

FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

**Sistemi multistrato per il miglioramento del
comportamento tribologico dell'acciaio
inossidabile AISI 316L: cementazione a
bassa temperatura seguita da deposizione
PACVD di carbonio amorfo (a-C:H)**

Presentata da:

Giacomo Gaudenzi

Relatore

Prof.ssa Carla Martini

Correlatori:

Dott. Vittorio Bordiga

Dott. Iuri Boromei

Prof.ssa Lorella Ceschini

Dott. Alessandro Marconi

Dott. Denis Romagnoli

I sessione

Anno Accademico 2011/2012

Indice

INTRODUZIONE E SCOPO	9
ABSTRACT	10
Legenda degli acronimi utilizzati	11
Capitolo 1: GLI ACCIAI	13
1.1 Introduzione	13
1.2 Gli acciai inossidabili	16
1.2.1 Definizione	16
1.2.2 Designazione degli acciai	18
1.2.3 Tipologie ed influenza degli elementi di lega.....	22
1.2.4 La sensibilizzazione	27
1.2.4 Proprietà degli acciai inossidabili	29
1.3 Acciai inossidabili austenitici	33
1.3.1 Acciai austenitici al cromo-nichel	33
1.3.2 Trattamenti termici	35
1.3.3 Proprietà meccaniche	36
Capitolo 2: CEMENTAZIONE A BASSA TEMPERATURA	43
2.1 I trattamenti termochimici	43
2.2 Cementazione tradizionale.....	44
2.3 Cementazione a bassa temperatura	46
2.3.1 Microstruttura e proprietà	47
2.3.2 Applicazioni.....	50

Capitolo 3: RIVESTIMENTI A BASE DI CARBONIO	51
3.1 Classificazione	52
3.2 Caratteristiche meccaniche.....	54
3.3 Tecniche di deposizione	56
3.3.1 PECVD.....	57
Capitolo 4: COMPORTAMENTO TRIBOLOGICO DEI RIVESTIMENTI A BASE CARBONIO	63
4.1 Attrito	63
4.2 Usura	65
4.3 Prove tribologiche	67
4.4 Tribologia dei rivestimenti a base di carbonio	69
4.4.1 Usura ed attrito dei rivestimenti a base di carbonio	70
4.4.2 Grafitizzazione	71
4.4.3 Effetto dell'ambiente.....	73
Capitolo 5: PARTE SPERIMENTALE	75
5.1 Caratterizzazione dei campioni	75
5.1.1 Acciaio AISI 316L	75
5.1.2 Morfologia e topografia delle superfici rivestite.....	77
5.1.3 Caratterizzazione dello strato cementato.....	77
5.1.4 Caratterizzazione del rivestimento a-C:H	78
5.2 Prove tribologiche	79
Capitolo 6: RISULTATI E DISCUSSIONE	81
6.1 Morfologia e topografia delle superfici rivestite.....	81
6.2 Caratterizzazione dello strato cementato.....	85

6.3 Caratterizzazione del rivestimento a-C:H.....	89
6.3.1 Analisi SEM-EDS.....	89
6.3.2 Scratch test.....	91
6.3.3 Nanoindentazione	93
6.3.4 Analisi Raman	94
6.4 Prove di strisciamento non lubrificato.....	96
6.4.1 Misure di attrito ed usura contro antagonista cementato (LTC).....	96
6.4.2 Misure di attrito ed usura contro antagonista non trattato	99
6.4.3 Comparazione dei risultati ottenuti contro i due antagonisti	101
6.4.4 Osservazione delle piste di usura.....	104
6.4.5 Comparazione dei risultati ottenuti con altri campioni.....	111
Capitolo 7: CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	117
Ringraziamenti.....	119
Bibliografia.....	121
Appendice A: TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE.....	125
A.1 Profilometro	125
A.2 Microscopio elettronico a scansione corredato di microsonda elettronica	128
A.3 Microscopio a forza atomica.....	131
A.4 microdurometro e nanoindentazione.....	132
A.5 Scratch test.....	134
A.6 Spettroscopia micro-Raman.....	136
A.7 Tribometro pattino su cilindro	141
A.8 Steromicroscopio abbinato a videocamera	142

