Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio tribologico e microstrutturale di

rivestimenti termospruzzati per contatti

albero/cilindro in motori



CANDIDATO

Fabio Angeli

RELATORE

Prof. Carla Martini

CORRELATORI

Prof. Lorella Ceschini

Ing. Fabio Rotundo

Sessione III

Anno Accademico 2012-2013

INDICE

INTRODUZIONE E SCOPO	
Capitolo 1: ATTRITO E USURA	9
1.1 Introduzione	9
1.2 Attrito	
1.2.1 Componente Adesiva	
1.2.2 Componente Abrasiva	
1.3 Usura	
1.3.1 Usura Adesiva	
1.3.2 Usura Abrasiva	
1.3.3 Usura Tribossidativa	
1.3.4 Usura per Fatica Superficiale	
1.4 Processi di Usura	
1.4.1 Usura per Strisciamento	
1.5 Tribologia delle superfici rivestite	
Capitolo 2: RIVESTIMENTI E TRATTAMENTI ANTIUSURA/AN	NTIATTRITO29
2.1 Cementazione	
2.1.1 Cementazione solida	
2.1.2 Cementazione liquida	
2.1.3 Cementazione gassosa	
2.1.4 Trattamento termico dopo cementazione	
2.2 Rivestimenti termospruzzati	
2.2.1 Introduzione	
2.2.2 Microstrutture	
2.2.3 Proprietà Meccaniche	
2.2.4 Spruzzatura a fiamma o Air Flame Spray (AFP)	
2.2.5 Air Plasma Spray (APS)	

Capitolo 3: MATERIALI E METODI	45
3.1 Materiali	46
3.2 Caratterizzazione pre-prova	
3.2.1 Rugosità, durezza e microstruttura	
3.2.2 Caratterizzazione metallografia in sezione trasversale	49
3.2.3 Diffrattometria di raggi X (XRD)	
3.3 Prove tribologiche pattino su cilindro	
3.4 Caratterizzazione post-prova	53
3.4.1 Profilometria a stilo	53
3.4.2 Microscopio Multifocale e Microscopio Elettronico a Scansione (Sl	EM)53
Capitolo 4: RISULTATI	55
4.1 Caratterizzazione pre-prova	55
4.1.1 Rugosità, durezza e microstruttura	55
4.1.2 Caratterizzazione metallografica in sezione trasversale	59
4.1.3 Caratterizzazione microstrutturale	63
4.2 Prove tribologiche pattino su cilindro	66
4.2.1 Metco 442 APS	67
4.2.2 Metco 445 APS	73
4.2.3 Amdry 1371 APS	80
4.3 Analisi post-prova delle piste di usura per l'identificazione dei meccanis	smi di usura
	86
4.3.1 Microscopio Multifocale	
4.3.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	90
4.4 Discussione	
4.4.1 Prima fase (configurazione motore reale)	
4.4.2 Seconda fase (valutazione usura intrinseca dei rivestimenti)	
Capitolo 5: CONCLUSIONI	110
BIBLIOGRAFIA	

Appendice A: TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE	115
A.1 Tribometro pattino su cilindro	115
A.2 Profilometro	115
A.3 Microdurometro	117
A.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	118

Appendice B: DOCUMENTAZIONE INTEGRALE DELLE PROVE

TRIBOLOGICHE	121
B.1 Configurazione "prima fase"	
B.1.1 Rivestimento Metco 442 APS	
B.1.2 Rivestimento Metco 445 APS	
B.1.3 Rivestimento Amdry 1371 APS	
B.1.4 HCr	
B.2 Configurazione "seconda fase"	
B.2.1 Rivestimento Metco 442 APS	
B.2.2 Rivestimento Metco 445 APS	
B.2.3 Rivestimento Amdry 1371 APS	

INTRODUZIONE E SCOPO

Lo scopo di questa tesi è stato quello di migliorare la vita in esercizio di componenti soggetti a strisciamento in motori

studiandone il comportamento tribologico.

Lo studio in esame è avvenuto con la collaborazione della ditta

presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Bologna.

I motori	sono adatti per generare
trovano quindi applicazione in	
Nello specifico,	
	può quindi esserci usura dei
componenti in esercizio con con	iseguente
Lo studio in esame si pone l'	obiettivo di valutare il comportamento tribologico dei
rivestimenti scelti nell'ambito	di un progetto di collaborazione con la ditta
prodotti per termospruzzatura	come possibili alternative per il
rivestimento attualmente impieg	gato nel contatto da strisciamento fra
allo s	copo ultimo di aumentare la vita in esercizio del motore

Capitolo 1: ATTRITO E USURA

1.1 Introduzione

La tribologia studia il comportamento delle superfici di materiali solidi in contatto ed in movimento relativo tra loro. La resistenza all'usura e la forza d'attrito non sono proprietà intrinseche di un materiale ma dipendono specificamente dal tribosistema (dal greco che $\tau \rho_{\iota} \beta o \zeta$ significa strofinare) di cui esso fa parte, cioè dal tipo di materiale antagonista, dalla natura di eventuali sostanze interposte, dall'ambiente e dai parametri di lavoro del contatto cinematico, quindi sono proprietà del sistema tribologico. La natura complessa delle superfici complica anche l'interpretazione dell'attrito e dell'usura in un determinato sistema tribologico. Quando due corpi sono posti a contatto, le caratteristiche delle loro superfici determinano la natura dell'interazione, che è sia di tipo meccanico, con la formazione di un campo di sforzi e deformazioni nella regione di contatto, sia di tipo fisico-chimico, con l'instaurazione di legami fisici o chimici tra le due superfici. Utilizzando la teoria di Hertz, si possono ricavare relazioni molto utili a quantificare gli sforzi di contatto^[1].

Da un punto di vista geometrico il contatto fra due corpi può essere di tipo conforme o non conforme.



Figura 1.1. Esempi di contatto fra superfici ideali. A sinistra è schematizzato il contatto conforme, a destra quello non conforme ^[1].

Come si può vedere dalla figura 1.1, il contatto conforme è riferito al contatto che avviene su un'area definita A_n (detta area nominale di contatto), invece quello non conforme è un contatto che inizia su un punto o una linea.

Nel contatto conforme si può ricavare la pressione nominale da una semplice relazione:

 $P_{o} = F_{N} / A_{n} (1)$

In cui F_N sta a indicare la forza applicata.

La figura 1.2 mostra l'andamento della pressione, si può notare che sugli spigoli c'è un'intensificazione degli sforzi.



Figura 1.2. Andamento della pressione nel contatto conforme.

Nel caso di contatto non conforme, gli sforzi di contatto sono molto elevati e possono essere valutati con la teoria di Hertz.

Il materiale può rispondere in tre diversi modi al carico applicato:

- Deformazione elastica (reversibile)
- Deformazione plastica (irreversibile)
- Frattura



Figura 1.3. Tipi di contatto.

Nel caso di un materiale duttile, all'aumentare della forza di contatto (F_N) si può avere deformazione plastica localizzata quando lo sforzo equivalente raggiunge, nel punto più critico della zona di contatto, la resistenza a snervamento uniassiale del materiale indicata con σ_Y . In questo caso il contatto diventa elasto-plastico ^[2].

All'aumentare del carico applicato, aumenterà la dimensione della zona plastica.

Invece si parla di contatto di tipo fragile, se la resistenza allo snervamento del materiale è elevata e la sua tenacità alla frattura è bassa: all'aumentare della forza applicata gli sforzi nella zona di contatto possono condurre a frattura fragile superficiale del materiale stesso [3]

L'ultimo punto su cui far chiarezza prima di entrare nel dettaglio dei fattori che influenzano l'attrito e l'usura, è spiegare la differenza tra l'area reale di contatto (Ar) e l'area nominale (An).



Figura 1.4. Area nominale e area reale

Come si vede dalla figura 1.4, l'area reale tiene in considerazione solo le asperità che sono realmente a contatto con la superficie antagonista: come conseguenza, l'area reale è risulta minore dell'area nominale (anche di un fattore 10^4).

Il contatto tra le asperità può essere elastico o plastico, e facendo riferimento ai valori dell'indice di plasticità si può quindi affermare che i contatti tra le asperità nel caso dei

materiali metallici siano praticamente sempre plastici ^[1]. Dato le considerazioni appena fatte si ipotizza che le asperità a contatto formino delle giunzioni plastiche. Quindi:

$$\mathbf{A}_{\mathrm{r}} = \mathbf{F}_{\mathrm{N}} / \mathbf{p}_{\mathrm{Y}}$$

In cui p_Y è la pressione di snervamento che è direttamente proporzionale a σ_Y e b (un fattore che dipende dalla geometria delle asperità a contatto). Si pone $p_Y = H$, dove H è la microdurezza del materiale più tenero. Quindi si avrà:

 $A_r = F_N / H(2)$

1.2 Attrito

Il moto relativo tra due corpi viene contrastato dall'attrito, cioè "da una forza resistente dovuta all'interazione tra le due superfici a contatto"; il lavoro necessario per vincere questa forza viene completamente dissipato sotto forma di calore e rappresenta quindi uno spreco d'energia.

Quando si parla di attrito è necessario definire in coefficiente d'attrito:

 $\mu = F_T / F_N (3)$

 F_T è detta forza di attrito: la figura 1.5 mostra cosa si intende per F_T .



Figura 1.5. Schematizzazione del moto tra due corpi a contatto.

Il coefficiente d'attrito può essere statico e dinamico, in generale quello statico è maggiore di quello dinamico in quanto la forza necessaria per avviare il moto relativo (statico) è superiore a quella che occorre per mantenerla (dinamico).

Secondo il modello di Bowden e Tabor, la forza di attrito è costituita da due contributi, una forza di adesione F_{AD} e una forza di deformazione, che può essere indicata come componente abrasiva F_{AB} .

1.2.1 Componente Adesiva

La componente adesiva è dovuta alla formazione di giunzioni adesive. Si osserva che è necessaria una forza di adesione (F_{AD}) per separare i due corpi a contatto.



Figura 1.6. Adesione tra due corpi a contatto.

Si definisce il lavoro di adesione W_{12} come lavoro specifico (per unità di superficie) necessario per separare due superfici a contatto.

$W_{12} = c(\gamma_1 + \gamma_2)$

dove γ_1 e γ_2 sono le energie superficiali dei due corpi a contatto e c è una costante che vale 1 nel caso in cui i materiali a contatto siano identici, e diminuisce all'aumentare dell'incompatibilità tra i materiali. Come strumento per prevedere la compatibilità si usa la mappa di Rabinowicz (Fig. 1.7), costruita in base ai dati di solubilità reciproca dei diversi metalli.



Figura 1.7. Mappa di Rabinowicz^[1,4].

La definizione di compatibilità tribologica tra due materiali non è semplice. Nel caso dei metalli, si può ritenere che due metalli siano compatibili quando dai diagrammi di fase si evince che hanno un'elevata mutua solubilità e che sono in grado di formare composti intermetallici ^[1].

Definito il lavoro di adesione, è possibile valutare le informazioni ricavabili dalla componente adesiva. E' noto che:

 $F_T = F_{AD} + F_{ABR}$

- Se i corpi a contatto hanno durezza confrontabile si può dire che $F_T = F_{AD}$.
- $F_{AD} = A_r \tau_m (4)$ ^[2]. Dove τ_m sta a indicare lo sforzo tangenziale necessario per rompere le giunzioni, che si sono formate a seguito dell'applicazione di una pressione di contatto elevata, vedi figura 1.6.
- Si sostituisce A_r dell'equazione (4) con la (2) e si ottiene $F_{AD} = (F_N/H) \tau_m (5)$.
- Dall'equazione (3), usando l'ipotesi che $F_T = F_{AD}$, si ottiene $F_N = F_{AD}/\mu_{AD}$ (6).
- Si sostituisce F_N dell'equazione (6) nella (5) e si ottiene:

 $\mu_{AD} = \tau_m / H (7)$

Dall'equazione (7) si possono trarre alcune informazione che saranno utili nella pratica:

- 1. Il μ sarà tanto più basso quanto maggiore è la durezza dei materiali a contatto e quanto minore è lo sforzo necessario per rompere le giunzioni interfacciali.
- 2. Utilizzare un materiale a basso sforzo di taglio depositato in strato sottile su un substrato duro, è un modo efficace per ridurre il coefficiente d'attrito.

Si può dire che all'aumentare del lavoro di adesione aumenterà anche la formazione di giunzioni interfacciali, quindi aumenta anche lo sforzo tangenziale necessario per rompere le giunzioni τ_m .

 $\mu_{AD} = \tau_m / H ~\approx W_{12} / H ~(8)$

Infatti ne consegue che utilizzare un materiale scarsamente compatibile chimicamente con l'antagonista per modificare la superficie è un modo efficace per ridurre il coefficiente d'attrito.

Si prenda in esame la relazione: $F_T = F_{AD} + F_{ABR}$

La componente abrasiva non è trascurabile nel caso in cui i corpi a contatto presentino una differenza di durezza del 20-30%: nel caso si presentassero queste condizioni, ci potrebbero essere notevoli deformazioni plastiche locali.

L'interazione abrasiva può essere a due o a tre corpi. Quella a due corpi può avvenire quando le asperità di uno dei due corpi a contatto sono più dure del corpo antagonista oppure quando in uno dei due corpi si sono incastonate particelle dure: un metodo per moderare la componente abrasiva è quello di limitare la rugosità del materiale più duro. Invece l'abrasione a tre corpi può avvenire quando in mezzo ai due corpi principali sono presenti particelle molto dure che possono essere più dure di uno o entrambi i corpi, e durante lo strisciamento le particelle sono in grado di rotolare. Se l'abrasivo è libero di rotolare e non risulta indentato su una superficie eccessivamente tenera, il coefficiente di attrito può risultare inferiore al caso dell'abrasione a due corpi.



Figura 1.8. Schematizzazione che illustra l'interazione abrasiva a due corpi (a sinistra) e a tre corpi (a destra)^[1].

1.3 Usura

Si definisce usura "la progressiva asportazione di materiale dalla superficie di un solido a contatto con un corpo antagonista in moto relativo sotto carico". Come per l'attrito, anche l'usura non è una proprietà assoluta di due materiali in contatto ma dipende dalle caratteristiche del sistema tribologico. Ci sono quattro meccanismi che in base ai quali è possibile spiegare ogni processo di usura ^[5,6]:

- Usura adesiva
- Usura abrasiva
- Usura tribossidativa
- Usura per fatica superficiale



Figura 1.9. Principali meccanismi di usura. Rispettivamente: a) Adesione, b) Abrasione, c) Fatica superficiale e d) Tribossidazione.

1.3.1 Usura Adesiva

Con usura adesiva si indica il meccanismo in cui la formazione di giunzioni adesive tra le asperità a contatto svolge un ruolo fondamentale per la formazione dei frammenti di usura. La teoria di Archard aiuta a descrivere questo meccanismo. Prima di vedere nel dettaglio l'equazione di Archard, bisogna definire il tasso di usura:

W = V/S

In cui V sta a indicare il volume di usura, invece S indica la distanza di strisciamento percorsa.



Figura 1.10. Definizione di distanza di strisciamento e volume di usura ^[1].

L'equazione di Archard è la seguente ^[4]:

 $W = K_{ad} \bullet A_r = K_{ad} \bullet (F_N/H)$

La costante K_{ad} (coefficiente di usura adesiva) rappresenta quindi la frazione di giunzioni che danno luogo alla formazione di un frammento di usura. Prendendo in esame le asperità a contatto, è stato osservato sperimentalmente che durante lo strisciamento avvengono particolari fenomeni.

Questi fenomeni sono ^[1,7]:

- le ripetute deformazioni plastiche alle asperità possono indurre locali fenomeni di fatica oligociclica o di accumulazione della deformazione plastica per *ratchetting* (si intende per *ratchetting* una continua accumulazione di deformazione plastica a ogni sollecitazione, che può avvenire quando lo sforzo applicato è superiore a un valore critico); questi processi possono coinvolgere anche zone estese subsuperficiali e contribuire all'indebolimento locale del materiale e quindi alla formazione di un frammento di usura;
- Raramente il frammento abbandona subito il sistema tribologico; può infatti trasferirsi sul materiale antagonista o, nel caso di strisciamenti prolungati, mescolarsi con altri frammenti provenienti dall'antagonista e formare uno strato tribologico sulla superficie dei corpi a contatto.

Si può affermare che K_{ad} sia direttamente proporzionale al lavoro di adesione W_{12} e lo sia inversamente alla durezza, dato che la fatica oligociclica o il *ratchetting* dipendono direttamente dalla durezza. Possiamo quindi dire che K_{ad} è direttamente proporzionale anche al coefficiente d'attrito μ_{AD} (8).

I frammenti di usura possono avere diverse morfologie. Se la durezza dello strato tribologico è simile a quella delle zone sub-superficiali, i frammenti che si formano hanno la tipica morfologia a scaglie: in questo caso si parla di usura per delaminazione. Se, invece, la durezza delle zone sub-superficiali è molto inferiore a quella dello strato tribologico, lo strato stesso sì mescola con il metallo base e quindi non si formano scaglie, ma frammenti di forma irregolare e spessore non molto inferiore alla loro larghezza ^[8].

