossy) Nickel interlayer plus ZrN;
- OT58 brass with brushed Nickel interlayer plus ZrN;
- OT58 brass with polished (glossy) Nickel interlayer plus TiCN;
- OT58 brass with brushed Nickel interlayer plus TiCN.

## PVD COATING CHARACTERIZATION

Innovative coatings characterisation and tests have been done to **assess wear and corrosion resistance, possible release of harmful substances for health** (barrier property), **chromatic properties, adhesion, possible defects, surface morphology**.

In order to perform such evaluation the following characterisation techniques were employed: SEM, TEM, XRD, Calo test, optical stereo-microscopy and naked eye analysis, Scratch Test, Pin on disc and roughness’ measure, corrosion salt spray test with acid substances. Paini S.p.A. specifically validated the obtained PVD innovative coatings in terms of: superficial roughness, homogeneity and reproducibility’s colour, defects’ absence.



Prova di caratterizzazione stratigrafica e analisi della composizione chimica.

Stratigraphic characterisation and chemical composition test

## Selezione dei tipi di rivestimento ed esecuzione dei riporti PVD

TT Ferioli & Gianotti SpA – Divisione Genta-Platit ha scelto e messo a punto: riporti PVD esterni da applicare su componenti in ottone pre-trattati con interlayer a base nichel e riporti PVD “duplex” composti da un interlayer anti-corrosivo e da uno strato esterno anti-usura. Tali rivestimenti sono stati depositati su componenti per rubinetti scelti.

I rivestimenti ottimali scelti sono stati:

→ **TiCN, ZrN (su interlayer);** → **TiCN, ZrN (direttamente su ottone).**

Inoltre sono stati eseguiti anche riporti a base di TiN come rivestimento di riferimento.

Per quanto riguarda i riporti su interlayer a base nichel sono stati eseguiti i seguenti riporti

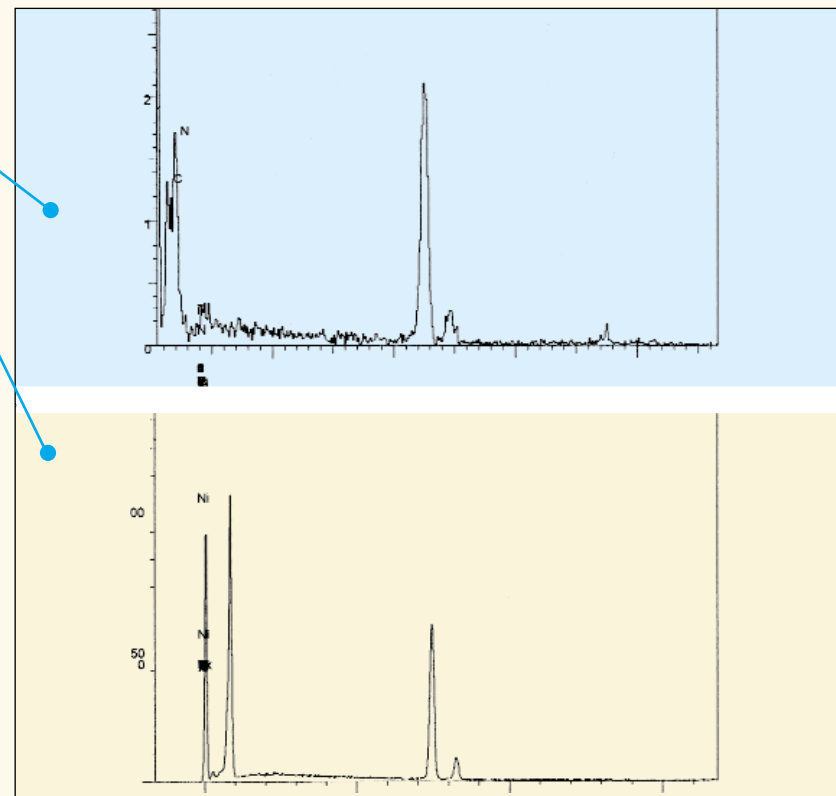
- Ottone OT58 con interlayer di nichel lucido più ZrN;
- Ottone OT58 con interlayer di nichel spazzolato più ZrN;
- Ottone OT58 con interlayer di nichel lucido più TiCN;
- Ottone OT58 con interlayer di nichel spazzolato più TiCN.

## Caratterizzazione dei riporti PVD

Sono state effettuate prove di caratterizzazione **per valutare la resistenza all’usura, alla corrosione e al rilascio di elementi dannosi alla salute, la tonalità cromatica, l’adesione e l’assenza di difetti dei riporti innovativi, la morfologia superficiale degli strati depositati, sui materiali trattati con i riporti PVD**. Per eseguire tale caratterizzazione sono stati utilizzate tecniche: SEM, TEM, XRD, Calotest, stereo-microscopia ottica ed analisi ad occhio nudo, Scratch test, Pin on disc e rugosimetria, corrosione in nebbia salina e ad opera di sostanze acide.

Paini S.p.A. ha validato i riporti PVD ottenuti in termini di rugosità superficiale, omogeneità e riproducibilità di colore, assenza di difetti.

Di seguito sono illustrate alcune prove di caratterizzazione effettuate.



## PROVE DI CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALI

## ANALISI COMPARATIVA TONALITÀ CROMATICA E LUCENTEZZA



1) Rivestimento PVD di ZrN con interlayer di nichel lucido su base di ottone (OT58)

1) ZrN PVD coating with glossy Nickel interlayer on Brass (OT58) substrate.