Appendice B: DOCUMENTAZIONE INTEGRALE DELLE PROVE TRIBOLOGICHE	143
B.1 Risultati della prima serie	143
B.1.1 Campione 3 (Nt a-C:H) contro cilindro L0 (Nt).....	143
B.1.2 Campione 7 (LTC a-C:H) contro cilindro L0 (Nt).....	146
B.1.3 Campione 2 (Nt a-C:H) contro cilindro K0 (LTC).....	149
B.1.4 Campione 8 (LTC a-C:H) contro cilindro K0 (LTC).....	152
B.2 Risultati della seconda serie	156
B.2.1 Campione C (Nt a-C:H) contro cilindro L0 (Nt).....	156
B.2.2 Campione F (LTC a-C:H) contro cilindro L0 (Nt).....	159
B.2.3 Campione Q (Nt a-C:H) contro cilindro K0 (LTC).....	162
B.2.4 Campione G (LTC a-C:H) contro cilindro K0 (LTC).....	165

INTRODUZIONE E SCOPO

Gli acciai inossidabili austenitici presentano ottime caratteristiche che li rendono ideali in tutti quei settori in cui è richiesta un'elevata resistenza alla corrosione associata a caratteristiche estetiche e funzionali. L'acciaio AISI 316L risulta essere uno dei più studiati ed utilizzati, specie nell'industria alimentare e farmaceutica, dove le apparecchiature debbono poter essere sottoposte ad aggressive procedure di sanificazione. Tuttavia, la modesta resistenza meccanica e la bassa durezza superficiale di questo acciaio determinano un comportamento non soddisfacente dal punto di vista dell'usura da strisciamento in assenza di lubrificanti, situazione che si verifica sovente in molti macchinari dedicati a queste industrie. Tra le varie soluzioni, studiate per migliorare il suo comportamento tribologico, la cementazione a bassa temperatura (*Low Temperature Carburizing*, LTC) seguita dalla deposizione PE-CVD (*Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition*) di un rivestimento di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H), sembra essere molto promettente.

In questo lavoro vengono analizzate le caratteristiche tribologiche dell'acciaio AISI 316L cementato a bassa temperatura e rivestito di carbonio amorfo idrogenato, tramite prove tribologiche di strisciamento non lubrificato in geometria di contatto pattino su cilindro. Sono state verificate, inoltre, le caratteristiche microstrutturali e meccaniche superficiali del rivestimento multistrato LTC/a-C:H tramite osservazioni morfologiche/topografiche, analisi in spettroscopia micro-Raman e misure di indentazione strumentata sulle superfici rivestite, seguite da analisi metallografica e misura dei profili di microdurezza Vickers in sezione trasversale. I risultati ottenuti dimostrano che, ai fini di contenere l'effetto negativo legato all'aumento di rugosità dovuto al trattamento LTC, è opportuno effettuare una lucidatura precedente al trattamento stesso, poiché effettuandola successivamente si rischierebbe di comprometterne lo strato efficace. Inoltre, si osserva come il trattamento LTC incrementi le capacità del substrato di supportare il rivestimento a-C:H, portando ad un miglioramento delle prestazioni tribologiche, nelle prove di strisciamento non lubrificato. Infine, si dimostra come l'utilizzo di un rivestimento a base di carbonio amorfo idrogenato adeguatamente supportato permetta una riduzione dell'attrito (di oltre cinque volte) e dell'usura (di circa dieci ordini di grandezza) rispetto ai corrispondenti materiali non rivestiti.

ABSTRACT

The optimal characteristics displayed by austenitic stainless steels make them an ideal option in every application where an high corrosion resistance, coupled with esthetical and functional behavior are required. One of the more studied and used steels, especially in the pharmaceutical and alimentary industry, is the AISI 316L stainless steel. On the other hand, the low mechanical resistance and superficial hardness of this steel, lead to a poor tribological behavior when it is used in unlubricated conditions, a situation that takes place quite often in these industries. Different solutions, with the aim of improving the tribological properties of this steel, have been studied: Low Temperature Carburising (LTC) followed by the PE-CVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) deposition of an hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin film seems to be a promising one.

In this work, the tribological properties of LTC-treated AISI 316L austenitic stainless with an a-C:H topcoat are investigated by dry sliding tests with a block on ring contact geometry. The microstructural and mechanical features of the LTC/a-C:H multilayer system are also investigated by morphological/topographic observations, micro-Raman spectroscopy and nanoindentation on coated surfaces, followed by metallography and Vickers hardness profiling in cross-section. The results showed that a preliminary polishing is necessary for controlling the improvement of roughness due to the LTC treatment, which might be detrimental for tribological performance. The polishing can't be done after the LTC treatment because of the possibility of removing the case-hardened layer. It was also observed that the LTC treatment improved the load-bearing capacity of the substrate improving the wear resistance. Finally, the a-C:H coating can decrease the friction about five times and the wear of about ten orders of magnitude by comparison to the uncoated sample.

Legenda degli acronimi utilizzati

Sigle identificative dei trattamenti e rivestimenti:

- LTC, *Low Temperature Carburised* (cementato a bassa temperatura);
- Nt, Non Trattato (non cementato a bassa temperatura);
- a-C:H, rivestimento a base di carbonio amorfo idrogenato.