1.3.2 Usura Abrasiva

L'usura abrasiva è il risultato dell'azione di particelle dure o asperità superficiali che abradono la superficie del corpo a durezza minore (usura a due corpi), o che rimangono intrappolate, libere di rotolare, tra i 2 corpi a contatto (usura a tre corpi). Bisogna poi fare la distinzione tra il caso di usura di materiali a comportamento duttile e quelli a comportamento fragile.

Si esamini ora il caso dei materiali a comportamento duttile: in genere, in questo caso si ha interazione abrasiva quando la durezza del corpo abrasivo è del 20-30% superiore a quella del corpo abraso. Si prenda il caso dell'usura a due corpi, sì consideri il cono in figura 1.11 come una asperità o particella abrasa, che nel suo movimento produce una deformazione plastica del materiale antagonista.



Figura 1.11. Azione abrasiva per microaratura e microtaglio.

Ci sono due casi limite:

- Microaratura o aratura ideale (ploughing): in questo caso tutto il materiale fluisce plasticamente ai lati del solco, quindi l'usura è nulla anche se la superficie è comunque danneggiata.
- Microtaglio (cutting): in questo caso tutto il materiale è rimosso, quindi l'usura è massima.

All'aumentare dell'angolo di attacco (θ) dell'asperità o della particella abrasiva, si osserva una transizione da aratura ideale a microtaglio. Tutto questo è confermato dalla relazione ^[9]:

 $W = (2tg \theta / \pi) \bullet (F_N/H) = K_{abr} \bullet F_N/H$

dove K_{abr} è detta coefficiente di usura abrasiva.

Nel caso di usura a tre corpi, il coefficiente di usura abrasiva è inferiore rispetto al caso di usura a due corpi, e tipicamente varia tra 10^{-3} e 10^{-4} , perchè le particelle possono rotolare tra i corpi a contatto, dissipando energia e arrotondando gli spigoli.

Per quel che riguarda i materiali fragili, i meccanismi di usura abrasiva sono dominati da fenomeni di frattura fragile. Le cricche radiali, che portano alla formazione del frammento di usura, si formano quando il carico normale F_N supera un valore critico, che dipende dalla tenacità a frattura (Kc) e la durezza.

 $W = F_N^{5/4} / (K_c^{3/4} H^{1/2})$

Quindi ricapitolando:

- Per i materiali fragili si avrà usura per frammentazione, e la loro resistenza all'usura abrasiva aumenta all'aumentare della tenacità.
- Per i materiali duttili si avrà usura per deformazione plastica, e la loro resistenza all'usura abrasiva aumenta all'aumentare della durezza.

1.3.3 Usura Tribossidativa

In questo caso entra in gioco l'azione dell'ambiente ossidante, in pratica l'usura triboossidativa è una azione combinata di ossidazione e contatto tribologico.



Figura 1.12. Modello di Quinn per l'usura ossidativa.

Una spiegazione del meccanismo viene data dal modello di Quinn, come si vede dalla figura 1.12 lo si può dividere in quattro passaggi:

- 1. La superficie metallica esposta comincia a coprirsi di una patina di ossido;
- 2. Continua la crescita della patina di ossido;

- Quando lo spessore della patina raggiunge un valore critico, essa si stacca, esponendo all'ossidazione la superficie sottostante;
- 4. Le scaglie di ossido distaccate divengono detriti di usura.

In pratica i materiali a contatto si trovano a temperature molto elevate; la temperatura di *flash* (la temperatura delle asperità a contatto) raggiunge valori così elevati da promuovere un'ossidazione diretta delle asperità a contatto, con una cinetica di reazione sufficientemente elevata. L'ossido cresce quindi in corrispondenza delle asperità, finche si rompe una volta raggiunto uno spessore critico Z_c , dopo un intervallo t_c , formando così un frammento di usura. La superficie può riossidarsi e il processo continua. Poiché l'ossidazione coinvolge essenzialmente le asperità che vengono a contatto, il tasso di usura (W) dipende direttamente dall'area reale di contatto (A_r), oltre che, naturalmente, dalla cinetica di ossidazione ^[1]. Il tasso di usura può essere quindi espresso con la seguente relazione ^[10]:

 $W = (C k / (v Z_c)) F_N/H = K_{ox} (F_N/H)$

Dove C è una costante del materiale che dipende dalla stechiometria della reazione di ossidazione, v è la velocità di strisciamento, K_{ox} è il coefficiente di usura tribossidativa e k è il coefficiente di ossidazione esprimibile con la reazione:

$$K = A \exp[-Q/(RT_f)]$$

Dove A è la costante di Arrhenius, Q è l'energia di attivazione del processo di ossidazione e R è la costante dei gas.

Il coefficiente di usura tribossidativa (K_{ox}), per uno stesso accoppiamento, è inferiore di uno o due ordini di grandezza rispetto a quello adesivo (K_{ad}). Questo è dovuto al fatto che gli ossidi superficiali svolgono un'azione lubrificante e protettiva. Concludendo, si può dire che generalmente l'usura ossidativa implica usura moderata e attrito basso.

1.3.4 Usura per Fatica Superficiale

Nel moto relativo sotto carico non si verificano soltanto fenomeni di adesione e tribossidazione. Se la sollecitazione superficiale è di tipo periodico, la superficie del metallo più tenero viene inizialmente spianata dalle asperità del materiale antagonista e, ad ogni passaggio, sottoposta a sollecitazioni cicliche più o meno forti a seconda del carico e del coefficiente d'attrito. La zona corticale del metallo ne risulta talmente incrudita da rendere possibile la nucleazione di cricche subsuperficiali; a causa dei ripetuti cicli di trazione e compressione, queste si propagano parallelamente alla

superficie fino a creare delle vere e proprie lamelle facilmente asportabili (delaminazione). La presenza di discontinuità strutturali, di stati tensionali e di interfacce di separazione tra fasi di tipo diverso nella zona corticale del componente lo rendono più suscettibile a usura per fatica.

1.4 Processi di Usura

I processi di usura sono definiti facendo riferimento alle caratteristiche del moto tra i corpi a contatto (figura 1.13).



Figura 1.13. Classificazione dei processi di usura.

Nella Tabella 1.1 sono riportati diversi processi di usura con i relativi meccanismi di usura prevalenti che concorrono a determinarli.

Processo di	Meccanismi			
				Fatica
usura	Adesione	Tribossidazione	Abrasione	Superficiale
Strisciamento	х	Х	Х	-
Rotolamento	-	-	-	х
Sfregamento	Х	X	-	-
Erosione	-	-	х	(X)
Roto-	x	(X)	-	-
Strisciamento		(
Abrasione	-	-	Х	-

Tabella 1.1. Principali processi di usura, con elenco dei meccanismi di usura predominanti.

Il processo di usura che riguarda il lavoro di questa tesi, cioè quello che si verifica nelle condizioni di riferimento per le prove di laboratorio, è il processo per strisciamento.

1.4.1 Usura per Strisciamento

I meccanismi che determinano il danneggiamento superficiale di due corpi a contatto e in mutuo strisciamento sono l'adesione e la tribossidazione. Se il sistema tribologico è caratterizzato dalla presenza di particelle dure, si può avere anche abrasione. Quando è presente, l'usura abrasiva da particelle dure è molto più intensa di quella indotta dall'adesione o dalla tribossidazione, e determina l'intensità del processo di usura complessivo^[1].

Prendendo in esame la figura 1.10, si può intuire che durante lo strisciamento tra due corpi a contatto, il volume di usura (V) aumenta con la distanza di strisciamento (s). Nella figura 1.14 è mostrato l'andamento del volume di usura sulla distanza di strisciamento.



Figura 1.14. Tipica evoluzione del volume di usura con la distanza di strisciamento^[1].

Prendendo in considerazione il tasso di usura W (dato da $\Delta V/\Delta s$) si possono distinguere tre fasi ^[5,11].

- Run-in (o rodaggio). In questa fase il tasso di usura è molto alto, questo è dovuto al fatto che le superfici a contatto si usurano finché la conformità del contatto è ottimizzata (esempio: si annullano possibili disallineamenti) o finché le superfici vengono pulite dalla presenza di ossidi o altri contaminanti.
- Stadio 1. Terminata la fase di rodaggio si arriva allo stato stazionario, dove di solito si arriva a un tasso di usura inferiore rispetto al rodaggio. Questo è lo stadio principale del processo tribologico, controllato da uno dei meccanismi di usura.
- Stadio 2. E' possibile che dopo una certa distanza di strisciamento si abbia una transizione nel tasso di usura (in figura 1.14 aumenta, ma può anche diminuire), dovuta ad una transizione nel meccanismo di usura.

Quando si è in condizioni di usura tribossidativa, come si è detto in precedenza, il tasso di usura è inferiore rispetto al caso di usura adesiva. In questo caso si dice che l'usura è moderata, invece se il meccanismo predominante è quello di adesione si dice che l'usura è severa. Di solito la formazione di uno strato tribologico non avviene subito, quindi si può osservare una fase di *run-in* caratterizzata da usura severa (adesiva o abrasiva), seguita da uno stato stazionario presente in condizioni di usura moderata (ossidativa).

Dopo il rodaggio, può succedere che:

- Il carico applicato F_N e la velocità di strisciamento siano relativamente bassi, quindi l'usura tribossidativa prevale per tutta la durata dello strisciamento;
- Il carico applicato F_N e la velocità di strisciamento siano relativamente elevati, quindi si può avere usura adesiva severa.

Il tasso di usura W può essere espresso:

 $W = K \bullet (F_N/H)$

dove K indica il coefficiente di usura e dipende dal meccanismo che controlla il processo tribologico. Dal coefficiente di usura specifico K_a , che è definito da K/H, dipende la resistenza allo strisciamento di un materiale.

Nel caso di usura per strisciamento a secco, per i metalli, si assiste spesso ad una transizione da usura moderata (ossidativa) a severa (adesiva), al raggiungimento di una temperatura superficiale critica (T_{crit}), che dipende dal prodotto della pressione nominale (p_0) per la velocità di strisciamento (v). Si può definire un valore massimo di questo prodotto superato il quale l'usura diventa severa e non accettabile.



Percorso di strisciamento

Figura 1.15. Esempio di transizione di usura nello strisciamento a secco per i metalli.

Invece se è presente un velo di lubrificante tra le superfici a contatto, l'usura del sistema tribologico può risultare bassa. Il lubrificante impedisce i contatti diretti tra le asperità, in questo modo si riduce lo sforzo di taglio medio trasmesso alle singole giunzioni. A seconda del tipo di lubrificazione, l'usura per strisciamento varierà, se si ha:

- Lubrificazione fluida, in questo caso l'usura per strisciamento è praticamente nulla, data l'assenza di contatti tra le asperità;
- Lubrificazione mista o limite, dove si può avere usura adesiva in base alla frazione di contatti metallo-metallo tra le asperità. Il lubrificante riduce di molto la disponibilità di ossigeno nelle zone di contatto e quindi l'usura tribossidativa è improbabile.

Concludendo, per ridurre il coefficiente d'attrito da strisciamento anche in assenza nominale di lubrificazione, si può:

- Accoppiare tra loro metalli tribologicamente compatibili o materiali di tipo diverso;
- Aumentare la durezza superficiale in modo da diminuire l'area reale di contatto;
- Favorire la formazione di pellicole superficiale a bassa resistenza al taglio;
- Depositare sulle superfici a contatto dei sottili strati di un metallo tenero, di un solido a struttura lamellare o di un polimero antiaderente.

Bisogna notare, che ad un basso coefficiente d'attrito non sempre corrisponde una bassa velocità di usura.

Invece, per quello che riguarda l'usura, si noti che tutte le relazioni empiriche o/e teoriche dimostrano che la resistenza all'usura di un materiale è direttamente proporzionale alla sua durezza, qualunque sia il meccanismo operante. Questo perché una bassa deformabilità plastica tende a:

- Limitare l'area reale di contatto;
- Ridurre la profondità di solcatura;
- Garantire un adeguato supporto ad eventuali pellicole di reazione tribochimica.

Sfortunatamente, ad un'elevata durezza corrisponde, in generale, una grande fragilità, per cui un componente meccanico viene normalmente costruito con un materiale di bassa o media durezza. Pertanto, la strada obbligata per renderlo più resistente all'usura è quella di indurire solo la superficie o depositare su di essa uno strato di materiale duro.

1.5 Tribologia delle superfici rivestite

Il primo parametro da considerare è la durezza del rivestimento rispetto al substrato. Il rapporto fra la durezza del rivestimento e la durezza del substrato è uno dei parametri principali nel determinare il comportamento tribologico del sistema rivestito. Indicheremo con *soft* il materiale più deformabile dei due e con *hard* quello più duro. SI hanno i seguenti casi:

- Rivestimento soft su substrato hard. Come si vede dalla relazione (7), il rivestimento soft fa calare la resistenza al taglio e il substrato hard (poco deformabile) mantiene bassa l'area reale di contatto: ne consegue una bassa forza di attrito (vedi relazione 4).
- Rivestimento hard su substrato soft. Il rivestimento hard fa diminuire la deformabilità superficiale e riduce l'usura soprattutto in condizioni abrasive; tuttavia, se il substrato soft si deforma nelle condizioni di contatto, il rivestimento può subire cedimenti per frattura (vedi figura 1.16).



Figura 1.16. Frammentazione di un rivestimento duro depositato su un substrato tenero ^[12].

Come secondo parametro si consideri lo spessore del rivestimento, che influisce sulla distribuzione delle tensioni in superficie e all'interfaccia rivestimento-substrato, condizionando attrito e usura. Si hanno quattro casi generali (ipotizzando superfici lisce senza detriti):

 Rivestimento soft sottile su substrato hard. Condizione ideale per l'attrito, perché l'area di contatto è bassa grazie al substrato poco deformabile (vedi relazione 2) e la resistenza al taglio è minore del caso del substrato non rivestito.

- Rivestimento soft spesso su substrato hard. L'attrito in questo caso è alto per effetto della elevata area di contatto (Ar) prodotta dalla deformazione dello strato soft, con bassa capacità di supportare il carico (essendo altamente deformabile). L'elevato spessore dello strato, infatti, limita l'effetto di supporto del carico prodotto dal substrato duro. Si verifica un effetto di solcatura.
- Rivestimento hard sottile su substrato soft. Se il rivestimento è sottile, non è in grado di supportare il carico, come conseguenza si deforma sia il rivestimento che il substrato. Il rivestimento contribuisce a interrompere il contatto substrato antagonista (può limitare la componente adesiva) e a ridurre, grazie alla sua alta durezza, la componente abrasiva per deformazione plastica; tuttavia, l'alto τ_m del rivestimento duro non da luogo ad ulteriori riduzioni dell'attrito. Il rivestimento quindi si flette per seguire la deformazione del substrato; la ripetuta deflessione può portare a fenomeni di fatica con innesco di fratture nel rivestimento.
- Rivestimento hard spesso su substrato soft. Se il rivestimento è spesso, può contribuire a supportare il carico, quindi la sua deformazione non coinvolge il substrato né il rivestimento, data la sua durezza.

La rugosità superficiale del rivestimento, è il terzo parametro che da considerare:

- Rivestimento soft spesso su substrato hard. In questo caso la rugosità non ha un effetto importante sull'attrito.
- Rivestimento soft sottile su substrato hard. L'effetto inizia a essere significativo, quando la rugosità diventa confrontabile con lo spessore del rivestimento.
- Rivestimento hard spesso su substrato soft. L'elevato spessore permette al rivestimento di supportare il carico applicato, però si creano alte pressioni di contatto, perché il contatto si verifica su un'area limitata in corrispondenza delle asperità. Se si sviluppano fenomeni di "bloccaggio" reciproco (*interlocking*) delle asperità dure, l'attrito può risultare elevato.
- Rivestimento hard sottile su substrato soft. In questo caso non si ha supporto del carico ad opera del rivestimento, si ha una deflessione ciclica del rivestimento. La ciclicità delle interazioni fra asperità dure porta a fenomeni di fatica e quindi frattura delle asperità dure; si verifica significativa dissipazione di materiale (usura), ma l'influenza sull'attrito è limitata.

Il quarto parametro è la presenza dei detriti di usura. I principali casi possibili sono:

- Rivestimento soft spesso su substrato hard. Se il diametro dei detriti di usura è molto minore dello spessore del rivestimento, le particelle vengono inglobate nel rivestimento, con influenza limitata sull'attrito (che è controllato dal meccanismo di solcatura).
- Rivestimento soft sottile su substrato hard. Se il diametro dei detriti di usura è confrontabile con lo spessore del rivestimento, le particelle restano intrappolate all'interfaccia fra i due corpi, e si ancorano nel corpo a minore durezza, per poi solcare l'altro corpo (abrasione a due corpi).
- Rivestimento hard spesso su substrato soft. Se il rivestimento duro ha rugosità sufficientemente elevata, le particelle restano nascoste negli avvallamenti della superficie rivestita, con influenza non significativa sull'attrito. Se invece la rugosità è tale da non permettere l'accumulo dei detriti, le particelle possono contribuire ad incrementare l'attrito (fenomeni di solcatura).
- Rivestimento hard sottile su substrato soft. Se le particelle sono di diametro maggiore del rivestimento e con durezza minore rispetto ai corpi a contatto, esse vengono deformate e frammentate e possono cambiare composizione (es. ossidazione), con possibile incremento dell'attrito. Se invece le particelle sono di durezza maggiore delle superfici a contatto, possono contribuire a supportare il carico e a ridurre l'attrito per rotolamento (es. abrasione a tre corpi).