3) Particolare di rubinetto rivestito con ZrN mediante PVD

4) Particolare di rubinetto rivestito con TiN mediante PVD

5) Particolare di rubinetto rivestito con TiCN mediante PVD

3) Tap component PVD-coated with ZrN

4) Tap component PVD-coated with TiN

5) Tap component PVD-coated with TiCN

## Analisi comparativa

Come si può osservare in figura le superfici sono di differente aspetto. Il TiN con interlayer presenta maggior lucentezza e color giallo intenso; al contrario il TiN senza l’interlayer appare lucido ma non brillante e di color giallo di tonalità più spenta.

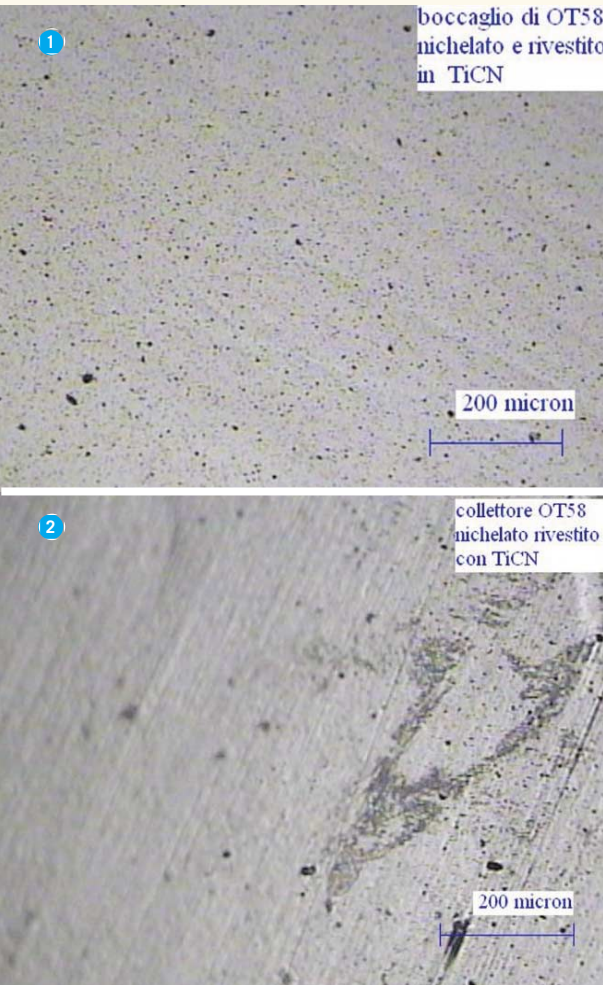
FUNCTIONAL CHARACTERISATION TEST  
COMPARATIVE ANALYSIS OF GLOSS AND CHROMATIC VALUES

As shown in the following picture the surfaces have different looking. TiN coating with interlayer has brighter and more intense yellow colour than the solution without interlayer.

2) Rivestimento di TiN con interlayer di nichel lucido su base OT58

2) TiN PVD coating with glossy Nickel interlayer on Brass (OT58)

ANALISI COMPARATIVA DELLA SUPERFICIE DEI COMPONENTI



Le striature sono dovute alla lavorazione meccanica del pezzo precedentemente alla deposizione del riporto PVD. Questo indica come la finitura meccanica del pezzo debba essere ottimizzata per evitare l'amplificazione di eventuali difetti di base.

**SURFACE COMPONENTS COMPARATIVE ANALYSIS**  
The brush-like signs are due to the previous mechanical surface preparation, this shows how the surface preparation is important for the PVD process, in order to avoid the amplification of appearance defects.

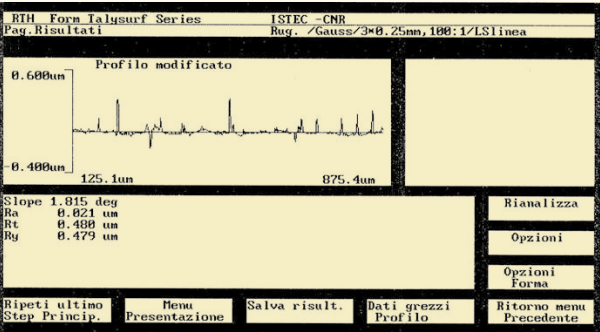
Immagini in stereo-microscopia ottica ingrandimento (1.000 X) di un rivestimento PVD di TiCN con interlayer di Nickel lucido su base di ottone (OT58): 1) caratteristico del boccaglio; 2) caratteristico del collettore. 3) Rivestimento PVD di ZrN senza interlayer su base di ottone (OT58).

Optical Stereo microscope images (1000x). 1) TiCN PVD coating with polished Nickel interlayer on brass (OT58) substrate typical for the ejector 2) TiCN PVD coating with polished Nickel interlayer on brass (OT58) substrate typical for the manifold. 3) ZrN PVD coating on brass (OT58) substrate without any interlayer.

PROVE DI RUGOSITÀ DELLA SUPERFICIE

I profili di rugosità ottenuti con un sistema “Talysurf” monodimensionale, hanno rilevato come il rivestimento di ZrN su base Ni-lucido (codice n.5 in tabella) abbia qualità superficiali più pregiate.

**SURFACE ROUGHNESS CHARACTERISATION.** Roughness profiles are obtained employing the “Talysurf” monodimensional sampling system. Tests shown as the ZrN coating deposited on polished interlayer (code 5 in the following table) has superior qualities.