Altre sigle utilizzate:

- PACVD, *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*, deposizione chimica da fase vapore potenziata da plasma, nota anche come PECVD, *Plasma Enhanced CVD*;
- PVD, *Physical Vapour Deposition*, deposizione fisica da fase vapore;
- SEM-EDS, *Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy*, microscopia elettronica a scansione accoppiata a spettroscopia a dispersione di energia.
- AFM, *Atomic Force Microscopy*, microscopia a forza atomica.

Capitolo 1: GLI ACCIAI

1.1 Introduzione

Sono definiti acciai le leghe costituite principalmente da ferro e carbonio nelle quali il tenore di quest'ultimo elemento non supera il 2,11% in massa; oltre questo valore la lega assume struttura e proprietà differenti e viene chiamata “ghisa” [1] (tutte le percentuali di seguito riportate sono da intendersi in massa se non diversamente specificato).

Gli acciai sono materiali largamente utilizzati nelle più svariate applicazioni (costruzioni civili, industria meccanica, chimica, alimentare, farmaceutica, nucleare, ecc.); in particolare per gli inossidabili l'Italia è il quinto produttore mondiale ed il secondo in Europa (dato riferito all'anno 2000).

Negli acciai si possono ottenere proprietà meccaniche variabili, entro un intervallo molto ampio, in relazione alla molteplicità di microstrutture ottenibili. Per comprendere meglio le caratteristiche di questi materiali è necessario analizzare le varie strutture cristalline che essi possono assumere, previste in base al diagramma ferro-carbonio (Figura 1) [2].

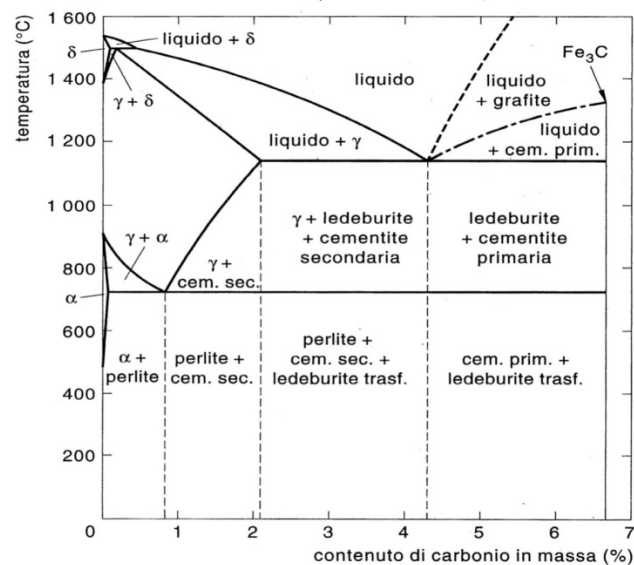


Figura 1, diagramma ferro – carbonio. [2]

La maggioranza dei materiali metallici, circa il 70%, solidifica dando luogo a strutture cristalline di tre tipologie (Figura 2):

- cubica a corpo centrato “CCC”,
- cubica a facce centrate “CFC”,
- esagonale compatta “EC”.

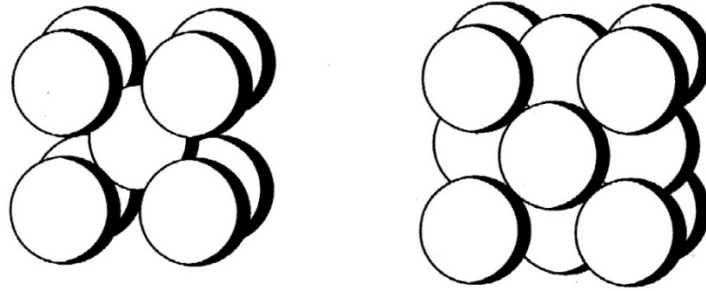


Figura 2, celle cristalline cubica a corpo centrato (sinistra) e cubica a facce centrate (destra). [2]

Tali strutture cristalline sono così denominate in base alla disposizione atomica; vengono definite celle unitarie perché rappresentano la parte più semplice che mantiene le stesse caratteristiche del reticolo e la loro ripetizione nelle tre direzioni genera l'intero cristallo. L'insieme dei punti corrispondenti ai centri delle varie sfere costituisce il reticolo cristallino.

Il ferro, come altri materiali metallici e non, ha la caratteristica di assumere forme cristalline diverse al variare della temperatura: questo fenomeno prende il nome di polimorfismo. Le sue tre forme allotropiche sono il ferro α , reticolo cubico a corpo centrato, il ferro γ reticolo cubico a facce centrate ed il ferro δ reticolo cubico a corpo centrato.