Capitolo 2: RIVESTIMENTI E TRATTAMENTI ANTIUSURA/ANTIATTRITO

I trattamenti e i rivestimenti superficiali possono essere divisi in quattro categorie^[1]:

- Trattamenti di modificazione microstrutturale;
- Trattamenti termochimici per diffusione;
- Trattamenti di conversione chimica;
- Rivestimenti superficiali di sovrapposizione.

Di seguito vengono trattati in dettaglio i trattamenti/rivestimenti relativi ai materiali studiati nel presente lavoro di tesi.

2.1 Cementazione

I principali trattamenti termochimici per diffusione degli acciai sono la cementazione e la nitrurazione.

La cementazione consiste nell'arricchire superficialmente di carbonio un organo meccanico, allo scopo di conferirgli elevata resistenza all'usura unita ad una buona tenacità. L'arricchimento diffusivo del carbonio viene favorito da un forte gradiente di concentrazione, quindi è opportuno scegliere un acciaio di tipo dolce (con tenore di C \leq 0,20%). In questo modo è come se un pezzo carbocementato fosse costituito da due acciai di differente composizione: quello superficiale ricco in carbonio, e quindi duro e resistente all'usura, e quello del "cuore", povero in tale elemento, ma assai duttile ed alquanto tenace per sopportare sollecitazioni dinamiche ^[13].

La solubilità del carbonio è alta solo nel campo di esistenza dell'austenite, quindi: l'acciaio da trattare e le sostanze capaci di cedere carbonio (cementi o sostanze cementanti), sono portati in campo austenitico per il tempo necessario a esaltare la penetrazione diffusiva.



Figure 2.1. Diagramma di stato Fe-C.

La cementazione è caratterizzata dalla profondità di penetrazione e dalla percentuale di carbonio dei vari strati. I fattori che la influenzano sono^[14]:

- La composizione chimica dell'acciaio da cementare;
- La temperatura a cui avviene la cementazione;
- La durata del trattamento;
- La sostanza cementante.

Sono possibili tre modi per fare la cementazione:

- Cementazione solida;
- Cementazione liquida;
- Cementazione gassosa.

2.1.1 Cementazione solida

La cementazione solida viene eseguita introducendo il campione in esame (da cementare) in una cassetta metallica e ricoprendolo con cemento solido. La cassetta viene posta nel forno e portata alla temperatura di cementazione, generalmente compresa tra 880 e 930 °C. La scelta della temperatura costituisce il necessario compromesso tra l'esigenza economica di accelerare il più possibile il processo, a vantaggio della produttività, e quella metallurgica di non ingrossare troppo la grana cristallina e di non sollecitare termicamente oltre misura il materiale costituente la cassetta^[13].

La profondità che desideriamo ottenere, permette di fissare un ulteriore parametro che è la durata del processo; la velocità di cementazione può variare da 1/10 a 2/10 mm/h a seconda del tipo di acciaio e le caratteristiche desiderate. In base alla velocità è possibile determinare la profondità di cementazione.



Figura 2.2. Correlazione tra spessore totale cementato, temperatura e durata del processo di cementazione solida per un acciaio C15^[13].

I cementi solidi sono costituiti essenzialmente da carbone, e da agenti catalizzatori, come ad esempio carbonati alcalini o alcalino-terrosi (es. carbonato di bario).

I vantaggi della cementazione in fase solida sono i seguenti:

- Tecnica semplice;
- Costo dell'impianto modesto.

Gli svantaggi sono i seguenti:

- Durata del processo elevata (dovuta alla fase di preriscaldo della carica);
- Scarsa uniformità di spessore degli strati cementati. Dato che i pezzi posti al centro delle cassette raggiungono la temperatura prevista più tardi di quelli in posizione periferica, si possono usare cassette più piccole, ma questo va a discapito della produttività.

2.1.2 Cementazione liquida

Si esegue immergendo i pezzi nel cemento liquido (miscele di cloruro, cianuro sodico o potassico e carbonati). La durata del processo è molto più breve rispetto alla cementazione solida, dato che un bagno liquido è in grado di trasmettere il calore molto più rapidamente dell'aria (circa sette volte) e possiede una maggiore capacità termica.



Figura 2.3. Correlazione tra spessore totale cementato, temperatura e durata del processo di cementazione in bagno di sali per un acciaio C15^[13].

I vantaggi della cementazione in fase liquida sono i seguenti:

- Non ossidazione dei pezzi durante il trattamento;
- Modeste deformazioni del pezzo;
- Minore ingombro dell'impianto;
- Possibilità di temprare i pezzi direttamente in uscita dal bagno di cementazione.

2.1.3 Cementazione gassosa

Questo è il metodo che garantisce la massima regolarità e ripetitività di risultati. Il monossido di carbonio viene generato da gas naturale per combustione più o meno incompleta.

La reazione fondamentale della cementazione gassosa è la seguente:

 $2CO -> C + CO_2$

Alla temperatura a cui avviene il trattamento (circa 900°C) il CO diffonde nell'austenite dalla superficie in misura dipendente dal tempo di permanenza: in pratica i pezzi vengono riscaldati in appositi forni in cui si fanno circolare i gas cementanti.



Figura 2.4. Correlazione fra spessore totale dello strato cementato in fase gassosa, temperatura e durata totale del processo^[13].

2.1.4 Trattamento termico dopo cementazione

Lo scopo del trattamento termico dopo la cementazione, è quello di esaltare la durezza ottenuta dal trattamento di cementazione: in questo modo si riesce a porre un parziale rimedio all'ingrossamento della grana cristallina creato dalla permanenza più o meno lunga dell'acciaio alle elevate temperature di processo.

In base alle caratteristiche dell'acciaio in esame, si sceglie il metodo migliore per temprarlo.



Figura 2.5. Rappresentazione schematica dei possibili trattamenti termici successivi alla carbocementazione ^[13].

Dalla figura 2.5, vediamo che i trattamenti termici di tempra possono essere raggruppati in quattro cicli:

Ciclo A: tempra diretta.

- Curva "a" del grafico in Fig. 2.5, la tempra viene eseguita direttamente all'uscita del pezzo dagli ambienti cementati.
- Curva "b" del grafico in Fig. 2.5, in questo caso, si prende il pezzo in esame e lo si porta a una temperatura tale compresa tra quella di cementazione (870-920°C) e quella critica del cuore (830-880°C).

Con la tempra diretta si ottiene una durezza superficiale elevata, però bisogna fare attenzione alla presenza dell'austenite residua perché la sua presenza porta a un calo della

durezza, in ogni caso la tenacità del pezzo non sarà elevata. La tempra diretta viene eseguita quando i pezzi cementati non devono subire lavorazioni meccaniche.

Ciclo B: tempra singola.

- Curva "c" del grafico in Fig. 2.5: si austenizza il pezzo da trattare a una temperatura di 20-30°C superiore al punto critico del cuore. Questo trattamento ottimizza la resistenza e tenacità del cuore del pezzo, mentre lo strato superficiale sarà a cristalli grossolani per essere stato temprato a una temperatura troppo alta per il suo tenore di carbonio.
- Curva "d": questo ciclo si usa nel caso di acciai molto legati.
- Curva "e": si austenizza il pezzo da trattare a una temperatura di 20-30°C superiore al punto critico della superficie. Lo strato cementato si tenacizza, mentre il cuore si tempra solo parzialmente, ne consegue che i pezzi trattati in questo modo risultano fragili.

Ciclo C: doppia tempra.

 Curva "f": si fa una prima tempra ad alta temperatura per il cuore, e in questo modo si rigenera completamente il cuore e mentre si surriscalda lo strato superficiale. La seconda tempra si fa per lo strato superficiale a bassa temperatura, e si affina la grana, mentre il cuore viene solo parzialmente temprato.

Ciclo D: tempra scalare.

Curva "g": si mantiene la temperatura costante prima di terminare la tempra.
Questo metodo induce nel pezzo tensioni minori rispetto a quelli visti precedentemente, e grazie a questo è possibile evitare un rinvenimento di distensione successivamente.

Il rinvenimento di distensione viene eseguito sui pezzi in esame dopo la tempra a 150-180°C per 30'-2 h. Lo scopo è quello di eliminare le tensioni interne post-tempra senza rinunciare alla durezza acquisita.

2.2 Rivestimenti termospruzzati

2.2.1 Introduzione

Per spruzzatura termica si intende quel gruppo di processi nei quali un materiale (polveri, fili o granuli) viene riscaldato vicino o poco oltre il suo punto di fusione e proiettato (ad una velocità compresa tra 50 e 1000 m/s) in forma di gocce parzialmente o completamente fuse contro la superficie del pezzo da rivestire.

Nel caso si utilizzi un rivestimento in polvere, le particelle presentano un diametro variabile, compreso tra 5 e 200 μ m. Le dimensioni delle particelle influenzeranno il processo e la qualità del rivestimento ottenibile.

Le particelle più fini vengono infatti fuse e accelerate con più facilità, ma durante il percorso tra l'ugello e il sostrato è maggiore la loro tendenza ad ossidarsi e rallentare. Nel caso fossero troppo fini, le particelle avranno la tendenza a surriscaldarsi e a deflagrare, producendo depositi porosi piuttosto che appiattirsi sulla superficie.

Particelle di dimensioni troppo elevate e composte da materiale poco conduttore (es. ossido) fondono solo parzialmente e producono disomogeneità, abbassando il rendimento della deposizione; infatti, una particella solida tende a rimbalzare piuttosto che ad ancorarsi al rivestimento in via di formazione.

A seguito dell'impatto, le particelle fuse o semifuse collassano e solidificano sulla superficie in forma di lamelle ("splats"). Dalla sovrapposizione più o meno regolare di queste lamelle nasce un rivestimento la cui struttura presenta diversa densità a seconda della modalità di deposizione.

In figura 2.6 viene mostrato uno schema generico del processo di termospruzzatura.



Figura 2.6. Schema generico del processo di deposizione di un rivestimento termospruzzato^[15].

Per realizzare la spruzzatura termica occorre:

- Una sorgente di energia di potenza sufficiente a fondere rapidamente il materiale da depositare (trasferimento termico).
- Un getto gassoso in grado di proiettare le particelle fuse (trasferimento cinetico) contro la superficie del sostrato.

Esistono tre categorie principali di dispositivi di spruzzatura:

- Dispositivi che sfruttano il calore di combustione.
- Dispositivi che utilizzano l'energia di una scarica elettrica per generare un plasma.
- Dispositivi ad arco elettrico.

In figura 2.7, viene mostrato una schema generale.



Figura 2.7. Classificazione delle tecniche di deposizione dei rivestimenti termospruzzati^[15].

I principali vantaggi dei rivestimenti termospruzzati sono i seguenti:

- Processo versatile che può utilizzare una vastissima gamma di materiali, in pratica può essere usato qualsiasi materiale che può essere fuso senza decomporsi ^[16]. Il materiale spruzzato deve avere un punto di fusione abbastanza lontano (almeno 200°C) dalla sua eventuale temperatura di decomposizione oppure deve poter essere inglobato in una matrice fusibile.
- Possibilità di applicare il rivestimento senza che il substrato subisca modificazioni dovute alla temperatura.
- Elevata produttività, soprattutto per geometrie semplici.
- Possibilità di rimuovere interamente un rivestimento danneggiato e sostituirlo con uno nuovo senza apportare particolari modifiche alle dimensioni o alle proprietà del pezzo rivestito.

La principale limitazione di tutte le tecniche di spruzzature termica è la direzionalità di proiezione delle particelle: è possibile rivestire solo le superfici "viste dalla torcia". Per rimediarvi almeno in parte, molti degli impianti di spruzzatura sono automatizzati in modo che, movimentando la torcia e il pezzo, tutte le superfici da rivestire vengano a trovarsi nella giusta inclinazione rispetto al getto.

Altra limitazione geometrica è quella che concerne il rivestimento di superfici cilindriche interne; in questo caso il limite è determinato dalle dimensioni della torcia.
2.2.2 Microstrutture

I rivestimenti depositati per spruzzatura termica sono costituiti da una stratificazione di particelle lamellari, tanto più sottili e addensate quanto maggiore è la velocità d'impatto delle gocce fuse sul sostrato; mediamente lo spessore delle lamelle risulta essere compreso tra 1 e 20 μ m^[13].

Durante la deposizione, il sostrato rimane freddo, la velocità di raffreddamento delle gocce è estremamente elevata (valori stimati 10^4 - 10^8 °K/s per gli ossidi; 10^6 - 10^8 °K/s per i metalli) e alla fine risulterà una struttura frequentemente amorfa o semicristallina.

Inoltre, ad esempio, un rivestimento di allumina depositato per spruzzatura di polveri $Al_2O_3-\alpha$ può contenere fino al 60% della forma γ , e questo è dovuto al fatto che la velocità di raffreddamento può favorire la formazione di fasi metastabili.

La composizione delle polveri di partenza può essere diversa da quella del rivestimento, e questo è dovuto a possibili reazioni chimiche o all'evaporazione selettiva di qualcuno dei componenti. Per esempio, alcuni ossidi possono diventare substechiometrici ed i composti a base di WC possono perdere C formando carburi inferiori e fasi metalliche non presenti nella polvere di partenza.

In un rivestimento spruzzato si possono trovare anche inclusioni di ossidi, derivanti dalla frantumazione delle pellicole di ossidazione delle gocce metalliche lungo il percorso di proiezione. La loro concentrazione dipende dalle dimensioni delle gocce, dalla loro temperatura e dalla velocità con cui attraversano lo spazio fra torcia e sostrato. Questa percentuale può essere ridotta aumentando le dimensioni delle particelle, garantendo così un calo del rapporto superficie/volume, ma una particella di dimensioni molto elevate fonde completamente con maggiore difficoltà e viene inglobata nel rivestimento come grano di materiale non fuso.

La presenza degli ossidi fornisce un certo grado di lubrificazione e può portare ad un incremento della durezza del rivestimento; però una elevata presenza degli ossidi può portare a una decoesione del rivestimento e come conseguenza ci sarà un calo della resistenza alla corrosione^[17].

Altro fattore importante è la natura del materiale spruzzato; il Mo ed alcune leghe come, per esempio, NiAl e NiCrAlY aderiscono particolarmente bene ai sostrati d'acciaio e vengono spesso depositati come sottile (75-125 μ m) interstrato di ancoraggio per un successivo rivestimento ceramico o metallo-ceramico.

Dato che l'adesione di un rivestimento spruzzato è di tipo essenzialmente meccanico, essa dipende in primo luogo dalla morfologia dell'interfaccia e dalla velocità d'impatto delle particelle, cioè più sarà alta la velocità maggiore sarà l'adesione. Per facilitare l'adesione è essenziale che la superficie da rivestire sia perfettamente ripulita: dopo aver rimosso l'eventuale scaglia di ossido, il pezzo deve essere sgrassato ed immediatamente sottoposto a granigliatura o sabbiatura per facilitare il successivo ancoraggio meccanico. Alla fine della preparazione superficiale è richiesta una rugosità media finale di almeno 4 µm.

I rivestimenti spruzzati mostrano quasi sempre un certo livello di porosità, tipicamente compreso tra lo 0 ed il 10% del volume ^[18], a causa di particelle non fuse o parzialmente fuse, ossidi, fasi metastabili e *splats* deformati.

Il rivestimento ottenibile presenta caratteristiche influenzate da diversi fattori:

- Variazione del flusso di gas;
- Calore sprigionato dalla torcia;
- Forma dell'ugello;
- Dimensioni delle particelle;
- Velocità e temperatura prima dell'impatto;

Quindi la scelta del processo di spruzzatura è molto importante.



Figura 2.8. Schema riassuntivo delle variabili e dei parametri di un processo di termospruzzatura^[18].

2.2.3 Proprietà Meccaniche

I rivestimenti ottenuti tramite spruzzatura termica sono quasi sempre caratterizzati da tensioni residue, dovute alla rapida solidificazione delle particelle fuse a contatto con il sostrato freddo. Infatti, le particelle, nell'attimo in cui solidificano e aderiscono al substrato, non possono più contrarsi e questo causa la formazione di tensioni residue di trazione.

Le tensioni interne residue si accumulano al crescere dello spessore e possono superare la resistenza a trazione del rivestimento che quindi si fessura, portando alla scagliatura del rivestimento.

E' possibile comunque ottenere uno stato tensionale residuo di compressione, che porta a notevoli vantaggi riguardanti la resistenza a fatica. A questo scopo, il rivestimento deve essere depositato con tecnologie che permettono la proiezione delle particelle ad alta velocità.

In generale, la durezza, la deformazione a frattura ed il modulo di rottura di un rivestimento spruzzato sono tanto più elevati quanto maggiore è la sua compattezza.