- 1) Profilo di rugosità 2D su una superficie trattata con ZrN senza interlayer su base OT58.
- 2) 2D roughness profile of a ZrN coated OT58 brass su face (without interlayer)

Tipi di campioni Type of test		Valori ra (µm) Ra Roughness values (µm)	Valori ry (µm) Ry Roughness values (µm)
1	Ottone Brass	0,054 (rubinetto) 0,054 (tap)	0,261 (rubinetto) 0,261 (tap)
2	Ottone + Ni Lucido Brass + Polished Ni	0,013 0,013	0,058 0,058
3	Ottone + Ni Spazzolato Brass + brushed Ni	0,268 0,268	4,010 4,010
4	Ottone + Ni Lucido + TiCN Brass + Polished Ni + TiCN	0,042 0,042	0,913 0,913
5	Ottone + Ni Lucido + ZrN Brass + Polished Ni + ZrN	0,028 0,028	0,161 0,161
6	Ottone + Ni Spazzolato + TiN Brass + brushed Ni	0,016 0,016	0,492 0,492
7	Ottone + Ni Spazzolato + TiCN Brass + brushed Ni + TiCN	0,021 0,021	0,643 0,643

PROVE DI CORROSIONE IN NEBBIA SALINA



Le prove di corrosione in nebbia salina hanno reso possibile il collaudo del materiale in un ambiente altamente corrosivo secondo la norma ISO 9227. La durata della prova in camera è stata di 912 ore.

**SALT SPRAY CORROSION TESTS** Salt spray test allowed testing of material in a very corrosive environment in compliance with ISO 9227 norm. Maximum test duration in chamber was 912 hours.

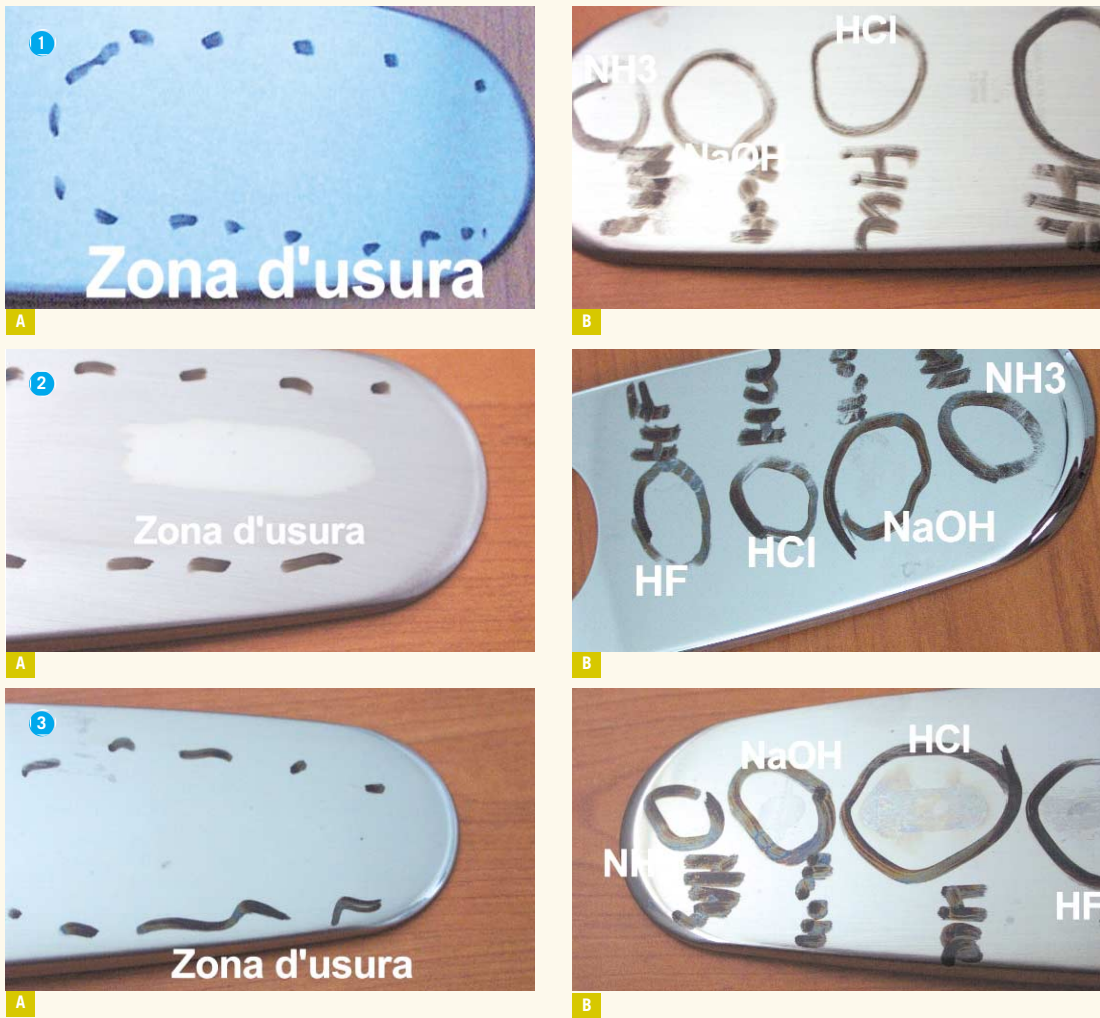
1) Situazione dopo 48 ore: come si può notare, già dopo 48 ore di prova in nebbia salina, i campioni che hanno subito trattamenti differenti alla nichelatura + cromatura presentano degli evidenti segni di corrosione. Questo fenomeno si può attribuire ad una imperfetta adesione del rivestimento stesso sulla superficie; tale difetto ha permesso la penetrazione di corrosione nel substrato causando un distacco vero e proprio del rivestimento. 2) Situazione dopo 912 ore: a fine prova l'aumento di opacità su tutti i campioni tranne sul campione trattato con nichelatura + cromatura non presenta alcun effetto della corrosione (ultimo a destra).