Analizzando il diagramma ferro – carbonio (Figura 1, pagina 13) si può notare che il ferro α è presente fino ad una temperatura di 906°C ed è caratterizzato da una scarsa solubilità del carbonio; il ferro γ è presente da una temperatura di 906°C ad una di 1404°C ed è caratterizzato da una alta solubilità del carbonio; il ferro δ si forma a partire da una temperatura di 1392°C ed è presente fino ad arrivare alla fase liquida; anch'esso è caratterizzato da una bassa solubilità del carbonio.

I costituenti strutturali, rappresentati nel diagramma Fe-C, dai quali dipendono le proprietà meccaniche dell'acciaio, possono essere omogenei:

- **ferrite- α** soluzione solida di carbonio, massimo 0,02%, nel Fe- α , presente a temperatura ambiente, tenera e duttile,

- **austenite** soluzione solida di carbonio, massimo 2,11%, nel Fe- γ ,
- **ferrite- δ** soluzione solida di carbonio, in bassa %, nel Fe- δ ,
- **cementite** composto intermetallico Fe₃C che contiene il 6,67% di carbonio, estremamente duro e fragile,

oppure eterogenei:

- **perlite** costituente strutturale eterogeneo formato da due fasi: ferrite- α e cementite; si forma raffreddando con opportuna velocità l'acciaio al di sotto della temperatura eutetoidica (723°C).

In base alla percentuale di carbonio presente nell'acciaio si possono definire:

- acciai ipoeutetoidici: C < 0,8 % Ferrite- α + Perlite,
- acciai eutetoidici: C = 0,8 % Perlite,
- acciai ipereutetoidici: C > 0,8 % Cementite + Perlite.

Si definiscono punti critici le temperature alle quali avvengono le trasformazioni polimorfe per una data lega, essi sono di fondamentale importanza per comprendere le dinamiche che intervengono nel corso dei trattamenti termici degli acciai.

Tali punti sono:

- A₁, temperatura della trasformazione eutetoidica, corrispondente all'equilibrio austenite - perlite (727°C),
- A₂, punto di Curie al di sopra del quale la ferrite non è più magnetica (768°C),
- A_{cm}, (per gli acciai ipereutetoidici) temperatura dell'equilibrio austenite - cementite, al di sopra della quale solo l'austenite è stabile, mentre al di sotto si forma la cementite,
- A₃, (per acciai ipoeutetoidici) temperatura di equilibrio austenite - ferrite, sopra ad essa solo l'austenite è stabile, mentre al di sotto si forma la ferrite,
- A₄, temperatura di equilibrio ferrite- δ - ferrite- γ .(Figura 3) [2].

Occorre però osservare che le trasformazioni di fase non avvengono esattamente alle temperature di equilibrio previste dai diagrammi di stato, ma presentano un certo grado di isteresi. Le temperature critiche determinate in fase di riscaldamento infatti (Ac₁, Ac₂, Ac_{cm}, Ac₄) sono diverse da quelle che si ottengono durante la fase di raffreddamento (Ar₁, Ar₂, Ar_{cm}, Ar₄) ed entrambe, come detto, sono diverse da quelle determinate in condizioni di equilibrio (Ac \neq Ar, Ac > Aeq, Ar < Aeq) [2].