2.2.4 Spruzzatura a fiamma o Air Flame Spray (AFP)

In una torcia a fiamma, la miscela combustibile (acetilene, metano, propano) e il comburente (generalmente ossigeno) bruciano in uno spazio aperto (vedi figura 2.9), per cui la temperatura e la velocità dei gas di combustione vengono fortemente limitate (con la fiamma ossiacetilenica si raggiungono temperature di circa 3000 $^{\circ}$ C, sufficienti a fondere anche materiali ceramici come Al₂O₃).



Figura 2.9. Schema del processo di spruzzatura a fiamma.

Il materiale da spruzzare può essere in forma di polvere o filo:

- Nelle torce a polvere, il materiale da spruzzare arriva per gravità nel cuore della fiamma, che si trova molto vicino (pochi mm) alla superficie del pezzo. Per fare in modo che il sostrato non surriscaldi, la pistola viene tenuta a una distanza di 10-20 cm: in questo modo le particelle sostano nella fiamma per un tempo abbastanza lungo da arrivare a fusione. La velocità di proiezione è bassa (< 30m/s) e il rivestimento si presenterà molto poroso.
- Nella pistola a filo, la fiamma serve solo a fondere il materiale che viene poi spruzzato mediante una corrente di aria compressa con una velocità che può arrivare a 150 m/s. Per esempio, nel caso di deposizione di metalli a basso punto di fusione come Zinco e Alluminio, il rendimento è molto elevato (oltre i 30 kg/h). Con questa tecnica è possibile depositare molti metalli e leghe oltre che materiali ceramici.

2.2.5 Air Plasma Spray (APS)

Nella spruzzatura a plasma, un flusso di gas inerte (Ar, He, N_2 o H_2) viene fatto passare all'interno di una torcia, dove viene surriscaldato e ionizzato da un arco elettrico ad alto voltaggio, che scocca tra un catodo di W e un anodo cilindrico di Cu raffreddato ad acqua, che funge anche da ugello.



Figura 2.10. Schema del processo Plasma Spraying.

Applicando una scarica elettrica ad alta frequenza tra i due elettrodi, si genera un plasma a forma di dardo, il quale viene successivamente sostenuto da una sorgente a corrente continua, e viene accelerato fuori dall'ugello. La temperatura che si raggiunge nel cuore del plasma può arrivare a valori di 30000 $^{\circ}$ C.

Secondo opportune angolazioni, la polvere viene portata all'interno di un plasma grazie a una corrente di Ar (dentro o immediatamente davanti all'ugello). Il calore della sorgente viene trasferito alla polvere per irraggiamento e convezione, ma una parte significativa di scambio termico è dovuta alla ricombinazione tra ioni ed elettroni (o tra atomi nel caso di un gas biatomico) sulla superficie delle particelle. Questi fenomeni avvengono più facilmente sulle polveri metalliche, la cui fusione è più estesa anche in virtù della maggiore conducibilità termica.

Quando si desidera ottenere un rivestimento composito, è necessario valutare le diverse caratteristiche termiche dei materiali in esame, e in conseguenza scegliere la giusta granulometria. Nel processo plasma spray la distribuzione granulometrica è abbastanza ristretta, per aumentare l'efficienza della deposizione, in più le particelle hanno di solito forma sferica (alto rapporto superficie/volume) per massimizzare lo scambio termico.

Le particelle raggiungono una velocità che varia da 300 a 500 m/s.

Un parametro fondamentale nel determinare la microstruttura del rivestimento e l'efficienza di deposizione, è la distanza torcia-sostrato (solitamente compresa tra 60-130 mm). Bisogna scegliere la distanza in modo che le particelle arrivino a fusione pressoché

completa, e allo stesso tempo che la distanza non sia talmente elevata da portare a un calo di velocità e raffreddamento delle particelle.

Altro parametro fondamentale è l'angolo d'impatto delle particelle sulla superficie: il valore ottimale è di 90 gradi, mentre il limite inferiore oltre il quale il rivestimento presenta fenomeni di ombreggiatura e aumento della porosità del riporto è 60 gradi.

Durante il processo bisogna controllare le reazioni delle particelle fuse con i gas dell'ambiente: nel caso di particelle metalliche la reazione che più interessa è l'ossidazione da parte dell'aria, che è trascinata per turbolenza nel getto del plasma. I parametri di cui abbiamo parlato prima influenzano il grado di ossidazione. Un esempio di metalli sensibili all'ossidazione sono le leghe di titanio, devono essere spruzzate fuori dal contatto dell'aria. Nel caso ci siano carburi nel rivestimento da trattare, il grado di ossidazione sarà inferiore a causa della perdita di C come CO e CO₂, però si possono formare carburi inferiori con conseguente diminuzione di durezza.

La tecnologia APS è raccomandata quando un certo grado di ossidazione non compromette le proprietà del rivestimento depositato, ma anzi per alcuni materiali da deporre come i metalli e le loro leghe, spesso la reazione con l'atmosfera è voluta o gradita, in quanto la formazione di ossidi può migliorare le caratteristiche tribologiche del rivestimento ^[13].

Capitolo 3: MATERIALI E METODI



Figura 3.1. Rappresentazione schematica del motore oggetto di studio e dei suoi componenti



Il lavoro svolto è la continuazione di un lavoro precedente, nel quale sono stati presi in esame i componenti attuali del **seconda dei sia in termini di** *failure analysis* (finalizzata all'identificazione dei meccanismi di usura dominanti del tribosistema) che di prove tribologiche di laboratorio **seconda dei meccanismi di seconda dei meteriali**.

3.1 Materiali

Oggetto dello studio è stato il comportamento tribologico di materiali alternativi per il contatto mediante prove di strisciamento con geometria di contatto pattino su cilindro. In particolare si è prestata attenzione alla risposta tribologica di tre tipi di rivestimento termospruzzati a plasma: Metco 442, Metco 445 e Amdry 1371 (denominazione del produttore Sulzer), depositati su acciaio Tab. 3.1. Composizione chimica percentuale in massa della polvere Metco 442

	Ni	Cr	Al	Mo	Fe	В	Ti	Si
Metco 442	70,5	8,5	7	5	2	2	3	2

La caratteristica principale del rivestimento Metco

Tab. 3.2. Composizione chimica percentuale in massa della polvere Metco 445

	Cu	Al
Metco 445	90	10

Il rivestimento Amdry 1371 (a base di Mo) ha buona resistenza all'usura e basso coefficiente d'attri

Tab 3.3. Composizione chimica percentuale in massa della polvere Amdry 1371

	Мо	Ni	Cr	Si	Fe	В	С
Amdry 1371	75,0	17,75	4,25	1,0	1,0	0,80	0,20

I rivestimenti sono stati applicati dopo un trattamento di bonifica e sabbiatura su pattini e

cilindri di acciaio che è il materiale di cui si vuole migliorare il comportamento tribologico.

Tabella 3.4. Composizione chimica nominal	(substrato) ^[23] .
---	-------------------------------

С		Si	Cr		Ni		Мо		Mn		Ρ	S
min	max	max	min	max	min	max	min	max	min	max	max	max
0.32	0.40	0.40	0.90	1.20	0.90	1.20	0.15	0.30	0.50	0.80	0.035	0.035

I rivestimenti sono stati termospruzzati al plasma in aria (Air Plasma Spray, APS) mediante processi industriali, utilizzando una pistola F4MB in un impianto Multicoat Sulzer, le cui specifiche di processo sono riportate nella tabella 3.5:

Powder	Current [A]	Argon [NLPM]	Hydrogen [NLPM	Nitrogen [NLPM	Carrier gas [NLPM]		Powder feed rate [g/min]		
name					1	2	1	2	
Amdry 1371	400	40	9.3	0	4.5	0.0	50	0	
Metco 442	500	39	6.6	0	6.0	0.0	50	0	
Metco 445	500	39	6.6	0	6.0	0.0	50	0	

Tabella 3.5. Specifiche di processo dell'impianto di termospruzzatura al plasma.

3.2 Caratterizzazione pre-prova

3.2.1 Rugosità, durezza e microstruttura

Ogni superficie solida è caratterizzata da una certa rugosità. La rugosità superficiale viene rappresentata mediante diversi parametri geometrici. Un parametro molto usato, indicato con R_a , è la rugosità media aritmetica, ed è definita dalla seguente relazione^[1]:

$$R_a = (a + b + c + d + ...) / n$$

Dove a, b, c, d... rappresentano le distanze (in valore assoluto) di un numero n di punti del profilo rugosimetrico, ottenuto sezionando idealmente una superficie con un piano a essa ortogonale (Figura 3.2).



Figura 3.2. Profilo rugosimetrico e schematizzazione per la valutazione dei parametri Ra, Rq. Descrivono la rugosità superficiale ^[1].

Un altro parametro importante, indicato con R_q , è la rugosità media quadratica, definita dalla seguente relazione ^[1]:

$$R_q = \sqrt{(a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + ...) / n}$$

I parametri R_a e R_q sono determinati sperimentalmente da profilometri a stilo. Se la distribuzione delle distanze a, b, c ...dalla linea di riferimento è di tipo gaussiano, si ottiene che $R_q \approx 1,25$ R_a . Il parametro R_a non discrimina il tipo di irregolarità, quindi si usa R_q , che essendo una media quadratica, è un valore più sensibile rispetto a R_a e quindi risente maggiormente dei massimi scostamenti (picchi e valli) dal profilo medio.

Le misure di rugosità sono state effettuate sui componenti per le prove tribologiche di laboratorio con un profilometro a stilo Hommel Werke con raggio di curvatura dello stilo di 5 µm. In particolare sono stati svolti controlli pre-prova su pattini e cilindri.

Per quanto riguarda le prove di microdurezza Vickers (HV), si è utilizzato un microdurometro Wolpert per determinare:

- durezza superficiale dei rivestimenti termospruzzati e dell'acciaio cementato
- profili di durezza in sezione trasversale (campioni inglobati in resina termoindurente)

3.2.2 Caratterizzazione metallografia in sezione trasversale

L'analisi metallografica ha richiesto una preventiva preparazione dei campioni analizzati, il procedimento svolto è il seguente:

- Taglio dei campioni ed eventuale schermatura nelle zone rivestite per evitare il distacco del rivestimento
- Inglobatura in resine termoindurenti (si mantiene il provino per 10 minuti a 180 °C e si lascia raffreddare per altri 10 minuti)

Per la lucidatura si è utilizzata la lappatrice Struers LABPOL-5, secondo la seguente metodica:

- Piastra abrasiva 320 μm con acqua per 5 minuti con un carico di 18 N
- Piastra abrasiva 90 µm con liquido abrasivo per 5 minuti con un carico di 18 N
- Panno con spray diamantato da 3 µm per 5 minuti con un carico di 18 N

Panno con spray diamantato da 1 µm per 5 minuti con un carico di 18 N
 Per l'attacco chimico si è utilizzato il reattivo Nital2 (acido nitrico al 2% in etanolo) per evidenziare la microstruttura dei campioni.

La caratterizzazione microstrutturale e superficiale è stata eseguita con un Microscopio Ottico ZEISS AX 10. Dalle immagini ottenute al microscopio e con opportuni programmi (IMAGE PRO PLUS) si sono ottenute le misure di porosità e spessore dei vari rivestimenti.

3.2.3 Diffrattometria di raggi X (XRD)

Si è utilizzato un diffrattometro di raggi X (XRD) PHILIPS PW1729, per determinare le varie fasi presenti nei rivestimenti presi in esame. L'analisi XRD è stata eseguita in configurazione θ -2 θ e si è utilizzata una radiazione CuK α (λ : 0,154060 nm).

3.3 Prove tribologiche pattino su cilindro

Le barrette (pattini) ed i cilindri sono stati sottoposti a prove tribologiche di strisciamento in configurazione pattino su cilindro, in assenza nominale di lubrificazione, a temperatura ambiente e in aria. La prova corrisponde alla geometria di contatto block on ring è descritta dalla normativa ASTM G77-05^[24].

Si applica al pattino, cioè un campione a forma di parallelepipedo che si appoggia sul cilindro in rotazione mediante una faccia piana, un carico noto. Questo tipo di tribometro consente la registrazione in continuo durante le prove del coefficiente d'attrito e dell'usura del sistema in funzione del percorso di strisciamento.

Questo tipo di prova è in grado di riprodurre le condizioni di esercizio del motore

(vedi Fig. 3.2).

Le prove sono quindi state svolte in condizioni scelte in riferimento al motore reale:

- Carico normale: 5, 10, 20, 30 N
- Velocità di strisciamento: 1,4 m/s
- Percorso di strisciamento: 5 km





Figura 3.3. Immagine (a) e schema (b) del tribometro pattino su cilindro utilizzato.

Il lavoro si è svolto in due fasi. Nella **prima fase** si è operato in condizioni volte a simulare le condizioni di esercizio del motore reale:

nel caso dello strisciamento contro Metco 445 (bronzo all'alluminio), dove a causa della durezza relativamente bassa del rivestimento non sarebbe stato utile prevedere l'uso di un

ranne che

antagonista ad alta durezza come l'acciaio cementato. Nella tabella 3.6 vengono riassunti i materiali accoppiati in questa configurazione. E' stata inserita nel confronto anche una tipica soluzione per questa tipologia di contatti tribologici, cioè l'acciaio UNI C55 rivestito con Cr elettrodepositato (Hard Chromium HCr), caso 4.

Tabella 3.6. Materiali accoppiati (prima fase: condizioni di esercizio analoghe a quelle del motore reale)

Casi	Pattino	Cilindro
1	cementato	APS Metco 442 (Ni7Al)
2	cementato	APS Amdry 1371 (Mo)
3	non cementato	APS Metco 445 (Cu-Al)
4	cementato	HCr (Cr elettrodepositato)

Tuttavia, in questa configurazione, i rivestimenti termospruzzati depositati sui cilindri del tribometro, subiscono un'usura modesta e quindi non è possibile valutarne in modo approfondito il comportamento tribologico. La configurazione pattino su cilindro infatti solitamente si impiega per studiare il comportamento tribologico dei pattini, su cui si concentra l'usura. Per aggirare questa limitazione, nella **seconda fase** del lavoro, sono state eseguite prove contro un antagonista standard (acciaio da cuscinetti UNI 100Cr6, in forma di cilindro rotante), impiegando in forma di pattino **seconda fase** rivestito con gli strati termospruzzati. Nella tabella 3.7 vengono riassunti i materiali accoppiati nella seconda fase del lavoro.

Tabella 3.7. Materiali accoppiati (seconda fase: condizioni di esercizio per lo studio dei rivestimenti termospruzztati)

Casi	Pattino	Cilindro
1	APS Metco 442	100Cr6
2	APS Metco 445	100Cr6
3	APS Amdry 1371	100Cr6

Il pattino rivestito con il rivestimento

non è stato

fornito in tempo per essere inserito in questo lavoro di tesi.

3.4 Caratterizzazione post-prova

3.4.1 Profilometria a stilo

Dopo le prove pattino su cilindro, si è quantificata l'usura sui pattini, e questo è stato possibile valutando la profondità massima (d) e la larghezza (b) ricavati a fine prova su ciascuna pista di usura mediante profilometria a stilo. Da questi valori sono stati ricavati i volumi di usura, quindi i tassi di usura (il volume asportato per unità di distanza di strisciamento).



Figura 3.4. Esempio del grafico profilimetrico ottenuto, con i parametri b (larghezza) e d (profondità massima).

3.4.2 Microscopio Multifocale e Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Il microscopio multifocale utilizza una procedura di scansione attraverso la movimentazione motorizzata dell'asse di messa a fuoco. In questo modo è possibile memorizzare una serie di piani focali ed ottenere una loro nitida sovrapposizione allo scopo di studiare la morfologia e la topografia delle superfici.

Per questa tesi si è utilizzato un Microscopio Multifocale Hirox KH 7700 per fare una valutazione qualitativa delle varie morfologie superficiali ottenute sui pattini e cilindri dopo le prove al tribometro.

Successivamente è stato utilizzato un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) ZEISS EVO 50 VP per fare una valutazione morfologica a più alto ingrandimento delle varie piste di usura. Con l'aiuto della spettroscopia a dispersione di energia (EDS) si è potuto analizzare localmente la composizione elementare delle varie superfici esaminate.

Capitolo 4: RISULTATI

4.1 Caratterizzazione pre-prova

4.1.1 Rugosità, durezza e microstruttura

I pattini e i cilindri utilizzati per le prove tribologiche sono stati sottoposti a controlli preliminari. Per i pattini in acciaio competenza competenza e non cementati i dati di rugosità ottenuti sono reperibili in tabella 4.1.