1) After 48 hours of salt spray tests, samples treated with process different from Nickel and Chromium plating show clear corrosion signs. The cause of this phenomenon can be an imperfect adhesion of the coating on surface; this defects allowed easy corrosion propagation between the coating - substrate interface causing detachment.

PROVE DI CORROSIONE CON AGENTI ACIDI E PROVE DI ABRASIONE

Analisi comparativa dopo i test di corrosione su componenti in ottone nichelato + PVD; ottone cromato; ottone nichelato.

**ABRASION AND ACID CORROSION TEST** Comparative analysis after corrosion test among the following samples: PVD coated brass with Nickel interlayer; brass with Chromium coating; brass with Nickel coating.



- 1) A Ottone NICHELATO + PVD testato ad abrasione; B Ottone NICHELATO + PVD testato con Hf, HCl, NaOH e NH3.
- 2) A Ottone CROMATO testato ad abrasione; B Ottone CROMATO testato con Hf, HCl, NaOH e NH3.
- 3) A Ottone NICHELATO testato ad abrasione; B Ottone NICHELATO testato con Hf, HCl, NaOH e NH3.
- 1) A Abrasion tested Nickel-plated brass + PVD coatig; B Nickel-plated brass + PVD coatig tested to abrasion with Hf, HCl, NaOH e NH3.
- 2) A Chromium-plated brass; B Chromium-plated brass tested to abrasion with Hf, HCl, NaOH e NH3.
- 3) A Abrasion tested Nickel-plated brass; B Nickel plated Brass tested with Hf, HCl, NaOH e NH3.

TAVOLA SINOTTICA DEI RISULTATI DELLE PROVE  
DI CARATTERIZZAZIONE RELATIVA AI DIVERSI RIVESTIMENTI

SYNOPTIC TABLE OF CHARACTERISATION TEST RESULTS AS A FUNCTION OF THE COATING TYPE

	Ottone + Ni lucido Brass + polished Ni	Ottone + Ni lucido + vernice liquida Brass + polished Ni + liquid paint	Ottone + Ni lucido + vernice polvere Brass + polished Ni + powder paint	Ottone + Ni lucido + ZrN Brass + polished Ni + ZrN	Ottone + Ni lucido + Cr Brass + polished Ni + Cr	Note Notes
Colore Colour	Grigio Grey	Grigio Grey	Grigio Grey	Grigio Grey	Grigio/blu Grey/Blue	
Improntabilità Imprintability	Leggera Light	Assente Absent	Assente Absent	Elevata (pessima) High (very bad)	Leggera Light	
Resistenza test in nebbia salina Saline spray test resistance	Mediocre/discreta Middling - Fair	Buona > 150 ore Good > of 150 hours	Buona > 150 ore Good > of 150 hours	Mediocre/discreta Middling - Fair	Buona Good	
Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance test	Pessima < 10 ore Very bad < 10 hours	Buona > 50 ore Good > of 50 hours	Buona > 50 ore Good > of 50 hours	Mediocre/discreta < 50 ore Middling - Fair < 50 hours	Buona > 50 ore Good > of 50 hours	CAS test CAS test
Resistenza abrasione Abrasion resistance	Buona Good	Mediocre Middling	Buona Good	Ottima Optimal	Buona Good	50 passate con tela abrasiva 400 mesh umida 50 passes with abrasive cloth 400mesh umid
Effetto abrasione con sabbia Sand Abrasion effect	Opacizzato Opacified	Lieve opacità Light opacity	Lieve opacità Light opacity	Opacizzato Opacified	Opacizzato Opacified	18 litri di sabbia mediante test ASTM D 968 18 Litres of sand using ASTM D 968 test
Durezza superficiale Surface hardness	300-500 HV 300-500 HV	< 300 HV < 300HV	< 300 HV < 300HV	1800-2000 HV 1800-2000 HV	600-800 HV 600-800 HV	
Resistenza in cella umidostatica Hydrostatic cell		> 72 ore > 72 hours	> 72 ore > 72 hours			CSA B 125 98 CSA B 125 98
Resistenza sfregamento con HF 10% Attrition resist. with HF 10%	Buona Good	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Pessima Very bad	Ottima Optimal	
Resistenza sfregamento con NaOH 10% Attrition resist. with NaOH 10%	Buona Good	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Mediocre Middling	Discreta/buona Fair – good	Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance
Resistenza sfregamento con NH4OH 10% Attrition resist. with NH4OH 10%	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Discreta Fair	Ottima Optimal	Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance
Resistenza sfregamento con HCl 10% Attrition resist. with HCl 10%	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Discreta/Buona Fair - Good	Ottima Optimal	Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance
Effetto test Cif ammoniacale Test with abrasive ammonia polisher	Sensibile asportazione High detaching	Invariato Same	Invariato Same	Lieve asportazione Light detaching	Invariato Same	Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance
Effetto test Glassex Aceto Test with acetic glass polish	Lieve alone Light shadow	Invariato Same	Invariato Same	Lieve alone Light shadow	Invariato Same	Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance
Resistenza all'alcool Alcohol resistance	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Ottima Optimal	Resistenza test in nebbia salina acetica Acetic saline spray test wear resistance

Al termine delle prove di caratterizzazione sono risultati ottimali i seguenti 3 rivestimenti:

- 1 ➔ Nitruro di zirconio (ZrN) su un interlayer di nichel lucido ottenuto per via galvanica tradizionale prodotto su una base di ottone (OT58);
- 2 ➔ Carbo nitruro di titanio su un interlayer di nichel lucido ottenuto per via galvanica tradizionale prodotto su una base di ottone (OT58);
- 3 ➔ Nitruro di zirconio (ZrN) senza nessun tipo di interlayer ovvero ottenuto direttamente su una base di ottone (OT58).