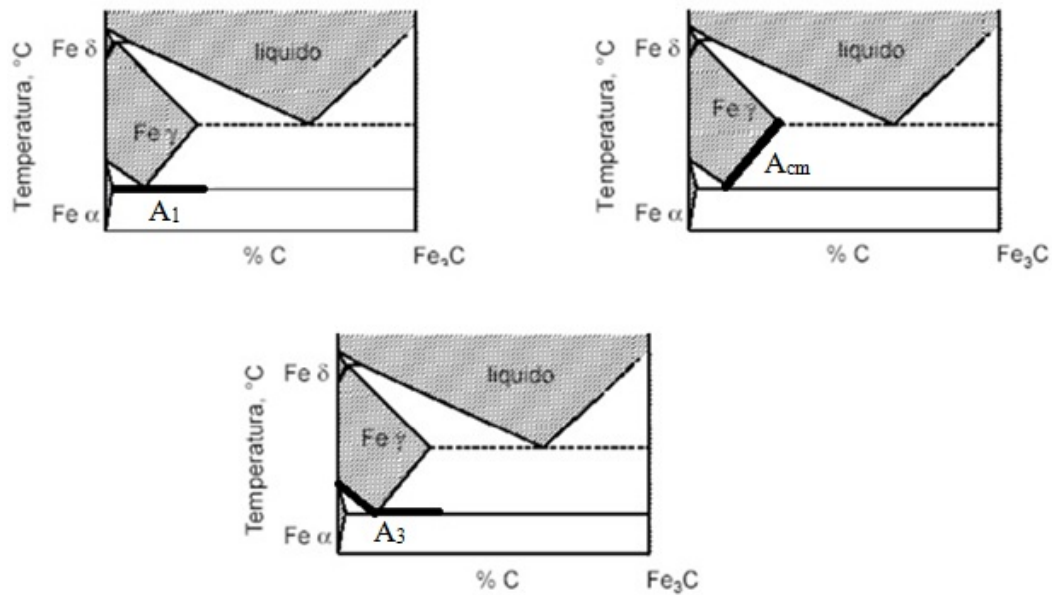


Figura 3, punti critici degli acciai.

1.2 Gli acciai inossidabili

1.2.1 Definizione

La composizione chimica degli acciai inossidabili, e le rispettive caratteristiche fisiche, sono contenute nella normativa europea “EN 10088” secondo la quale sono denominati acciai inossidabili (*stainless steels*) quelle leghe ferrose che contengono almeno il 10,5% in peso di cromo ed al massimo l’1,2% di carbonio. La principale caratteristica di questi acciai è l’elevata resistenza a corrosione. La loro resistenza chimica deriva dalla capacità di passivarsi in condizioni ossidanti, ricoprendosi di uno strato di ossido di cromo sottile ed aderente che protegge il materiale sottostante da ulteriore ossidazione, poiché non permette all’ossigeno di arrivare al substrato. In ambiente ossidante, l’acciaio inossidabile, è dunque allo stato “passivo”; lo strato di ossido, se scalfito, si riforma in presenza di ossigeno, ripristinando le condizioni di resistenza chimica dell’acciaio. Questo strato protettivo è in grado di formarsi in maniera continuativa (e quindi protettiva) su tutta la superficie solo se il tenore di cromo è maggiore del 10.5%. Come mostra la “curva di Tamman”, infatti, al di sopra di questa percentuale di cromo

si riduce notevolmente la corrosione misurata come perdita di peso per unità di superficie (Figura 4) [2].

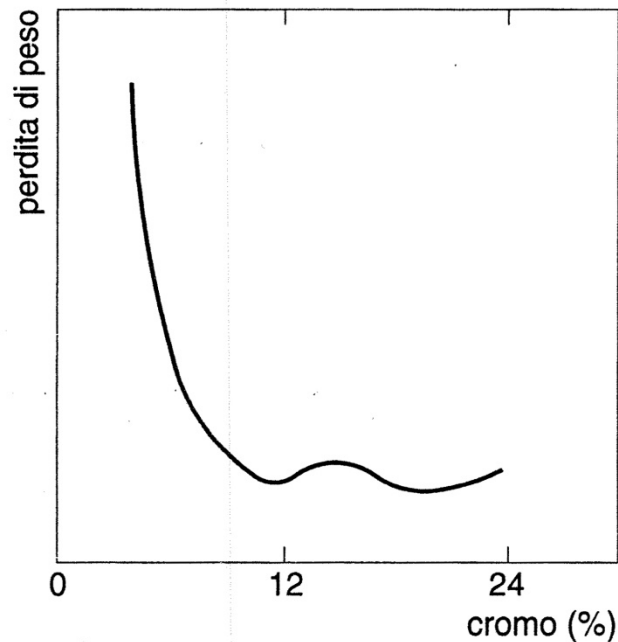


Figura 4, curva di Tamman. [2]

Gli acciai inossidabili costituiscono solo una frazione dell'intera produzione di acciai, ma sono comunque estremamente importanti grazie alle caratteristiche e proprietà che sono in grado di offrire:

- elevata resistenza a corrosione,
- alta durabilità e buon aspetto estetico,
- alta riciclabilità,
- ampia varietà di proprietà meccaniche,
- buona duttilità,
- buona lavorabilità alle macchine utensili e per deformazione plastica,
- elevata tenacità anche a bassa temperatura,
- elevata resistenza all'ossidazione a caldo,
- buona resistenza allo scorrimento viscoso (*creep*).

Grazie a queste proprietà, gli acciai inossidabili, risultano idonei all'utilizzo in vari settori industriali e per la produzione di beni di comune impiego:

- beni di consumo (lavelli, posateria, pentolame, fornelli arredamento),
- industrie trasformatrici (alimentare, farmaceutica),

- impianti chimici e petrolchimici (serbatoi, tubazioni, scambiatori di calore),
- impianti nucleari (reattori, tubazioni),
- settore meccanico (trasporti),
- biomedicale (protesi),
- edilizia.