	R _a Long	gitudinale	e (µm)		R _a Trasversale (µm)				
	Lato A	Lato B	Lato C	Lato D	Lato A	Lato B	Lato C	Lato D	
Provino 1	0,17	0,28	0,23	0,23	0,33	0,35	0,36	0,29	
	0,10	0,17	0,08	0,1	0,42	0,27	0,31	0,37	
Media	0,14	0,23	0,16	0,17	0,38	0,31	0,34	0,33	
Dev. St.	0,05	0,08	0,11	0,09	0,06	0,06	0,035	0,06	
Provino 2	0,16	0,22	0,2	0,25	0,39	0,30	0,3	0,33	
	0,15	0,13	0,11	0,22	0,34	0,28	0,31	0,36	
Media	0,155	0,1	0,1	0,34	0,37	0,29	0,31	0,35	
Dev. St.	0,01	0,06	0,06	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02	
Provino 3	0,14	0,21	0.20	0,24	0,31	0,29	0,24	0,39	
	0,13	0,09	0,14	0,19	0,27	0,29	0,28	0,3	
Media	0,14	0,15	0,17	0,22	0,29	0,29	0,26	0,35	
Dev. St.	0,01	0,09	0,04	0,04	0,03	0	0,03	0,06	
Provino 4	0,19	0,19	0,15	0,22	0,41	0,29	0,3	0,33	
	0,13	0,09	0,10	0,09	0,37	0,27	0,31	0,31	
Media	0,16	0,14	0,13	0,16	0,39	0,28	0,31	0,32	
Dev. St.	0,04	0,07	0,04	0,09	0,03	0,01	0,01	0,01	

Tabella 4.1. Rugosità dei pattini utilizzati per la prima fase.

I dati raccolti mostrano che i provini presi in esame hanno finitura fra loro confrontabile ed uniforme su tutte le facce.

Invece, i dati riportati in Figura 4.1 mostrano che la rugosità (Ra e Rq) dei cilindri rivestiti (impiegati nella **prima fase** del lavoro) varia a seconda dei diversi rivestimenti, e nello specifico il campione Metco 442 FS presenta la migliore finitura superficiale, mentre il corrispondente rivestimento 442 PS è quello che presenta la peggior finitura superficiale. Questo è attribuibile all'operazione finale di rettifica, che nel caso dei nuovi rivestimenti APS ha dato risultati dipendenti dalle caratteristiche microstrutturali dei diversi strati termospruzzati.



Figura 4.1. Confronto fra le rugosità superficiali dei vari cilindri rivestiti.

Per i pattini rivestiti con gli stessi materiali termospruzzati, impiegati nella **seconda fase** del lavoro, si sono ottenuti valori di rugosità superficiale confrontabili a quelli riportati in Figura 4.1.

I dati in tabella 4.2 mostrano che il cilindro in acciaio 100Cr6 mostra una rugosità uniforme.

Prove	Ra	Rq
1	0,06	0,07
2	0,06	0,07
3	0,06	0,08
4	0,06	0,08
Media	0,06	0,075
Deviazione	0	0,005774

Tabella 4.2. Rugosità del cilindro d'acciaio 100Cr6 (seconda fase).

Per quanto riguarda la durezza (vedi Tabella 4.3), i pattini non cementati mostrano valori uniformi su tutte le facce di ciascun pattino. I pattini cementati, nel provino 2 (lato A), invece mostrano valori diversi da quelli delle altre misure effettuate. Questo calo di durezza può essere dovuto al fatto che quel lato del provino ha risentito maggiormente dell'asportazione del materiale a seguito dell'operazione di rettifica post-cementazione.

Pattini o	cementati	HV _{0,3}	Pattini non cementati HV _{0,3}			
	Lato A	Lato C		Lato A	Lato C	
Provino 1	796,4	699	Provino 1	213,2	195	
	741,6	756,6		216,7	242	
	885,8	788,2		205,4	242	
Media	807,9	747,9	Media	211,8	226,3	
Dev. St.	72,8	45,2	Dev. St.	5,8	27,1	
Provino 2	653,8	712,8	Provino 2	222,6	232,7	
	641,7	741,6		198	227,6	
	672,6	885,8		216,7	234,1	
Media	656,0	780,1	Media	212,4	231,5	
Dev St.	15,6	92,7	Dev St.	12,8	3,4	
Provino 3	848,3	866,7	Provino 3	235,4	239,4	
	712,8	741,6		280,8	253,6	
	857	830,4		256,6	246,4	
Media	806,0	812,9	Media	257,6	246,5	
Dev. St.	80,9	64,4	Dev. St.	22,7	7,1	

Tabella 4.3. Durezza dei pattini cementati e non cementati.

In Figura 4.2 sono riportate le durezze misurate in superficie (HV_{0.3}) riguardanti i pattini rivestiti di nuova produzione (Metco 442 PS, Amdry 1371 PS, Metco 445 PS), messi a confronto con il rivestimento Metco 442 FS attualmente impiegato nel motore reale. Il grafico mostra che i rivestimenti a maggior durezza sono il Metco 442 PS e Amdry 1371 PS. Il Metco 442 FS ha minor durezza del 442 PS, questo risultato è dovuto al fatto che i rivestimenti depositati mediante plasma spray sono più densi rispetto a quelli depositati via flame spray ^[18,25]. Il Metco 445 PS mostra valori di durezza molto inferiori rispetto agli altri rivestimenti.



Figura 4.2. Confronto tra le durezze superficiali dei pattini rivestiti.

Nel grafico in Figura 4.3 sono riportati i valori di durezza misurati in sezione trasversale sui rivestimenti termospruzzati, che sono del tutto confrontabili con quelli misurati in superficie (dimostrando l'uniformità di questi strati): anche in questo caso il Metco 442 PS si dimostra il migliore dal punto di vista della durezza.



Figura 4.3. Confronto tra le durezze in sezione trasversale dei diversi rivestimenti termospruzzati su acciaio 36CrNiMo4.

4.1.2 Caratterizzazione metallografica in sezione trasversale

Le analisi metallografiche della superficie dei componenti rivestiti mediante termospruzzatura permettono di osservare la caratteristica morfologia a lamelle degli strati depositati mediante Plasma Spray, derivante dal meccanismo di crescita per accumulo di particelle solidificate dette "splat" ^[18,25].

Dalle micrografie è possibile osservare anche microcricche, porosità e particelle non fuse (morfologia tondeggiante) presenti nello strato.





a) Metco 442 PS

b) Metco 445 PS



Figura 4.4. Immagini al microscopio ottico (a) Metco 442 PS; (b) Metco 445 PS (c) Amdry 1371 PS

Di seguito sono riportati i grafici della porosità media (Fig. 4.5) e dello spessore medio (Fig. 4.6) del rivestimento. Queste misure, effettuate utilizzando il software di analisi di immagine Image Pro Plus, offrono una stima comparativa più che valori assoluti, perché l'analisi di immagine è una tecnica soggettiva e i risultati possono dipendere dall'operatore che la esegue (oltre che dalle modalità di preparazione del campione)^[18].



Figura4.5. Confronto tra le porosità dei vari rivestimenti.

Dal grafico in figura 4.5 si evince che il rivestimento 442 APS è meno poroso del rivestimento 442 AFS (motore reale). Come detto in precedenza i rivestimenti depositati per spruzzatura termica sono costituiti da una stratificazione di particelle lamellari, tanto più sottili e addensate quanto maggiore è la velocità d'impatto delle gocce fuse sul sostrato. Con la tecnica Plasma Spray (PS) la velocità d'impatto è maggiore rispetto alla tecnica Flame Spray (FS), quindi a parità di composizione delle polveri di partenza (cioè la composizione chimica del rivestimento) i rivestimenti ottenuti tramite PS mostrano una porosità inferiore ^[18,25].



Figura 4.6. Confronto tra lo spessore medio dei vari rivestimenti.

Dal grafico in figura 4.6, si nota che i rivestimenti di nuova produzione hanno circa 1/3 dello spessore del rivestimento sull'albero del motore reale (442 FS).

	Microdurezza, HV0.3		Spesso	ore, µm	Porosità, %		
	nominale	misurata ¹	nominale	misurato	nominale	misurata	
442 FS	450	470±100	50-250	310±15	1-2	4.5±1	
442 PS	550-750 ²	606±106	50-250	105±25	1-2	2.4±1	
Amdry 1371	500-750 ³	580±129	<2000	108±14	<2	2.1±1	
445 (Cu10Al)	R _b 50 ⁴	131±16	n.d.	102±4	<3	3.7±1	

Tabella 4.4. Tabella riassuntiva proprietà termospruzzati.

In Tabella 4.4 sono messi a confronto i dati di microdurezza, spessore e porosità relativi a rivestimenti studiati con quelli nominali da catalogo del produttore **securitaria de la catalogo** I valori di durezza misurata risultano essere in linea con le specifiche riportate dalle guide. Per quel che riguarda il rivestimento Metco 442 FS, si sono ottenuti valori di spessore e porosità leggermente superiori a quelli nominali, ma come detto in precedenza, queste misure offrono una stima comparativa più che valori assoluti. Invece, per i rivestimenti Metco 442 Ps, Metco 445 Ps e Amdry 1371 Ps, i valori di spessore e porosità misurati risultano essere in linea con i valori nominali.

4.1.3 Caratterizzazione microstrutturale

Di seguito sono riportate le micrografie in sezione trasversale (Fig. 4.7) dei rivestimenti termospruzzati APS esaminati tramite SEM/EDS con mappe RX della distribuzione elementare, seguite dalle rispettive analisi di composizione di fase XRD (Fig. 4.8).



Figura 4.7. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) relativa al rivestimento Metco 442 APS.



Figura 4.8. Spettro XRD per la determinazione delle fasi presenti del rivestimento 442 APS, confrontato con lo spettro del rivestimento sull'albero del motore reale (442 FS).

L'analisi SEM/EDS e XRD condotta sul rivestimento termospruzzato Metco 442 APS ha mostrato la presenza di una matrice a base di Ni, con aree ricche in Mo e presenza di precipitati Ni₃B. Al e O si trovano nelle stesse zone, questo è dovuto alla formazione di allumina. Durante il percorso tra l'ugello e il sostrato, l'alluminio infatti reagisce in aria formando allumina, mediante una reazione esotermica, fornendo calore alla miscela di polveri e favorendone la fusione ^[26]. La presenza di allumina può inoltre portare ad un incremento della durezza del rivestimento per effetto della dispersione di particelle dure nella matrice metallica. Per un rivestimento metallico incorporare Al₂O₃ porta ad un aumento della resistenza ad usura come è descritto in letteratura ^[27,28]. Il segnale del Fe è relativo al solo substrato di acciaio. Inoltre, a livello morfologico, nella sezione trasversale del rivestimento termospruzzato si evidenzia la presenza di particelle non fuse di forma globulare.



Figura 4.9. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) relativa al rivestimento Metco 445 APS.



Figura 4.10. Spettro XRD per la determinazione delle fasi presenti nel rivestimento 445 APS.

L'analisi SEM/EDS e XRD condotta sul Metco 445 APS a matrice in rame ha evidenziato la presenza di zone ricche in Al, solo parzialmente in soluzione solida col rame, con presenza di inclusioni a base di Al₂O₃.



Figura 4.11. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) relativa al rivestimento AMDRY 1371 APS.



Figura 4.12. Spettro XRD per la determinazione delle fasi presenti nel rivestimento AMDRY 1371 APS.

L'analisi SEM/EDS e XRD condotta sull' Amdry 1371 PS, riscontra la presenza di una matrice a base di Mo con aree ricche in Ni-Cr, mentre il B risulta disperso nella matrice a base di Mo. La presenza di Si e C è dovuta prevalentemente alla resina utilizzata per l'inglobatura del campione.

4.2 Prove tribologiche pattino su cilindro

In questo paragrafo, si andranno a valutare le proprietà tribologiche dei vari rivestimenti utilizzati. Come detto in precedenza, le prove sono state svolte in condizioni scelte in riferimento al motore reale:

- Carico normale: 5, 10, 20, 30 N
- Velocità di strisciamento: 1,4 m/s
- Percorso di strisciamento: 5 km

Il tribometro misura in continuo il coefficiente d'attrito e l'usura del sistema, durante ciascuna prova. Successivamente è stata usata la profilometria a stilo per determinare: d (profondità massima) e b (larghezza) delle varie piste di usura. Questi parametri sono stati impiegati per determinare il tasso di usura secondo la normativa ASTM G77.

4.2.1 Metco 442 APS

Nella **prima fase** dello studio (condizioni descritte nel Paragrafo 3.3), le condizioni di contatto sono state le seguenti:

- Pattino (simula : acciaio
- Cilindro (simula rivestito con Metco 442 APS.

La tabella 4.5 riassume le varie prove tribologiche svolte, con i valori della profondità massima (d) e della larghezza (b) ricavati a fine prova su ciascuna pista di usura mediante profilometria a stilo. Da questi valori sono stati ricavati i volumi di usura, quindi i tassi di usura.

Nome provino	Carico	d	b medio	Volumi	Tasso usura
	[N]	medio	[m m]	[mm ³]	[mm ³ /m]
		[µm]			
P10_5N_442PS_2a	5	0,5625	4,13E-01	1,46E-03	2,92E-16
P11_5N_442PS_2a	5	0,875	5,00E-01	2,60E-03	5,21E-16
P1_10N_442PS_1a	10	1,25	4,25E-01	1,60E-03	3,20E-16
P2_10N_442PS_1a	10	1,63	5,63E-01	3,71E-03	7,42E-16
P3_20N_442PS_1a	20	1,88	7,38E-01	8,36E-03	1,67E-15
P4_20N_442PS_1a	20	1,88	6,00E-01	4,50E-03	9,00E-16
P7_25N_442PS_1c	25	235,00	6,13E-01	4,79E-03	9,57E-16
P8_25N_442PS_1c	25	235,00	6,15E-01	4,85E-03	9,69E-16
P5_30N_442PS_1a	30	195,00	3,13E-01	6,39E-04	1,28E-16
P6_30N_442PS_1a	30	305,00	6,98E-01	7,07E-03	1,41E-15
P9_30N_442PS_2a	30	270,00	6,75E-01	6,41E-03	1,28E-15

 Tabella 4.5. Tabella riassuntiva prove tribologiche

 I dati di usura (d, b, volume e tasso di usura sono riferiti al solo pattino)

Il grafico in Figura 4.13 mostra il coefficiente d'attrito dinamico (in funzione del percorso di strisciamento) del rivestimento Metco 442 PS, mentre i valori medi del coefficiente d'attrito sono riportati in Figura 4.14, in entrambi i casi in funzione del carico applicato.



Figura 4.13. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso per diversi valori del carico normale (prima fase: cilindro in Metco 442 PS contro pattino cementato).



Figura 4.14. Coefficiente d'attrito medio ai vari carichi (prima fase: cilindro in Metco 442 PS contro pattino cementato).

Dai grafici si può notare che fino a un carico di 20 N, il coefficiente d'attrito rimane costante su tutto il percorso ed inferiore a 0,2. In figura 4.13 si può notare che con i carichi a 25 e 30 N il coefficiente d'attrito subisce una transizione all'aumentare del percorso, dovuta a fenomeni di danneggiamento del rivestimento (come mostrato dalle misure di profondità massima delle piste riportate in Fig. 4.15). In conseguenza di ciò, in Figura 4.14 si nota che a 25 e 30 N si ottengono i valori più elevati di coefficiente d'attrito. Il valore elevato ottenuto a 25 N è dovuto al fatto che in questo caso la transizione si manifesta all'inizio della prova, mentre a 30 N questo accade dopo circa 1500 m di strisciamento. Il danneggiamento del rivestimento, a carichi elevati, si manifesta per frattura fragile e decoesione delle lamelle di cui lo strato è costituito (come descritto nella parte introduttiva, Cap. 1). Il carattere fragile della frattura spiega anche la variabilità nel carico critico a cui si verifica la transizione di attrito (da 25 a 30 N).





Nel grafico in Figura 4.15, si confronta la profondità di usura dei cilindri con i rispettivi pattini. Si nota che la profondità di usura cresce all'aumentare del carico, sia per i pattini

che per i cilindri. Per carichi superiori a 20 N, la profondità di usura cresce significativamente, a causa dei fenomeni di danneggiamento del rivestimento che danno luogo alle transizioni di attrito precedentemente descritte.

Nella **seconda fase** (condizioni descritte nel Paragrafo 3.3),in cui si studia la resistenza ad usura intrinseca dei rivestimenti termospruzzati, mediante strisciamento contro un antagonista convenzionale, le condizioni di contatto sono state le seguenti:

- Pattino: acciaio rivestito con Metco 442 APS;
- Cilindro: acciaio

La tabella 4.6 riassume le varie prove svolte.

Tabella 4.6. Tabella riassuntiva prove tribologiche (pattino: rivestito Metco 442 PS, cilindro: acciaio
100Cr6). I dati di usura: d, b, volume e tasso di usura sono riferiti al solo pattino.

Nome provino	Carico	d	b medio	Volumi	Tasso usura
	[N]	medio	[mm]	[mm ³]	[mm ³ /m]
		[µm]			
P1_5N_442PS_1a	5	3,75	5,38E-01	3,24E-03	1,92E-16
P2_5N_442PS_1a	5	3,75	6,50E-01	5,72E-03	2,29E-16
P9_5N_442PS_2c	5	4,25	6,00E-01	4,50E-03	1,80E-16
P3_10N_442PS_1a	10	4	6,00E-01	4,50E-03	9,00E-16
P4_10N_442PS_1c	10	4	6,38E-01	5,40E-03	1,08E-15
P10_10N_442PS_3a	10	5,5	9,25E-01	1,65E-02	3,30E-16
P13_20N_442PS_3a	20	9,75	1,21E-01	3,71E-02	3,71E-16
P11_20N_442PS_3a	20	14,75	1,54E-01	7,58E-02	7,58E-16
P7_30N_442PS_2a	30	14	1,50E-01	7,03E-02	4,69E-16
P8_30N_442PS_1c	30	23,5	1,98E-01	1,61E-01	1,07E-15
P12_30N_442PS_1c	30	14,5	1,53E-01	7,39E-02	4,93E-16

Il grafico in Figura 4.16 mostra il coefficiente d'attrito dinamico (in funzione del percorso di strisciamento) del rivestimento Metco 442 PS, mentre i valori medi del coefficiente d'attrito sono riportati in Figura 4.17, in entrambi i casi in funzione del carico applicato.