After the characterisation and test campaign the following three types of coating were considered as optimal solutions:

- 1 – Zirconium nitride deposited on polished electroplated Nickel interlayer on brass (OT58)
- 2 – Titanium carbo-nitride deposited on polished electroplated Nickel interlayer on brass (OT58)
- 3 – Titanium carbo-nitride deposited on polished electroplated Nickel interlayer on brass Zirconium nitride directly deposited on brass (OT58).

PROGETTAZIONE, COSTRUZIONE E INSTALLAZIONE  
DELL’IMPIANTO SPERIMENTALE

Per la realizzazione dei rivestimenti ottimali su scala industriale TT Ferioli & Gianotti SpA – Divisione Genta-Platit in collaborazione con Thermi Platin ha progettato **un impianto pilota PVD ad elevata produttività dedicato ai rubinetti per rendere la tecnologia sostenibile dal punto di vista economico.**

A supporto del processo di deposizione PVD sono state progettate e costruite specifiche attrezzature per il pre-trattamento (pre-cleaning) di grandi quantità di componenti di rubinetti. Il sistema è caratterizzato da un impianto di deposizione PVD costituito da più camere collegate fra loro per le differenti fasi di deposizione PVD al fine di rendere la produzione flessibile.

CARATTERISTICHE TECNICHE DELL’IMPIANTO

- ➔ Costruttore: Bloesch-Platit (Grenchen – Svizzera);
- ➔ Dimensioni globali delle camere:  
LxHxS = 2.200 mm x 1.200 mm x 1200 mm;
- ➔ Sorgenti catodiche (di zirconio e titanio): predisposizione per n.8 catodi “Magnetron Arc” di dimensioni 800 mm x 150 mm;
- ➔ Caroselli porta pezzi in acciaio: n. 4 (iniziali) di dimensioni LxHxS = 2000 mm x 1000 mm x 1000 mm, costruiti in modo da alloggiare i differenti tipi di componenti di rubinetti da rivestire;
- ➔ Valvole: n.2 valvole a saracinesca per le porte di apertura a chiusura;
- ➔ Sistema di pompaggio per il vuoto composto da n.3 pompe, di cui 1 pompa meccanica, 1 pompa roots e 1 pompa turbomolecolare “Drag-TP Pfeiffer TMH 1600”;
- ➔ Sistema di riscaldamento dei pezzi da rivestire con serpentine posizionate sulle pareti delle camere di carico e di deposizione;
- ➔ Sistema di raffreddamento dei pezzi rivestiti con serpentine ad acqua forzata (sistema chiuso) posizionate nella camera di deposizione e nelle camere di scarico;
- ➔ Sistema di movimentazione dei caroselli porta-pezzi fra le camere dell’impianto;
- ➔ Sistema di immissione e controllo dei gas di processo (Argon, Azoto, Acetilene);
- ➔ Sistema di distribuzione di potenza elettrica (3x380/400V, 200A) per ionizzare i gas di processo (glow discharge).

Sperimentazione rivestimenti

In seguito al collaudo di produzione su scala industriale e al controllo della qualità dei prodotti finiti realizzati tramite l’impianto, Pains S.p.A. ha iniziato ad eseguire una validazione industriale attraverso la produzione e la fornitura di lotti di rubinetti rivestiti da TT Ferioli & Gianotti SpA – Divisione Genta-Platit alla propria migliore clientela nazionale ed internazionale.



DESIGN MANUFACTURE AND INSTALLATION OF THE PILOT PLANT

TT Ferioli & Gianotti SpA- Divisione Genta-Platit, in collaboration with Thermi-Platin designed the economic and technologically sustainable **pilot PVD coating system with high productivity, dedicated to tap components. Specific washing equipment was designed and built to provide substrate pre-treatment** (pre-cleaning) of a large quantity of taps, supporting the PVD coating process. The PVD system is characterized by several connected chambers dedicated to different PVD process steps realising production flexibility.  
The principle system technical specifications are:  
Builder: Bloesch-Platit (Grenchen-Switzerland); Total chambers volume:LxHxS= 2.200 mm x 1.200 mm x 1200 mm; Arc evaporators (Zirconia and Titanium): predisposition for n. 8 800 mm x 150 mm“Magnetron Arc”-type cathodes; n. 4 LxHxS = 2000 mm x 1000 mm x 1000 mm steel substrate-holder carousels built in order to fit tap components of different shape and size; Valves: n.2 slide valves for opening and closing doors; Vacuum Pumping system composed by: n.3 pumps: 1 mechanical pump, 1 roots pump, 1 turbomolecular pump “Drag-TP Pfeiffer TMH 1600”; Cooling close-system composed by coils for forced water flow placed in the coating and evacuation system chambers; Heating system composed by coils placed on the multi-chamber walls; carousel to provide relative motion between substrates and chamber walls; Gas inlet control system (argon, nitrogen, acetylene); Electric power (3x380/400V, 200A) distribution system to: ionize process gases (glow discharge). Following coating system on-site test and products characterisation, Pains provided industrial validation through delivery of coated products by TT Ferioli & Gianotti SpA - Divisione Genta-Platit to Pains’s best national and international customers.