Inoltre, alcune tipologie di acciai sono idonee sia per applicazioni ad alta temperatura (non presentano transizioni di fase e resistono all'ossidazione a caldo) che per impieghi a bassa temperatura (non presentano transizione duttile – fragile).

L'insieme di queste caratteristiche, in particolar modo l'elevata resistenza a corrosione, hanno portato ad un enorme utilizzo degli acciai inossidabili in tutto il mondo. L'ampia diffusione ha portato alla creazione di moltissime leghe per le più svariate applicazioni.

1.2.2 Designazione degli acciai

A causa dell'elevato numero di tipologie di acciai esistenti si è sentito il bisogno di poterli catalogare in maniera univoca, principalmente per facilitare il commercio, l'industria e la ricerca in questo settore.

Nel corso del XX secolo quasi tutti gli Stati occidentali si sono dotati di una propria classificazione degli acciai: se da un lato questo permetteva di comprendere meglio ciò che si stava acquistando all'interno dei confini del proprio territorio, non era altrettanto semplice contrattare con gli altri Paesi. Nel caso particolare dei Paesi europei che si sono via via riconosciuti nella Comunità Europea del Carbone e dell'Acciaio (CECA), ognuno di essi ha continuato ad emettere norme nazionali, mentre la CECA ha emesso a sua volta un complesso normativo denominato EURONORM, che forniva ai Paesi membri un insieme di linee guida di riferimento. Man mano che l'Unione Europea prendeva corpo, e la sua importanza sulla scena mondiale cresceva, gli organi normativi comunitari emisero delle vere e proprie "norme europee" designate con la sigla EN. Al giorno d'oggi le norme EN debbono essere recepite dagli stati membri attraverso i loro enti di unificazione nazionali e vengono riconosciute anche da altri stati che non fanno parte dell'Unione Europea, come ad esempio la Svizzera [2].

L'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) ha recepito le norme europee ed ha emesso varie normative della serie 10000 per la classificazione dei materiali metallici. La norma UNI-EN 10020 distingue gli acciai in due categorie:

- acciai non legati, nei quali nessun elemento di lega è presente in percentuale superiore ai valori riportati in Tabella 1,
- acciai legati, nei quali almeno un elemento di lega eccede i valori limite stabiliti.

Elementi specificati		Tenori limite in % di massa
Al	Alluminio	0,10
B	Boro	0,0008
Bi	Bismuto	0,10
Co	Cobalto	0,10
Cr	Cromo	0,30
Cu	Rame	0,40
La	Lantanidi (presi individualmente)	0,05
Mn	Manganese	1,65
Mo	Molibdeno	0,08
Nb	Niobio	0,06
Ni	Nichel	0,30
Pb	Piombo	0,40
Se	Selenio	0,10
Si	Silicio	0,50
Te	Tellurio	0,10
Ti	Titanio	0,05
V	Vanadio	0,10
W	Tungsteno	0,10
Zr	Zirconio	0,05
Altri	(eccettuati carbonio, fosforo, zolfo, azoto) presi individualmente	0,05

Tabella 1, valori limite per la delimitazione tra acciai legati e non legati. [3]

Un'ulteriore divisione è fatta all'interno degli acciai legati tra: basso legati, in cui nessun elemento di lega è presente in quantità superiore al 5% ed alto legati, in cui almeno un elemento di lega supera il 5%; è questo il caso degli acciai inossidabili in cui il cromo deve essere sempre superiore al 10,5%.

Proprio per gli acciai inossidabili è stata emanata la norma UNI-EN 10088, articolata in tre parti di cui:

- la prima contiene l'elenco degli acciai inossidabili, con composizione chimica e caratteristiche fisiche,

- la seconda ha lo scopo di definire le condizioni tecniche di fornitura dei prodotti finiti, in modo da unificare dimensioni, tolleranze, controlli, ecc.,
- la terza parte contiene gli stessi dati della seconda, riferiti però ai prodotti semilavorati.

Simboli principali	Simboli aggiuntivi per l'acciaio	Simboli aggiuntivi per i prodotti di acciaio
GX	n n n a.. n-n..	+ an + an.. ⁽¹⁾
Dove:		
GX	Simboli principali - Lettera G = acciaio per getti (nel caso specifico) X = tenore di almeno uno degli elementi di lega in percentuale $\geq 5\%$	
n n n	Simboli principali - Tenore di carbonio ⁽²⁾ n n n = tenore percentuale di carbonio prescritto $\times 100$. Qualora il tenore di carbonio non sia specificato mediante una forcella, deve essere scelto un appropriato valore rappresentativo.	
a.. n-n..	Simboli principali - Elementi di lega a = simboli chimici che indicano gli elementi di lega caratterizzanti l'acciaio, seguiti da: n-n = numeri separati da un trattino, indicanti rispettivamente il tenore percentuale medio degli elementi arrotondati all'intero più vicino.	
	Simboli aggiuntivi - Per l'acciaio	
+ an + an..	Simboli aggiuntivi - Per i prodotti di acciaio	

Esempio:

X5CrNi18-10

X = acciaio legato; 5 = 0,05% carbonio; Cr = cromo;

Ni = nichel; 18 = 18% cromo; 10 = 10% nichel

Note:

⁽¹⁾ n = carattere numerico, a = carattere letterale, an = carattere alfanumerico.