Figura 4.16. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso per diversi valori del carico normale (prima fase: cilindro UNI 100Cr6 contro pattino Metco 442 PS).



Figura 4.17. Coefficiente d'attrito medio ai vari carichi (prima fase: cilindro UNI 100Cr6 contro pattino Metco 442 PS).

Dalle figure 4.16 e 4.17, si nota che il coefficiente d'attrito rimane più o meno costante all'aumentare del carico e del percorso di strisciamento. Il coefficiente d'attrito medio misurato è confrontabile con quanto osservato in letteratura per un rivestimento a matrice Ni depositato mediante termospruzzatura HVOF (strisciamento contro acciaio 100Cr6, geometria di contatto ball-on-disk)^[29,30].



Figura 4.18. Tasso di usura ai vari carichi (prima fase: cilindro UNI 100Cr6 contro pattino Metco 442 PS).

Dal grafico in Figura 4.18 si nota che all'aumentare del carico aumenta anche il tasso di usura, in accordo con la relazione di Archard (parte introduttiva, Cap.1)



Figura 4.19. Confronto profondità di usura pattino e cilindro(seconda fase: cilindro UNI 100Cr6 contro pattino Metco 442 PS).

Rispetto al caso precedente, si nota che sia il pattino che il cilindro hanno una profondità media più bassa rispetto alla prima fase, a tutti i carichi esaminati. Ciò è dovuto all'azione protettiva antiusura dello strato di ossidi di ferro dovuti alla tribossidazione del cilindro in 100Cr6 (antagonista), come dimostrato dall'analisi delle piste di usura a fine prova (Par. 4.3).

4.2.2 Metco 445 APS

Nella prima fase, le condizioni di contatto sono state le seguenti:

- Pattino (simula non cementato;
- Cilindro (simula rivestito con Metco 445 APS.

La tabella 4.7 riassume le varie prove svolte.

Nome provino	Carico	d	b medio	Volumi	Tasso usura
	[N]	medio	[mm]	[mm ³]	[mm ³ /m]
		[µm]			
P4_5N_445PS_1an	5	18,00	1,71	1,05E-01	2,09E-14
P5_5N_445PS_1cn	5	17,50	1,70	1,02E-01	2,05E-14
P2_10N_445PS_1an	10	30,00	2,25	2,38E-01	4,75E-14
P3_10N_445PS_1an	10	33,00	2,40	2,88E-01	5,77E-14

Tabella 4.7. Tabella riassuntiva prove tribologiche (pattino: cementato, cilindro: rivestito Metco 445 APS). I dati di usura: d, b, volume e tasso di usura sono riferiti al solo pattino.

In questo caso si è optato per fermarsi a un carico di 10 N, perché prove successive a carichi maggiori sarebbero state inutili, dato che a 10 N il coefficiente d'attrito è già molto elevato per effetto di un eccessivo danneggiamento dello strato termospruzzato, che manifesta fenomeni di adesione nei confronti dell'antagonista, come dimostrato dall'analisi delle piste post-prova (Par. 4.3) che mostrano una forte tendenza al trasferimento di materiale dal cilindro rivestito in Metco 445 PS al pattino non cementato. Infatti, in figura 4.20, si può notare come a un carico di 5 N, si manifesti già una transizione del coefficiente d'attrito connessa ai fenomeni di adesione sopra descritti, che risulta ulteriormente anticipata (in termini di distanza di strisciamento a cui avviene l'incremento di attrito) se il carico passa da 5 a 10 N.



Figura 4.20. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso per diversi valori del carico normale (prima fase: cilindro Metco 445 Ps contro pattino non cementato).


Figura 4.21. Coefficiente d'attrito medio ai vari carichi (prima fase: cilindro Metco 445 Ps contro pattino non cementato).

La figura 4.21 mostra che a 10 N il coefficiente d'attrito è maggiore rispetto a 5N.



Figura 4.22. Tasso di usura ai vari carichi (prima fase: cilindro Metco 445 Ps contro pattino non cementato).



Figura 4.23. Confronto profondità di usura pattino e cilindro (prima fase: cilindro Metco 445 Ps contro pattino non cementato).

Dai grafici delle Figure 4.22 e 4.23 si nota che sia il tasso di usura che la profondità media per i pattini sono maggiori a 10 che a 5 N, dato che un incremento del carico induce un incremento dei fenomeni di adesione ^[1]. I dati relativi al cilindro antagonista in Figura 4.23 sono una ulteriore dimostrazione del tipico accentuarsi dei fenomeni di usura adesiva al crescere del carico, che portano al danneggiamento esteso di entrambi i corpi a contatto.

Nella seconda fase, le condizioni di contatto sono state le seguenti:

- Pattino: acciaio ivestito con Metco 445 PS;
- Cilindro: acciaio

La tabella 4.8 riassume le varie prove svolte.

Tabella 4.8. Tabella ria	assuntiva prove tribologiche	(pattino: rivestito Metco	445 APS, cilindro:
acciaio 100Cr6). I dati di	i usura: d, b, volume e tasso di	i usura sono riferiti al solo	pattino.

Nome provino	Carico	d	b medio	Volumi	Tasso usura
	[N]	medio	[mm]	[mm ³]	[mm ³ /m]
		[µm]			
P1_5N_445PS_1a	5	66,88	3,29	7,42E-01	2,97E-14
P4_5N_445PS_1c	5	91,25	3,86	1,20	4,82E-14
P11_5N_445PS_1c	5	29,00	2,10	1,93E-01	7,72E-15
P12_5N_445PS_1c	5	23,50	1,93	1,49E-01	5,95E-15
P2_10N_445PS_1a	10	51,25	2,89	5,02E-01	1,00E-14
P5_10N_445PS_2a	10	41,88	2,55	3,46E-01	6,92E-15
P3_20N_445PS_1a	20	72,50	3,25	7,17E-01	7,17E-15
P10_20N_445PS_3c	20	76,25	3,75	1,10	1,10E-14
P8_30N_445PS_3a	30	107,50	3,95	1,29	8,58E-15
P9_30N_445PS_3a	30	85,00	3,73	1,08	7,20E-15

Il grafico in Figura 4.24 mostra il coefficiente d'attrito dinamico (in funzione del percorso di strisciamento) del rivestimento Metco 445 PS, mentre i valori medi del coefficiente d'attrito sono riportati in Figura 4.25, in entrambi i casi in funzione del carico applicato.



Figura 4.24. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso per diversi valori del carico normale (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Metco 445 PS).



Figura 4.25. Coefficiente d'attrito medio ai vari carichi (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Metco 445 PS).

Dal grafico in Figura 4.25, si nota che all'aumentare del carico il coefficiente d'attrito medio cala. Probabilmente questo è dovuto al fatto che i detriti a base di ossido di ferro, che si formano per effetto dell'usura tribo-ossidativa dell'antagonista 100Cr6, svolgono un ruolo lubrificante ^[31], che si accentua al crescere della quantità di ossido trasferito sulla superficie delle piste (crescente col carico normale), come dimostrato dall'analisi delle piste di usura (Par. 4.3).



Figura 4.26. Tasso di usura ai vari carichi (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Metco 445 PS).



Figura 4.27. Confronto profondità di usura pattino e cilindro (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Metco 445 PS).

Dal grafico in Figura 4.27, si nota che a qualsiasi carico il pattino ha una profondità media molto più grande del rispettivo cilindro (come tipicamente accade nel caso di questa geometria di contatto), ma l'andamento di entrambi è analogo a quello dei tassi di usura in Figura 4.26, in accordo con la relazione di Archard. Ciò dimostra che lo strato di ossidi di ferro, di cui è stato precedentemente descritto il ruolo lubrificante, non svolgono in questo caso un'azione protettiva antiusura.

4.2.3 Amdry 1371 APS

Nella prima fase, le condizioni di contatto sono state le seguenti:

- Pattino (simula cementato;
- Cilindro (simula rivestito con Amdry 1371 APS.

La tabella 4.9 riassume le varie prove svolte.

 Tabella 4.9. Tabella riassuntiva prove tribologiche (pattino: cementato, cilindro: rivestito Amdry 1371 APS). I dati di usura: d, b, volume e tasso di usura sono riferiti al solo pattino.

Nome provino	Carico	d	b medio	Volumi	Tasso usura
	[N]	medio	[mm]	[mm ³]	[mm ³ /m]
		[µm]			
P3_5N_AM1371_3a	5	9,50	1,25	4,07E-02	1,63E-15
P4_5N_AM1371_3c	5	8,50	1,24	3,95E-02	1,58E-15
P1_10N_AM1371_3a	10	12,00	1,38	5,42E-02	1,08E-15
P2_10N_AM1371_3a	10	12,50	1,41	5,87E-02	1,17E-15
P5_20N_AM1371_3c	20	24,38	1,98	1,61E-01	3,21E-15
P6_20N_AM1371_3c	20	22,50	1,95	1,55E-01	3,09E-15

In questo caso sono state eseguite prove fino a 20 N. Il grafico in Figura 4.28 mostra il coefficiente d'attrito dinamico (in funzione del percorso di strisciamento) del rivestimento Metco 445 PS, mentre i valori medi del coefficiente d'attrito sono riportati in Figura 4.29, in entrambi i casi in funzione del carico applicato.



Figura 4.28. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso per diversi valori del carico normale (prima fase: cilindro Amdry 1371 PS contro pattino cementato).



Figura 4.29. Coefficiente d'attrito medio ai vari carichi (prima fase: cilindro Amdry 1371 PS contro pattino cementato).

Dalle figure 4.28 e 4.29 si nota che il coefficiente d'attrito cala leggermente all'aumentare del carico.



Figura 4.30. Tasso di usura (in scala logaritmica) ai vari carichi (prima fase: cilindro Amdry 1371 PS contro pattino cementato).



Figura 4.31. Confronto profondità di usura pattino e cilindro (prima fase: cilindro Amdry 1371 PS contro pattino cementato).

Dalle figure 4.30 e 4.31 si nota che il tasso di usura e la profondità media della pista di usura aumentano all'aumentare del carico, per effetto di un blando danneggiamento per scheggiatura del rivestimento, come dimostrato dall'analisi delle piste di usura (Par. 4.3)

Nella seconda fase, le condizioni di contatto sono state le seguenti:

- Pattino: acciaio rivestito con Amdry 1371 APS;
- Cilindro: acciaio

La tabella 4.10 riassume le varie prove svolte.

Nome provino	Carico	d	b	Volumi	Tasso usura
	[N]	medio	medio	[mm ³]	[mm ³ /m]
		[µm]	[mm]		
P1_5N_AM1371_1a	5	25	2,04	1,76E-01	3,53E-14
P2_5N_AM1371_1a	5	24	1,99	1,64E-01	3,27E-14
P6_5N_AM1371_1c	5	16	1,55	7,76E-02	1,55E-14
P10_5N_AM1371_3c	5	16	1,54	7,58E-02	1,52E-14
P3_10N_AM1371_1a	10	15,75	1,51	7,21E-02	1,44E-14
P7_10N_AM1371_3a	10	14,5	1,50	7,03E-02	1,41E-14
P11_10N_AM1371_3c	10	20	1,78	1,17E-01	2,33E-14
P4_20N_AM1371_1c	20	14,5	1,51	7,21E-02	1,44E-14
P8_20N_AM1371_1c	20	18,75	1,71	1,05E-01	2,09E-14
P12_20N_AM1371_3c	20	23	1,94	1,52E-01	3,03E-14
P9_30N_AM1371_3a	30	26,25	2,00	1,67E-01	3,34E-14
P13_30N_AM1371_3c	30	25	1,98	1,61E-01	3,21E-14

Tabella 4.10. Tabella riassuntiva prove tribologiche (pattino: rivestito Amdry 1371 APS, cilindro: rivestito Metco 445 APS). I dati di usura: d, b, volume e tasso di usura sono riferiti al solo pattino.

Il grafico in Figura 4.32 mostra il coefficiente d'attrito dinamico (in funzione del percorso di strisciamento) del rivestimento Amdry 1371 PS, mentre i valori medi del coefficiente d'attrito sono riportati in Figura 4.33, in entrambi i casi in funzione del carico applicato.



Figura 4.32. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso per diversi valori del carico normale (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Amdry 1371 PS).



Figura 4.33. Coefficiente d'attrito medio ai vari carichi (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Amdry 1371 PS).

Dai grafici nelle Figure 4.32 e 4.33 si nota che il coefficiente d'attrito diminuisce leggermente all'aumentare del carico, ma si mantiene a valori tipici per contatti in cui sono coinvolti strati di trasferimento a base di ossidi di ferro ^[31], la cui permanenza all'interfaccia tra i corpi a contatto è influenzata dal carico applicato.

Per i rivestimenti termospruzzati a base di Mo, i coefficienti di attrito misurati in condizioni di strisciamento contro acciaio (configurazione ball-on-disc, dove il rivestimento a base Mo era depositato sul disco) ^[32] sono risultati inferiori a quelli misurati nel presente lavoro e dipendenti in modo inversamente proporzionale dalla porosità del rivestimento (coefficiente di attrito pari a 0,2 per un rivestimento poroso depositato APS, pari a 0,5 per un rivestimento più compatto depositato mediante HVOF (High Velocity Oxygen Fuel)).



Figura 4.34. Tasso di usura (in scala logaritmica) ai vari carichi (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Amdry 1371 PS).



Figura 4.35. Confronto profondità di usura pattino e cilindro (seconda fase: cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Amdry 1371 PS).

In figura 4.34 e 4.35 si nota un andamento non monotono del tasso di usura e della profondità media della pista di usura, influenzata anch'essa dalla stabilità dello strato a base di ossidi di ferro proveniente dall'antagonista in acciaio 100Cr6.

4.3 Analisi post-prova delle piste di usura per l'identificazione dei meccanismi di usura

Al termine delle prove tribologiche pattino su cilindro, le piste di usura generate sui corpi a contatto sono state sottoposte ad analisi tramite microscopia multifocale (HIROX) e SEM. La prima tipologia di indagine che è stata condotta è quella tramite microscopia multifocale, con l'obiettivo di documentare macroscopicamente le caratteristiche della pista di usura e dei detriti prodotti durante lo svolgimento delle prove tribologiche.

4.3.1 Microscopio Multifocale

Configurazione "Prima fase" (analoga al motore reale).



Figura 4.36. Immagini ottenute con il microscopio multifocale (ingradimento 50x). Con le linee tratteggiate si indicano le piste di usura.

In figura 4.36, sono indicate le piste di usura dei cilindri rivestiti con strati termospruzzati dopo strisciamento contro i pattini cementati a 10 N. L'analisi morfologica per i materiali studiati in configurazione **"prima fase"** è stata svolta a questo carico, dato esso è il più rappresentativo rispetto alle condizioni di contatto del motore reale. Si può notare che il cilindro rivestito Metco 442 PS è il meno usurato di tutti, anche considerando il cilindro rivestito Metco 442 FS (analogo del motore reale), studiato in una tesi precedente ^[33]. Il cilindro rivestito Amdry 1371 PS mostra alcune scheggiature (zone nere), mentre il cilindro rivestito Metco 445 PS è estesamente soggetto a deformazione plastica per solcatura nella zona usurata.

In Figura 4.37 vengono mostrate le foto delle piste di usura sui cilindri rivestiti, a un ingrandimento superiore.



Figura 4.37. Immagini ottenute con il microscopio multifocale (ingradimento 250x).

Configurazione "Seconda fase" (studio della resistenza ad usura intrinseca degli strati termospruzzati).

Nelle figure 4.38 e 4.39 sono riportate le piste di usura dei cilindri (acciaio 100Cr6) e dei pattini rivestiti con strati termospruzzati per un carico di 10N, a ingrandimenti crescenti. Il pattino rivestito Metco 442 PS mostra minor usura, con una pista di usura più stretta e meno solcata o soggetta a fenomeni di scheggiatura del rivestimento rispetto alle altre. Il pattino rivestito Metco 445 PS invece mostra la pista di usura più severa, con presenza di uno strato di trasferimento molto esteso. Le piste sull'antagonista (cilindro in acciaio 100Cr6) mostrano in tutti i casi blandi segni di usura tribo-ossidativa.



Figura 4.38. Confronto fra le piste di usura, sia per i pattini che per i rispettivi cilindri, dei vari rivestimenti (carico normale: 10 N). Immagini ottenute con il miscroscopio multifocale (50x).



Figura 4.39. Confronto fra le piste di usura, sia per i pattini che per i rispettivi cilindri, dei vari rivestimenti (carico normale: 10 N). Immagini ottenute con il miscroscopio multifocale (250x).