TECHNICAL, ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS

This phase of the project was realised by Painsi, Genta, RMP2, Thermi-Platin and Environment Park. The analysis was finalized to evaluate the possibility of replacing galvanic chromium process with PVD process with high productivity for taps and valves industry.

Technical and economic sustainability

PVD arc evaporation assisted by magnetic field, is the “clean” coating technology employed in this project.

During the project a dedicated experimental and pre-industrial large plant, was developed, in order to realise coating with better technical qualities and assuming minimum environmental impact.

This plant was designed to coat in batch or semi-continuous, made brass taps and valves components of different sizes, able to realise coatings with cost comparable to the galvanic process.

The specific characteristics requested to this technology are:

- Coating of taps’ components having a complex shape and different sizes; this coating must have better technical qualities than galvanic treatments (in terms of wear and abrasion resistance, and surface hardness).
- Realisation of different surface colourings, high chromatic repeatability on different types of coated components;
- Replacing of Chromium electro-deposition on brass by PVD coating developed on wear resistant chemical or elettrolitic “intelayer” or on interlayer obtained by a PVD process (with a basis of Cr, Mo, Ti, etc.).

L’analisi di sostenibilità economica riportata a fianco è stata effettuata sulla base di due scenari possibili (tre turni o due turni produttivi giornalieri), prevedendo un ammortamento degli investimenti iniziali su base quinquennale, considerando costi medi di personale specializzato per la gestione degli impianti PVD e tenendo presente la capienza del reattore dell’impianto innovativo (media di 800 componenti per carica). Come si evince dal prospetto, in tali scenari il costo di rivestimento per componente trattato con processo PVD risulta comparabile con il costo del trattamento galvanico corrispondente.

Cost of coating per component treated with PVD process is comparable with the cost of the corresponding galvanic treatment as we can deduce the economic analysis based on two possible scenarios: two or three daily productive shifts, amortization of beginning investments on five-year basis and considering medium cost of specialized personnel for the PVD implant’s direction and the reactor’s capacity of innovative and implant (800 components for batch).

Questa fase del progetto è stata condotta da Painsi, Genta, RMP2, Thermi-Platin ed Environment Park. L’analisi era finalizzata a valutare la possibilità dal punto di vista tecnico, economico ed ambientale di sostituire il trattamento galvanico di cromatura con un processo PVD ad alta produttività nel settore dei rubinetti.

Sostenibilità tecnica ed economica

La tecnologia di rivestimento “pulita” che è stata utilizzata in questo progetto, è il processo PVD (Physical Vapour Deposition) con evaporazione ad arco assistita da campo magnetico.

Il progetto ha previsto lo studio e la messa in opera di un impianto sperimentale pre-industriale PVD di grandi dimensioni, utilizzando la tecnologia PVD con evaporazione ad arco assistita da campo magnetico, per produrre rivestimenti con caratteristiche superiori a quelle dei trattamenti galvanici. L’impianto progettato per il rivestimento in batch ed in semi-continuo di componenti decorativi della rubinetteria e del valvolame di differenti dimensioni realizzati in ottone è stato costruito con l’obiettivo di produrre depositi con costi comparabili a quelli dei trattamenti galvanici.

Le caratteristiche specifiche richieste a questa tecnologia sono state le seguenti:

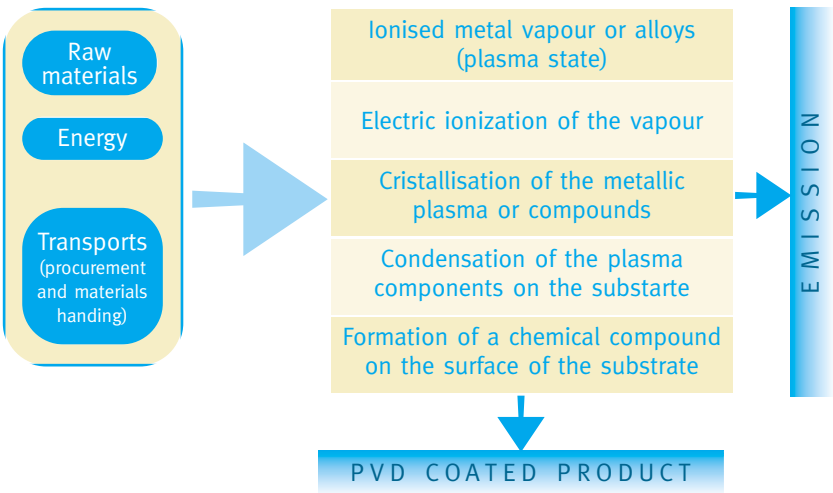
- rivestimento di parti di rubinetti di forma complessa e dimensioni differenti con riporti aventi caratteristiche tecniche superiori a quelle degli attuali trattamenti galvanici (in termini di resistenza all’usura, all’abrasione, e di durezza superficiale);
- ottenimento di differenti colorazioni superficiali, di costanza e ripetibilità cromatica molto elevata in relazione a diverse tipologie di pezzi rivestiti;
- sostituzione del processo di cromatura di componenti in ottone con un riporto PVD da applicare su un “interstrato” anticorrosivo di nichel chimico o elettrolitico o su un interstrato ottenuto anch’esso con processo PVD (a base di Cr, Mo, Ti, ecc.).