⁽²⁾ Per distinguere due gradi di acciaio simili, il numero indicante il tenore di carbonio può essere aumentato di 1.

Tabella 2, classificazione secondo la normativa UNI-EN 10440 degli acciai alto legati, ad eccezione degli acciai rapidi. [2]

Gli acciai trattati nella norma precedente vengono designati tramite le indicazioni contenute nella norma UNI-EN 10027 che vale per tutti gli acciai ed è distinta in due parti:

- una designazione alfanumerica che fissa le regole per classificare gli acciai in base al loro impiego ed alle loro caratteristiche chimico fisiche; si fa qui riferimento alla norma UNI-EN10440 che specifica come costruire le sigle identificative (Tabella 2),
- una designazione numerica, volta all'informatizzazione dei dati, in cui ogni acciaio è identificato da un codice univoco di 6 cifre precedute dal numero 1 che identifica il materiale come acciaio [2].

Un'altra normativa ampiamente utilizzata è quella americana denominata AISI (*American Iron and Steel Institute*), che con l'ultima edizione del 1974 ed il successivo aggiornamento del 1979 divide gli acciai inossidabili in tre categorie:

- acciai austenitici al cromo-manganese-nichel, designati da un codice a tre cifre (2nn) di cui la prima è il numero 2 e le seguenti identificano un tipo di acciaio senza però riportarne indicazioni riguardanti le caratteristiche chimico – fisiche,
- acciai austenitici al cromo-nichel, che seguono il medesimo criterio ma con cifra iniziale 3 (3nn),
- acciai ferritici e martensitici al solo cromo, parimenti designati da un codice di tre cifre la cui iniziale è il numero 4 (4nn).

Inoltre, con il passare del tempo, questo codice si è esteso includendo anche lettere con vari significati per meglio identificare il sempre crescente numero di acciai. In questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare la nomenclatura AISI per uniformarsi alle trattazioni scientifiche più diffuse in ambito internazionale.

Al fine di unificare ulteriormente le varie normative vigenti nei Paesi di tutto il mondo l'ISO (*International Organization for Standardization*) ha emesso nel 1974 la norma 683/XIII-74 che, con i suoi aggiornamenti 683/XIII-86 e successivi, può essere considerata la norma madre per la classificazione degli acciai inossidabili a cui unificarsi. Seppure queste norme stiano lentamente prendendo piede, la situazione attuale vede ancora una forte radicazione nel linguaggio comune delle sigle proprie di ogni Paese [2].

1.2.3 Tipologie ed influenza degli elementi di lega

Gli acciai inossidabili, a seconda della loro microstruttura, si dividono tradizionalmente in quattro grandi famiglie:

- **ferritici** presentano una struttura ferritica stabile, indipendentemente dalla temperatura,
- **martensitici** sono suscettibili di tempra e presentano struttura martensitica,
- **austenitici** possiedono una struttura austenitica stabile, indipendentemente dalla temperatura,
- **austeno-ferritici** meglio conosciuti come *duplex* e così indicati d'ora in avanti, hanno una struttura mista austenitico-ferritica in pari proporzioni.

Oltre a queste tipologie esiste un'ulteriore famiglia di acciai inossidabili noti come PH *precipitation hardening* (indurenti per precipitazione) il cui impiego, così come quello dei duplex, è in aumento.

I principali elementi di lega, che caratterizzano gli acciai inossidabili, oltre a ferro e carbonio sono il cromo ed il nichel (Tabella 3) [2].