4.3.2 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Configurazione "Prima fase" (analoga al motore reale).

La mappa RX di figura 4.40 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N per il pattino (cementato) antagonista del cilindro rivestito Metco 442 APS. Si conferma la presenza di elevate quantità di ossidi di ferro, che indicano l'usura tribossidativa moderata come meccanismo prevalente. La limitata quantità di Ni, Al e Mo senza una distribuzione spaziale riconoscibile, dimostra che non si sono verificati significative fenomeni di trasferimento di materiale del rivestimento termospruzzato sul cilindro alla superficie del pattino in acciaio cementato.



Figura 4.40. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino(cementato) antagonista del cilindro rivestito 442 APS a 10 N.

Come riportato in letteratura ^[34] e come già riscontrato nel caso del motore reale ^[19], a carichi più alti (30-40 N) si può osservare in modo più marcato la presenza di strati di trasferimento a base di Nichel, e altri componenti del rivestimento.

La mappa RX di figura 4.42 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N per il pattino (non cementato) antagonista del cilindro rivestito Metco 445 APS. L'elevata quantità di rame è proveniente dal rivestimento

termospruzzato sul cilindro, a testimoniare il verificarsi di fenomeni di usura adesiva (come commentato relativamente ai dati delle prove tribologiche nel Par. 4.2).

Figura 4.41. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino(non cementato) antagonista del cilindro rivestito 442 APS a 10N.



Figura 4.42. Analisi EDS eseguita su un detrito depositato sulla pista di usura.

In figura 4.42 è mostrato il dettaglio di una zona a base di materiale trasferito, in cui si può notare la presenza di rame e alluminio (dal rivestimento Metco 445 PS).

La mappa RX di figura 4.43 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N per il pattino (cementato) antagonista del cilindro rivestito Amdry 1371 PS. Si nota la presenza di strati di trasferimento (a base di Mo e Ni dal rivestimento termospruzzato) sul pattino cementato, dovuti al blando danneggiamento superficiale del rivestimento (in accordo col fatto che con la microscopia multifocale si era notato che nel cilindro erano presenti zone di scheggiatura sul cilindro). Questi strati di trasferimento sono probabilmente responsabili degli attriti relativamente elevati misurati per questo accoppiamento nella configurazione "prima fase" (tipo motore reale), Fig. 4.58.



Figura 4.43. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del cilindro rivestito Amdry 1371 PS a 10 N.

Configurazione "Seconda fase".

Nel caso delle prove eseguite in configurazione "seconda fase", dedicate a studiare la resistenza intrinseca dei rivestimenti termospruzzati, l'analisi morfologica/compositiva

mediante SEM/EDS è stata svolta a due diversi carichi applicati: 10 N (come nel caso "prima fase") e 30 N (carico limite delle prove tribologiche eseguite in questo lavoro).

La mappa RX di figura 4.44 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N per il pattino rivestito Metco 442 APS antagonista del cilindro 100Cr6. Si nota la presenza di ossido di ferro, dovuta al fatto che il cilindro 100Cr6 subisce una blanda usura tribo-ossidativa in queste condizioni di contatto. L'ossido di ferro si accumula dove sono presenti rientranze, molto probabilmente dovute alla blanda scheggiatura del rivestimento conseguente alla rettifica.



Figura 4.44. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino rivestito Metco 442 PS a 10 N.

La mappa RX di figura 4.45 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 30 N per il pattino rivestito Metco 442 PS antagonista del cilindro 100Cr6. La pista di usura ottenuta è molto simile a quella ottenuta a 10 N, a riprova del fatto che in questo intervallo di carico il rivestimento non subisce danneggiamenti significativi.



Figura 4.45. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino rivestito Metco 442 PS a 30 N.

In figura 4.46, viene messa a confronto la morfologia della pista di usura a 10 N sul rivestimento Metco 442 APS, con una zona del pattino non usurata. Si possono notare:

- le particelle di Mo (aree chiare nell'immagine BSE)
- le discontinuità presenti anche nella zona di pattino non usurato, quindi formate durante per scheggiatura durante la rettifica. Si nota anche la solcatura, sempre dovuta a rettifica
- presenza di particelle non fuse (tipiche dei rivestimenti termospruzzati, Par. 2.2)



Figura 4.46. a) Pista di usura a 10 N, b) zona del pattino non usurata, per un pattino rivestitito Metco 442 APS.

La mappa RX di figura 4.47 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N per il pattino rivestito Metco 445 PS, dopo strisciamento contro il cilindro antagonista in acciaio 100Cr6. Si nota la presenza di uno strato esteso di materiale trasferito dal cilindro, a base di Fe ed O (dovuto all'usura tribo-ossidativa dell'antagonista, come precedentemente discusso).



Figura 4.47. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino rivestito Metco 445 PS a 10 N.

La mappa RX di figura 4.48 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 30 N per il pattino rivestito Metco 445 PS, dopo strisciamento contro il cilindro antagonista in acciaio 100Cr6.



Figura 4.48. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino rivestito Metco 445 PS a 30 N.



Figura 4.49. a) Pista di usura a 10N, b) zona del pattino non usurata, c) pista di usura a 30 N, per un pattino rivestitito Metco 445 APS.

Dalla mappa RX in figura 4.48 e dalla figura 4.49, si può notare che a 30 N rispetto a 10 N:

- la deformazione plastica e la solcatura sono più evidenti
- lo strato di ossidi di ferro è più esteso e spesso (quindi contribuisce al calo del coefficiente di attrito descritto in precedenza per questo sistema)

La mappa RX di figura 4.50 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N per il pattino rivestito Amdry 1371 PS, dopo strisciamento contro il cilindro antagonista in acciaio 100Cr6. Si può notare che il Cr è associato al Ni, e che il B è distribuito in maniera uniforme nella matrice (come descritto relativamente alla caratterizzazione dei rivestimenti allo stato di fornitura). L'aspetto più interessante dal punto di vista tribologico, tuttavia, è la presenza di aree in cui si riscontra la presenza di ossidi di ferro (dovuta all'usura tribo-ossidativa dell'antagonista, come descritto in precedenza).



Figura 4.50. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino rivestito Amdry 1371 PS a 10 N.

La mappa RX di figura 4.51 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 30 N per il pattino rivestito Amdry 1371 PS, dopo strisciamento contro il cilindro antagonista in acciaio 100Cr6. La mappa ottenuta è molto simile a quella a 10N, quindi, come nel caso del rivestimento Metco 442 APS, non si riscontrano significativi incrementi del danneggiamento al crescere del carico applicato.



Figura 4.51. Analisi SEM/EDS (mappe RX della distribuzione elementare) del pattino rivestito Amdry 1371 PS a 30 N.



Figura 4.52. a) Pista di usura a 10 N, b) zona del pattino non usurata, per un pattino rivestitito Metco 445 PS.

Dalla figura 4.52, possiamo notare che la pista non è particolarmente danneggiata (non si osservano fenomeni di decoesione per frattura fragile del rivestimento).

Nelle immagini successive sono messe a confronto le morfologie delle piste di usura sui diversi rivestimenti termospruzzati dopo strisciamento contro acciaio 100Cr6 (configurazione "seconda fase"), a parità di ingrandimento. Sono riportate sia immagini SEM in elettroni secondari (SE), in cui prevale l'informazione di tipo morfologico, che immagini BSE (elettroni retrodiffusi), che permettono di ricavare anche informazioni di tipo compositivo.



Figura 4.53. Confronto delle piste di usura a 10 N. Le immagini sono state ottenute con un ingrandimento 250x.



Figura 4.54. Confronto delle piste di usura a 10 N. Le immagini sono state ottenute con un ingrandimento 1000x.

Dalle figure 4.53 e 4.54 si vede che la pista di usura più marcata è quella relativa al rivestimento Metco 445 APS, , in cui si osserva l'estesa deformazione plastica del rivestimento, al di sotto di uno strato consistente di detriti a base di ossido di ferro (in grigio nelle immagini BSE). Il rivestimento Amdry 1371 mostra una più estesa tendenza a subire fenomeni di solcatura rispetto al Metco 442 (probabilmente dovuto alla minore durezza, come mostrato in Fig. 4.2). Per un carico normale di 30N (Fig. 4.55 e 4.56), si possono svolgere considerazioni analoghe, tenendo presente che i fenomeni di danneggiamento (solcatura per Amdry 1371 PS, deformazione plastica e delaminazione da adesione per Metco 445 PS) risultano più marcati che a 10 N.



Figura 4.55. Confronto delle piste di usura a 30 N. Le immagini sono state ottenute con un ingrandimento 250x.

L'immagine seguente mostra la diversa tendenza alla formazione di strati di trasferimento a base di ossidi di ferro (da usura tribo-ossidativa dell'antagonista) dei tre rivestimenti termospruzzati.



Figura 4.56. Confronto delle piste di usura a 30 N. Le immagini sono state ottenute con un ingrandimento 1000x.

4.4 Discussione

4.4.1 Prima fase (configurazione motore reale)

I valori relativi al cilindro rivestito con Metco 442 AFS sono stati ottenuti da un lavoro precedente ^[33].



Figura 4.57. Coefficiente d'attrito in funzione del percorso (carico normale fissato a 10 N), per i diversi sistemi esaminati (prima fase).

Dalla figura 4.57 si nota che da un punto di vista dell'attrito e per un carico fissato a 10 N, i rivestimenti Metco 442 APS e Metco 442 AFS mostrano per tutto il percorso un coefficiente d'attrito pressoché costante, e in più non presentano transizioni d'attrito. Invece per Metco 445 APS, Amdry 1371 e HCr, la transizione del coefficiente d'attrito a valori più elevati avviene prima dei 1000 m.



Figura 4.58. Coefficiente d'attrito medio in funzione del carico, per i diversi sistemi esaminati (prima fase).

Dal grafico in figura 4.58, si nota che:

- il rivestimento HCr mostra il coefficiente d'attrito medio più alto ad ogni carico preso in esame;
- i rivestimenti Metco 445 APS e Amdry 1371, mostrano coeffienti d'attrito medi elevati nell'intervallo di carico preso in esame;
- il rivestimento Metco 442 APS mostra un coefficiente d'attrito medio molto simile al Metco 442 AFS (caso motore reale) fino a un carico di 20 N, poi subisce un aumento (per effetti di danneggiamento dello strato termospruzzato).



Figura 4.59. Coefficiente d'usura medio in funzione del carico, per i pattini che hanno strisciato contro i diversi rivestimenti esaminati (prima fase).





Dalle figure 4.59 e 4.60, si può dedurre:

- il pattino cementato antagonista del cilindro HCr, mostra il tasso di usura maggiore a ogni carico preso in esame (quindi questo antagonista, che non subisce danni da usura significativi (vedi Fig. 4.61), danneggia eccessivamente il pattino cementato per via della sua elevata durezza);
- il pattino cementato antagonista del rivestimento Metco 442 PS, mostra il tasso di usura minore a ogni carico preso in esame.



Figura 4.61. Profondità media di usura del cilindro in funzione del carico, per i diversi rivestimenti esaminati (prima fase).

Dal grafico in figura 4.61, si nota che il cilindro rivestito Metco 442 PS mostra una profondità di usura quasi nulla fino a un carico di 20 N, con valori inferiori rispetto al cilindro rivestito 442 FS (motore reale).





Figura 4.62. Coefficiente d'attrito medio in funzione del carico, per i diversi rivestimenti esaminati (seconda fase).



Figura 4.63. Coefficiente d'attrito medio in funzione del carico, per i diversi rivestimenti esaminati (seconda fase).

Dalle figure 4.62 e 4.63, si nota:

- nel caso del rivestimento Metco 445 APS, il coefficiente d'attrito medio diminuisce all'aumentare del carico: questo è dovuto al fatto che all'aumentare del carico aumenta lo spessore e l'estensione dello strato di ossido di ferro presente sulla superficie usurata;
- nel caso del rivestimento Amdry 1371, il coefficiente d'attrito rimane pressoché costante all'aumentare del carico ed è confrontabile a quello del rivestimento Metco 442 APS.
- Ad alti carichi, il coefficiente d'attrito dei tre rivestimenti diventa indipendente dalla natura dello strato termospruzzato e raggiunge i valori tipici dei contatti da strisciamento in cui sono coinvolti strati di trasferimento a base di ossidi di ferro.



Figura 4.64. Tasso d'usura medio in funzione del carico, per i diversi rivestimenti esaminati (seconda fase).

Dal grafico in figura 4.64, si nota che il tasso di usura medio del pattino rivestito Metco 442 PS, è il più basso fra i tre in esame a qualsiasi carico applicato, mentre il Metco 445 Ps presenta la peggiore resistenza all'usura.



Figura 4.65. Profondità media di usura del cilindro in funzione del carico, per i diversi rivestimenti esaminati (seconda fase).

Dal grafico in figura 4.65, si nota che per i cilindri antagonisti dei pattini rivestiti con Metco 442 APS e Amdry 1371, la profondità media delle piste di usura è molto bassa e confrontabile fino a 20 N. Dopo i 20 N, il cilindro antagonista del Metco 442 APS mostra piste di usura più profonde rispetto al cilindro antagonista dell'Amdry 1371 APS (per effetto della maggiore durezza del Metco 442 APS).



Figura 4.66. Profondità media di usura del pattino in funzione del carico, per i diversi rivestimenti esaminati. Con le linee tratteggiate sono indicati gli spessori dei vari rivestimenti.

Il grafico in figura 4.66 mostra la profondità media di usura del pattino in funzione del carico, per i diversi rivestimenti. Con le linee tratteggiate sono indicati gli spessori dei vari rivestimenti. Si sono indicati gli spessori, per valutare se la pista di usura attraversava completamente lo spessore del rivestimento: questo è avvenuto solo per le prove a 30 N dei pattini rivestiti Metco 445 APS. Le piste di usura riguardanti il pattino rivestito Metco 442 APS, mostrano profondità di usura più moderate rispetto agli altri due rivestimenti. Questo è in accordo con ulteriori prove di strisciamento, svolte in geometria di contatto ball-on-disc in una tesi parallela al presente lavoro ^[35].

I meccanismi di usura agenti nelle diverse configurazioni prova per ciascuna coppia tribologica sono riassunti nella tabella seguente.

Rivestimento	Prima Fase	Seconda Fase
termospruzzato	(configurazione motore	(studio usura rivestimenti)
Metco 442 APS	Microsolcatura (danneggiamento per	Microsolcatura; lieve
	decoesione solo a carichi superiori a	trasferimento ossidi dal
	25 N)	cilindro
Metco 445 APS*	Usura adesiva per delaminazione	Usura adesiva per
	(esteso trasferimento di materiale dal	delaminazione e esteso
	rivestimento al pattino)	trasferimento ossidi dal
		cilindro
Amdry 1371	Solcatura	Solcatura; limitato
		trasferimento ossidi dal
		cilindro

Tabella 4.11. Sintesi dei meccanismi di usura agenti nelle diverse coppie tribologiche studiate.

* nella prima fase striscia contro pattino non cementato

Le diverse durezze dei rivestimenti termospruzzati sono responsabili dell'instaurarsi dei diversi meccanismi di usura^[1]. Ai carichi che precedono le transizioni da basso ad alto attrito per ciascun sistema, non si osservano significativi fenomeni di decoesione per frattura fragile in nessuno dei rivestimenti.

Capitolo 5: CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono stati presentati i risultati della caratterizzazione microstrutturale e tribologica di rivestimenti termospruzzati per componenti di motori Sono state svolte prove tribologiche in due diverse configurazioni di prova: (i) configurazione che simula le condizioni di lavoro nel motore reale di riferimento ("**prima fase**") e (ii) configurazione che permette di studiare più specificamente la resistenza ad usura intrinseca dei diversi rivestimenti ("**seconda fase**"). Le indagini effettuate hanno mostrato che i risultati della prima e della seconda fase di prova sono concordi nell'indicare che:

- il rivestimento che si è comportato in maniera peggiore è stato il Metco 445 APS. Questo comportamento è spiegabile in base alla diversa durezza degli strati: infatti, per la relazione di Archard (W= K*F_N/H), il tasso di usura è inversamente proporzionale alla durezza del più deformabile fra i materiali a contatto; per questo motivo il rivestimento Metco 445 APS, con una matrice in rame a bassa durezza, ha subito il danneggiamento per usura maggiore.
- Il rivestimento Amdry 1371 APS ha mostrato un comportamento tribologico migliore del Metco 445 APS, ma peggiore del Metco 442 APS.
- Si ritiene che il rivestimento Metco 442 APS risulti il candidato al momento più promettente per migliorare le caratteristiche tribologiche del sistema

Metco 442 APS manifesta infatti usura inferiore rispetto al caso del motore reale (in cui si impiega uno strato di analoga composizione ma depositato con una tecnica di termospruzzatura diversa, che dà luogo a minore coesione del rivestimento), anche se presenta uno spessore tre volte inferiore rispetto a quello del motore reale.