Analisi sostenibilità economica Economic analysis	Ipotesi 3 turni 3 cariche per turno (6 cariche al giorno) 3 shifts of 3 batches/shift (9 batches/day)	Ipotesi 2 turni 3 cariche per turno (6 cariche al giorno) 2 shifts of 3 batches/shift (6 batches/day)
Costo impianto PVD PVD unit Cost	870.000 870.000	870.000 870.000
Costo Impianto pre-lavaggio in continuo Washing unit Cost	220.000 220.000	220.000 220.000
Ammortamento investimento iniziale (anni) Amortisation of the initial investment (years)	5 5	5 5
Costi per carica (euro/carica) Cost/batch (Euro/batch)	98,06 98,06	148 148
Costi unitari personale (euro/carica) Workers Unit cost (Euro/batch)	40,13 40,13	40,13 40,13
Costi totali per carica (euro/carica) Total cost/batch (Euro/batch)	238,19 238,19	288,13 288,13
Costi totale medio per componente (euro/carica) Average total cost per component (Euro/batch)	0,298 0,298	0,360 0,360

Al fine di accertare e misurare l’effettivo impatto ambientale connesso alle tecnologie galvaniche convenzionali rispetto alla tecnologia innovativa di deposizione PVD è stata realizzata un’analisi dettagliata del tipo LCA (Life Cycle Assessment) in cui si evidenziano prevalentemente gli aspetti di impatto globale e si considerano gli impatti locali in termini di prospettiva.

Nell’analisi di impatto globale sono stati definiti i limiti del sistema, considerando i processi in relazione alla loro interazione con l’ambiente, con particolare riferimento a:

- impiego di materie prime
- impiego di energia, sulla base del mix energetico italiano,
- emissioni in aria, acqua e rifiuti solidi con effetti globali sull’ambiente



ENVIRONMENTAL IMPACT COMPARATIVE ANALYSIS

To evaluate and measure the effective environmental impact due to the conventional galvanic technologies compared to the innovative PVD deposition a detailed LCA (Life Cycle Assessment) analysis, in which global impact issues are principally considered and local impacts are taken into account in terms of perspective has been realised.

In the global impact analysis system limits were defined by considering the processes in relation to their interaction with the environment, in particular:

- raw material use,
- energy use, referred to the Italian energy mix base,
- emissions in air, water and solid waste with their global environmental effects.

In the process analysis two technologies were compared: the PVD (Physical Vapour Deposition) technique and the galvanic process for Nickel and Chromium (Ni/Cr-VI) plating, separately.

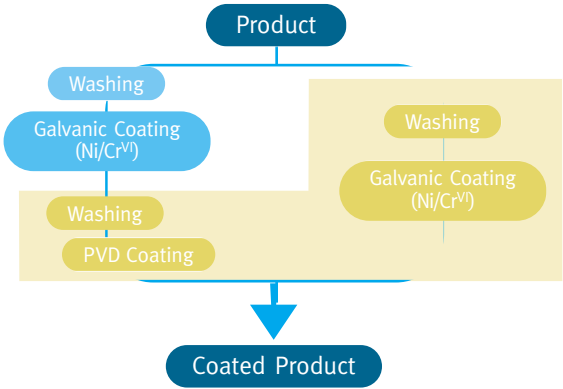
This allowed independent analysis of the PVD process that need a functional deposition of galvanic interlayers from those not requiring interlayers.

In particular, the analysis was restricted to the vapour-phase deposition of Titanium nitride and carbo-nitride (TiN, TiCN).

The numerical computation and impact evaluation based on the ISO 14040 and ISO 14042 standards followed data collection of real process compared with theoretical evaluation of energy and materials consumption.

Nell’analisi di processo sono state confrontate separatamente due tecnologie: la tecnica PVD (Physical Vapour Deposition) e il processo galvanico per la deposizione di nichel e cromo esavalente (Ni/Cr-VI).

Questo ha permesso di analizzare in modo indipendente i processi di deposizione PVD che prevedano la deposizione preventiva di interstrati galvanici.



In particolare l’analisi è stata limitata alle deposizioni in fase di vapore di nitruro e carbo-nitrato di titanio (TiN, TiCN).

Alla raccolta dei dati relativa a processi effettivamente realizzati e confrontati con valutazioni teoriche sul consumo energetico e materiali in ingresso, è seguita l’elaborazione elettronica e la valutazione di impatto sulla base degli standard ISO 14040 ed ISO 14042.

IMPATTO AMBIENTALE GLOBALE

ENVIRONMENTAL GLOBAL IMPACT

The global environmental impact results are shown in the following table.  
As shown, galvanic processes, compared with the PVD technology, exhibit higher values in all the considered parameters, except for the photosmog parameter.

The global impact comparative analysis yields the following results:

- the PVD indirect impact is potentially removable and can be substantially reduced through a suitable energetic supplying (ex. renewable sources, referred to a less impact energy-mix compared to the Italian one), while the galvanic one cannot be eliminated because it's intrinsic to the electro-plating process and connected material supplying;
  - to realise a PVD coating **only 1-2 nm of ceramic deposition are necessary**, in opposition to the 10 nm (minimum) of the galvanic one: this brings to a consistent energy and raw material saving;
  - a PVD coating has an **estimated life time of 10 times longer than the equivalent galvanic deposition one**
- Considering coating's functional thickness and life time, the global impact of the PVD process would result more than one order of magnitude lower compared to the galvanic process.