11

Gli sviluppi futuri


BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Strafellini, ATTRITO E USURA Metodologie di progettazione e controllo, Tecniche nuove, 2005
- [2] F.P. Bowden e D. Tabor, FRICTION AND LUBRIFICATION, Methuen and Co. Ltd., London 1956
- [3] S.J. Sharp, M.F. Ashby e N.A. Fleck, *MATERIAL RESPONSE UNDER STATIC AND SLIDING INDENTATION LOADS*, Acta metall. mater. Vol. 41, pp. 685-692 (1993)
- [4] E. Rabinowicz, FRICTION AND WEAR OF MATERIALS-Second edition, John Wiley and Sons, 1995
- [5] KH. Czichos e K.H. Habig, *TRIBOLOGIE HANDBUCH*, Reibung und Verlschleiss, Vieweg 1992
- [6] K.H. Zum Gahr, MICROSTRUCTURE AND WEAR OF MATERIALS, Elsevier, 1987
- [7] D.A. Rigney, L.H. Chen, M.G.S. Naylor e A.R. Rosefield, WEAR, VOL.100, pp. 195-219, 1984
- [8] D.A. Rigney, FUNDAMENTALS OF FRICTION AND WEAR OF MATERIALS, ASM, 1981
- [9] I.M. Hutchings, TRIBOLOGY, Edwald Arnold, 1992
- [10] S.C. Lim e M.F. Ashby, WEAR-MECHANISM MAPS, Acta metall. mater. Vol.35, 1987
- [11] P.J. Blau, FRICTION AND WEAR TRANSITIONS OF MATERIALS, Noyes Publications, 1989
- [12] K. Holmberg e A. Matthews, COATING TRIBOLOGY, Elvesier, 1994
- [13] P. Paracchini, MANUALE DI TRATTAMENTI E FINITURE, Tecniche nuove, 2003
- [14] W.Nicodemi, METALLURGIA-seconda edizione zanichelli, Zanichelli, 2007.
- [15] R.W. Smith, APPENDIX: HISTORICAL DEVELOPMENT OF THERMAL SPRAY PROCESSING AND EQUIPMENT, ASM International, 1992
- [16] S. Grainger, ENGINEERING COATINGS: DESIGN AND APPLICATIONS, Abington Publishing, 1989
- [17] B.G. Mellor, SURFACE COATINGS FOR PROTECTION AGAINST WEAR, Elsevier, 2006

[18] J.R. Davis (Ed.), HANDBOOK OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, ASM International and The Thermal Spray Society, 2004



- [23] UNI EN 10083-1: ACCIAI DA BONIFICA PARTE 1: CONDIZIONI TECNICHE GENERALI DI FORNITURA (2006)
- [24] ASTM international, "ASTM G77-05(2010), Standard Test Method For Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test".
- [25] B.A. Kushner, E.r. Novinski, THERMAL SPRAY COATINGS, FRICTION, LUBRICATION AND WEAR TECHNOLOGY, vol.18, ASM Handbook, ASM International 829-833.
- [26] S. Sampath, X.Y. Jiang, J.Matejicek, L. Prchlik, A. Vaidya, ROLE OF THERMAL SPRAY PROCESSING METHOD ON THE MICROSTRUCTURE, RESIDUAL STRESS AND PROPERTIES OF COATINGS: AN INTEGRATED STUDY FOR Ni-5 wt. %Al BOND COATS, Materials Science and Engineering A 364 (2004) 216-231.
- [27] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvarghi, L. Manfredini, WEAR BEHAVIOR OF THERMALLY SPRAYED CERAMIC OXIDE COATINGS, Wear 261, 1298–1315 (2006)
- [28] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvarghi, L., Ricco`, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTIC HARD CHROME AND HVOF-SPRAYED COATINGS, Surface Coat. Technol. 200, 2995–3009 (2006)
- [29] G. Bolelli, B. Bonferroni, J. Laurila, L. Lusvarghi, A. Milanti, K. Niemi, P. Vuoristo, MICROMECHANIL PROPERTIES AND SLIDING WEAR BEHAVIOUR OF HVOF-SPRAYED Fe-BASED ALLOY COATINGS, Wear 276-277 (2012) 29-47

- [30] S. Houdkova, F. Zahalka, M. Kasparova, L. –M. Berger, COMPORATIVE STUDY OF THERMALLY SPRAYED COATINGS UNDER DIFFERENT TYPES OF WEAR CONDITIONS FOR HARD CHROMIUM REPLACEMENT, Springer Science+Business Media, LLC 2011
- [31] F.H. Stott, *THE ROLE OF OXIDATION IN THE WEAR OF ALLOYS*, Tribology International 31, 1998, p.61-71.
- [32] L. Prchlik, J. Gutleber, and S. Sampath, DEPOSITION AND PROPERTIES OF HIGH-VELOCITY-OXYGEN-FUEL AND PLASMA-SPRAYED MO-MO₂C COMPOSITE COATINGS, ASM international, Ottobre 2000



[34] R. Gonzalez, M.A. Garcia, I. Penuelas, M. Cadenas, Ma. del Rocio Fernandez, A. Hernandez Battez, D. Felgueros, *MICRISTRUCTURAL STUDY OF NiCrBSi COATINGS OBTAINED BY DIFFERENT PROCESSES*, Science Direct, Vol. 263, pps. 619-624, 2007.



- [36] Hommel Werke, MANUALE D'ISTRUZIONE, del Tester T2000
- [37] W. D. Callister Jr., FOUNDAMENTALS OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, John Wiley and sons, Inc 2001
- [38] R. Montanari, TECNICHE SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI DAL LABORATORIO ALLA PRODUZIONE, Milano: Associazione Italiana di Metallurgia, 2005.
- [39] J. Goldstein, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS, Science, vol. Vol. 1, 2003.

Appendice A: TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE

A.1 Tribometro pattino su cilindro

In questo lavoro di tesi si è utilizzato un tribometro che è stato costruito dall'istituto di metallurgia riadattando un tornio. Il cilindro, che funge da antagonista, viene fissato solidalmente al mandrino e verrà poi posto in rotazione al motore del tornio. Un braccio porta campione permette l'afferraggio del campione (pattino) e viene portato a contatto con il cilindro volvente, permettendo al contempo la regolazione del carico normale.

Durante la prova una cella di carico misura la forza tangenziale da cui si risale al coefficiente di attrito e grazie all'aiuto di un trasduttore di spostamento (LVDT) si riesce a determinare lo spostamento del campione verso il cilindro dovuto all'usura di sistema (vedere Fig. 3.3).

Infine, un computer raccoglie ed elabora i dati in continuo e permette di ricostruire l'andamento di attrito ed usura per l'intera durata della prova.

A.2 Profilometro

In questo lavoro di tesi come modello di profilometro si è utilizzato un Tester T2000 Hommel Werke, collegato al trasduttore di corsa induttivo TKL 300 (Figura A.1).



Figura A.1. Schema di funzionamento del trasduttore di corsa induttivo ^[36].

Il funzionamento dello strumento è il seguente: una punta in diamante, solidale ad un'asta che oscilla, viene traslata sulla superficie del campione da analizzare nel piano verticale quando la punta incontra le asperità del campione. Dal lato opposto dell'asta si trovano due piastrine in ferrite che, in posizione di riposo, sono poste in modo tale da essere a una distanza nota dalle due bobine che le sovrastano. Nelle bobine circola una corrente alternata ad alta frequenza. A seguito dei movimenti della punta sul campione, varia la distanza tra piastrine e bobine, quindi varia l'induttanza nelle bobine e di conseguenza la tensione alternata. Le variazioni di tensione vengono quantificate dall'elettronica del sistema e correlate alla finitura superficiale del campione [³⁶].

Il profilometro ci permette di quantificare la finitura superficiale del campione in diversi parametri: Ra, Rz-I, Rq e Rt.

Con Ra si indica la rugosità media quadratica, normata dalla ISO/DIS 4287/1 ed è la media aritmetica di tutte le ordinate del profilo, filtrato da errori di forma ed ondulazioni, in valore assoluto (Figura A.2).



Figura A.2. Rappresentazione grafica della rugosità media aritmetica ^[36].

Con Rz-I (ISO/DIS 4287/1) si indica la media della profondità, corrisponde alla media delle cinque elevazioni maggiori e delle cinque profondità maggiori entro la lunghezza di misura (Figura A.3)



Figura A.3. Rappresentazione grafica della media delle profondità ^[36].

Con Rq (ISO/DIS 4287/1) si indica la rugosità media quadratica di tutte le ordinate del profilo (filtrato), entro la lunghezza di misura (Figura A.4)



Figura A.4. Rappresentazione grafica della rugosità media quadratica ^[36].

Con Rt (ISO/DIS 4287/1) si indica la profondità massima, ed è la distanza che intercorre tra la linea tangente ai picchi e quella tangente ai solchi entro la lunghezza di misura del profilo filtrato (Figura A.5)^[36].



Figura A.5. Rappresentazione grafica della profondità massima^[36].

A.3 Microdurometro

Per le prove di durezza si è utilizzato un microdurometro Wolpert Testor Amsler modello D6700.

Il principio di funzionamento è il seguente: esercitando una certa pressione con un indentatore di diamante, di geometria nota, sulla superficie del campione esso la penetrerà per una profondità legata alla durezza del campione stesso.

Lo strumento è costituito da:

- Un porta campione mobile;
- Un indentatore di diamante, che può essere abbassato fino alla superficie del campione per eseguire la misura ;
- Un microscopio, che si utilizza per osservare le impronte effettuate.

La misura della durezza viene ricavata, osservando, tramite microscopio, le impronte lasciate dall'indentatore (di tipo Vickers) e misurandone le diagonali da inserire poi nella formula: $HV = 1.854 \text{ x g} / d^2$, dove g corrisponde al peso in Kg applicato alla punta e d alla media delle due diagonali in mm^[37].



Figura A.6. Geometria dell'indentatore Vickers^[37].

A.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico utilizzato per questo lavoro di tesi è il modello EVO 50 della Carl Zeiss. La caratteristica principale del microscopio elettronico a scansione (Scannino Electron Microscopy, SEM) è quella di fornire un'immagine ingrandita della superficie di un campione con una risoluzione ed una profondità di campo molto superiori a quelle del microscopio ottico.

Il potere risolutivo di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata per ottenere l'immagine, l'utilizzo di elettroni permette di ottenere una risoluzione molto maggiore rispetto all'utilizzo di luce visibile. Infatti, grazie a queste sue caratteristiche il microscopio elettronico è molto apprezzato per lo studio della morfologia di campioni di piccole dimensioni.



Figura A.7. Rappresentazione schematica del SEM-EDS^[38].

In figura A.7 viene rappresentato uno schema del microscopio elettronico, che è costituito da:

- Un cannone elettronico, costituito da un filamento di tungsteno, che genera un fascio di elettroni che viene attratto dall'anodo;
- Una colonna nella quale il fascio è collimato tramite un sistema di bobine e lenti magnetiche che lo guidano sulla superficie del campione;
- Una camera, in condizioni di sotto vuoto, contenente il campione e diversi rilevatori;
- Un computer in grado di analizzare la quantità di dati forniti dal sistema e che permette la "visione" del campione in esame.

Si prendono ora in esame i principali processi che avvengono quando un fascio di elettroni colpisce la superficie di un materiale. Una parte degli elettroni incidenti, detti anche elettroni primari, vengono riflessi mantenendo l'energia iniziale: essi prendono il nome di elettroni retrodiffusi (backscattered). Gli elettroni primari non riflessi perdono la loro energia trasferendola agli elettroni del solido; questi ultimi possono ora diffondere verso la superficie ed una frazione di essi sfuggirà all'esterno; questi elettroni, di energia molto bassa, sono detti elettroni secondari. Se gli elettroni incidenti hanno energia sufficientemente elevata sono in grado di ionizzare i livelli energetici più interni degli atomi del materiale; questi atomi possono tornare allo stato fondamentale mediante l'emissione di un fotone X o anche di un elettrone.

In figura A.8. viene rappresentata graficamente quale parte del campione interessa i vari segnali appena indicati.





Informazioni che si ottengono dai vari elettroni:

- Secondari, danno informazioni di tipo morfologico e sono gli elettroni uscenti dalla superficie con energia inferiore ai 50 eV. L'efficienza di emissione di una certa zona dipende essenzialmente dall'angolo che forma il fascio incidente. Un aspetto tipico delle immagini ottenute con gli elettroni secondari è la luminosità degli spigoli e delle creste del campione; infatti in tali zone gli elettroni secondari prodotti percorrono solo brevi distanze all'interno del materiale e subiscono quindi un minore assorbimento.
- Retrodiffusi, possiedono energie superiori ai 50 eV e derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Essi forniscono principalmente una informazione compositiva permettendo la visione di un'immagine in bianco e nero, dove gli elementi a basso Z daranno un'immagine scura, e quelli ad alto Z daranno un'immagine chiara.

La rivelazione e la misura dei raggi X, permette di avere preziose informazioni sulla composizione locale del campione, questo grazie a una risoluzione di circa 1 µm. Una delle tecniche utilizzate per la rivelazione dei fotoni X caratteristici è la spettroscopia a dispersione di energia (EDS, Energy Dispersion Spectroscopy)^[39]. Per quanto riguarda i campioni che possono essere esaminati, essi devono essere sufficientemente conduttori o resi tali mediante evaporazione di un sottile strato di oro o grafite.

Appendice B: DOCUMENTAZIONE INTEGRALE DELLE PROVE TRIBOLOGICHE

Di seguito sono riportati i grafici che descrivono l'andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza percorsa di tutte le prove tribologiche effettuate (prima e seconda fase).

B.1 Configurazione "prima fase"

B.1.1 Rivestimento Metco 442 APS



Figura B.1. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P1).



Figura B.2. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P2).



Figura B.3. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P3).



Figura B.4. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P4).



Figura B.5. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P5).



Figura B.6. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P6).



Figura B.7. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 25 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P7).



Figura B.8. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 25 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P8).



Figura B.9. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P10).



Figura B.10. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Metco 442 APS (P11).



B.1.2 Rivestimento Metco 445 APS

Figura B.11. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino non cementato contro il cilindro rivestito Metco 445 APS (P2).



Figura B.12. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino non cementato contro il cilindro rivestito Metco 445 APS (P3).



Figura B.13. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino non cementato contro il cilindro rivestito Metco 445 APS (P4).

Figura B.14. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino non cementato contro il cilindro rivestito Metco 445 APS (P5).

B.1.3 Rivestimento Amdry 1371 APS

Figura B.15. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Amdry 1371 APS (P1).

Figura B.16. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Amdry 1371 APS (P2).

Figura B.17. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Amdry 1371 APS (P3).

Figura B.18. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Amdry 1371 APS (P4).

Figura B.19. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Amdry 1371 APS (P5).

Figura B.20. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito Amdry 1371 APS (P6).

B.1.4 HCr

Figura B.21. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P1).

Figura B.22. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P2).

Figura B.23. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P3).

Figura B.24. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P4).

Figura B.25. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P5).

Figura B.26. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P6).

Figura B.27. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P7).

Figura B.28. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino cementato contro il cilindro rivestito HCr (P8).

B.2 Configurazione "seconda fase"

B.2.1 Rivestimento Metco 442 APS

Figura B.29. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Metco 442 APS contro il cilindro 100Cr6(P9).

Figura B.30. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino rivestito Metco 442 APS contro il cilindro 100Cr6(P10).

Figura B.31. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Metco 442 APS contro il cilindro 100Cr6(P11).

Figura B.32. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Metco 442 APS contro il cilindro 100Cr6(P13).

Figura B.33. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino rivestito Metco 442 APS contro il cilindro 100Cr6(P12).

B.2.2 Rivestimento Metco 445 APS

Figura B.34. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P1).

Figura B.35. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P4).

Figura B.36. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P2).

Figura B.37. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P5).

Figura B.38. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P3).

Figura B.39. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P6).

Figura B.40. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P7).

Figura B.41. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P8).

Figura B.42. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino rivestito Metco 445 APS contro il cilindro 100Cr6(P9).

B.2.3 Rivestimento Amdry 1371 APS

Figura B.43. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P1).

Figura B.44. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P2).

Figura B.45. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P6).

Figura B.46. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 5 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P10).

Figura B.47. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P3).

Figura B.48. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P7).

Figura B.49. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 10 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P11).

Figura B.50. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6(P4).

Figura B.51. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6 (P8).


Figura B.52. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 20 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6 (P12).



Figura B.53. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6 (P5).



Figura B.54. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6 (P9).



Figura B.55. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in funzione della distanza a 30 N per il pattino rivestito Amdry 1371 APS contro il cilindro 100Cr6 (P13).

RINGRAZIAMENTI

Prima di tutto voglio ringraziare la Prof. Carla Martini per avermi dato la possibilità di partecipare a questo progetto, per i suoi consigli, la pazienza e la completa disponibilità.

Vorrei poi ringraziare Fabio e il Dott. Iuri Boromei che mi hanno assistito e aiutato durante la parte sperimentale del mio tirocinio.

Ringrazio inoltre Elisa e Andrea per essere stati i miei compagni di lavoro.

Ringrazio ber avermi dato la possibilità di collaborare a questo progetto.

Voglio ringraziare la mia famiglia per il supporto dato e per avermi dato la possibilità di completare questo percorso.

Infine un ringraziamento ai compagni di Faenza, con i quali ho iniziato questo percorso di studio cinque anni fa.