The comparative evaluation of local impact shows that the **PVD local impact is practically zero**, yielding no emissions into the environment.  
Considering the major environmental impact aspects (not removable) and taking into account the direct and indirect factors, galvanic coating is subject to the following **criticalities**:  
– INPUT: high Ni, Cr, water consumption;  
– OUTPUT: emissions in air, production of exhaust solution - sources of Nickel and chromium-VI- with relevant local impact.

I risultati relativi all'impatto ambientale globale sono illustrati nella tabella sottostante. Come si può notare i processi galvanici, rispetto alla tecnologia PVD, presentano valori superiori per tutti i parametri considerati, ad eccezione del parametro di photosmog.

Indicatore Indicator	Unità Units	Rivestimenti TiCN/TiN TiCN/TiN coating	Rivestimenti Ni + Cr Ni + Cr coating
GWP100 GWP100	g CO2 g CO2	21000 21000	23720 23720
Acidificazione Acidification	mol H+ mol H+	14 14	91 91
Eutrofizzazione Eutrophication	g O2 g O2	445 445	926 926
Dannoso per l'ozono Ozone depletion	g CFC-11 g CFC-11	< 0,001 < 0,001	< 0,001 < 0,001
Photosmog Photo-smog	g C2H4 g C2H4	61 61	41,9 41,9

Inoltre, dall'**analisi comparativa di impatto globale** emerge che:  
→ **l'impatto indiretto del PVD è potenzialmente eliminabile e sostanzialmente riducibile** attraverso un approvvigionamento energetico opportuno (es. fonti rinnovabili, riferimento ad un mix energetico a minore impatto, rispetto al mix energetico italiano), mentre quello della Galvanica non è eliminabile in quanto intrinseco al processo di elettrodeposizione ed approvvigionamento delle materie prime;  
→ per realizzare un rivestimento PVD **sono necessari 1-2mm di deposito ceramico di rivestimento contro 10 mm (minimi) di quello galvanico**: questo comporta un notevole risparmio energetico e di materie prime;  
→ un rivestimento PVD ha una **durata (tempo di vita) stimata di circa 10 volte superiore al deposito galvanico equivalente**.

Quindi, tenendo conto degli spessori funzionali e della durata dei rivestimenti, l'impatto globale del processo PVD risulterebbe oltre dieci volte inferiore a quello del processo galvanico.

Per quanto riguarda la **valutazione comparativa di impatto locale**, i risultati evidenziano un **impatto locale diretto del PVD praticamente nullo**, non avendo emissioni di sorta nell'ambiente.  
Considerando gli aspetti ambientali principali (non eliminabili) e tenendo conto di fattori diretti ed indiretti, sono imputabili al processo galvanico le seguenti **criticità**:  
→ INPUT: elevato consumo di Ni, Cr, acqua  
→ OUTPUT: emissioni in aria, produzione di soluzioni esauste- sorgenti di nichel e cromo esavalente con conseguente impatto locale rilevante.

CONCLUSIONI

- Il progetto ha prodotto risultati estremamente interessanti per lo sviluppo tecnologico e l'ottimizzazione dei processi PVD per applicazioni decorative ed ha permesso di provare **la validità economica del processo**, dimostrandone altresì **la rilevanza in termini di abbattimento sostanziale dell'impatto ambientale**.
- L'analisi e la scelta dei rivestimenti ottimali, congiuntamente all'ottimizzazione dei processi di rivestimento, ha provato la possibilità di sostituire processi galvanici altamente inquinanti a favore di soluzioni complementari e sinergiche nel pieno rispetto dell'ambiente.
- La realizzazione di un impianto efficiente e flessibile per la produzione di rivestimenti su scala industriale, congiuntamente alle caratteristiche tecniche ed estetiche superiori delle superfici così realizzate hanno permesso una **rapida diffusione dell'interesse e della propensione ad affrontare soluzioni tecnologiche innovative da parte delle piccole-medie imprese**.
- La validità economica, estetica e funzionale dei rivestimenti ottenuti ha contribuito a stimolare il mercato e l'offerta di soluzioni competitive da parte dei produttori di rubinetti.
- **La valenza dei risultati del progetto Clean Deco è ampia e trascende la specifica applicazione considerata, evidenziando le potenzialità della tecnologia e le possibilità di applicazione in altri campi decorativi e decorativi-funzionali**.

CONCLUSION

During this project interesting results were obtained and efforts were dedicated to the technological development and optimization of PVD process for decorative applications.  
**Economic validity of the process could be tested, and relevance in terms of minimal environmental impact was proven.**

The analysis and the choice of the optimal coatings along with the optimization of PVD process, proved the possibility of substituting dangerous and highly polluting processes with synergic and complementary solutions compliant with environmental preservation and safety prescriptions.

The realisation of an efficient and flexible plant dedicated to the production of coatings on industrial scale, together with better technical and aesthetic coating characteristics allowed a **rapid diffusion of interest and propensity of SMEs to face technological and innovative solutions**.

Economic, aesthetic and functional validity of realised process and coatings contributed to spur the market and the offer of competitive solutions coming from taps producers.

The value added of Clean Deco project results is wide and overcomes the specific considered application, underlining the technology potential and the possible application to other decorative and decorative-functional production fields.





>>> CLEAN | DECO



A N | D E C O

ENVIRONMENT  
PARK

Environmental Park s.p.a.

Parco scientifico e tecnologico per l'ambiente  
via Livorno 60 - 10144 Torino Italy  
[www.envipark.com](http://www.envipark.com) | [www.cleandeco.com](http://www.cleandeco.com)  
tel. +39 011 22.57.234