	% C m/m	% Cr m/m	% Ni m/m
Ferritici	0,02 ÷ 0,08	10,5 ÷ 30	-
Martensitici	0,08 ÷ 1,2	11 ÷ 18	-
Austenitici	0,015 ÷ 0,15	16 ÷ 26	6 ÷ 23
Duplex	0,030 ÷ 0,050	22 ÷ 30	3,5 ÷ 8

Tabella 3, principali elementi di lega degli acciai inossidabili. [2]

Si può osservare come la percentuale di cromo presente negli acciai inossidabili sia sempre superiore o uguale al 10,5% in modo da permettere la formazione dello strato di ossido protettivo che rende l'acciaio inossidabile. Gli acciai ferritici e martensitici non contengono nichel poiché questo elemento favorisce la fase gamma portando alla formazione di austenite; il Ni si trova infatti in quantità superiori al 6% negli acciai austenitici in modo da portare alla completa formazione della fase gamma ed in quantità inferiori negli acciai duplex per permettere la coesistenza delle due fasi alfa e gamma [2].

Essendo il cromo ed il nichel, oltre al carbonio, gli elementi di lega principali degli acciai inossidabili, si analizzano di seguito i rispettivi diagrammi di fase con il ferro.

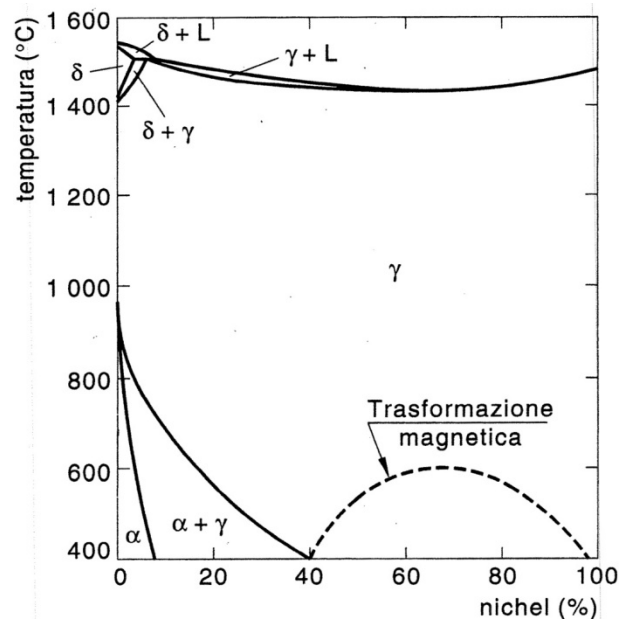


Figura 5, diagramma di equilibrio ferro - nichel. [2]

Osservando il diagramma di equilibrio ferro – nichel (Figura 5), appare evidente l'azione gammagena del nichel che restringe il campo di esistenza del ferro- α a favore del ferro- γ . In questo modo il nichel stabilizza l'austenite, aumenta la resistenza a corrosione ed assicura tenacità e deformabilità a freddo.

La grande stabilità donata dal nichel permette applicazioni ad alte temperature senza timori di cambiamenti di fase ma al contempo rende impraticabili i trattamenti termici a causa della mancanza dei punti A_1 ed A_3 [2].

Il diagramma di equilibrio ferro – cromo (Figura 6) costituisce la base per lo studio degli acciai inossidabili martensitici e ferritici poiché non contengono nichel. Da esso si può notare come, all'aumentare della presenza di cromo nelle lega, si dilati il campo α e si restringa invece il campo γ , che risulta completamente chiuso oltre l'11 – 12%. Il cromo pertanto viene detto alfageno o ferritizzante nei confronti della lega. Da notare anche la presenza di una fase σ costituita da un composto intermetallico deleterio per l'acciaio in quanto riduce la tenacità e la resistenza a corrosione. Si rende quindi necessario evitarne la formazione che avviene con tenori di cromo di circa il 50% a temperature comprese tra 600 ed 800°C [2].

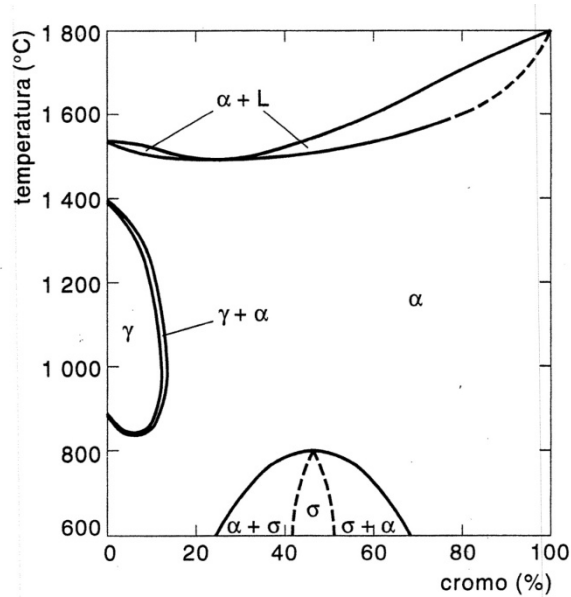


Figura 6, diagramma di fase ferro – cromo. [2]

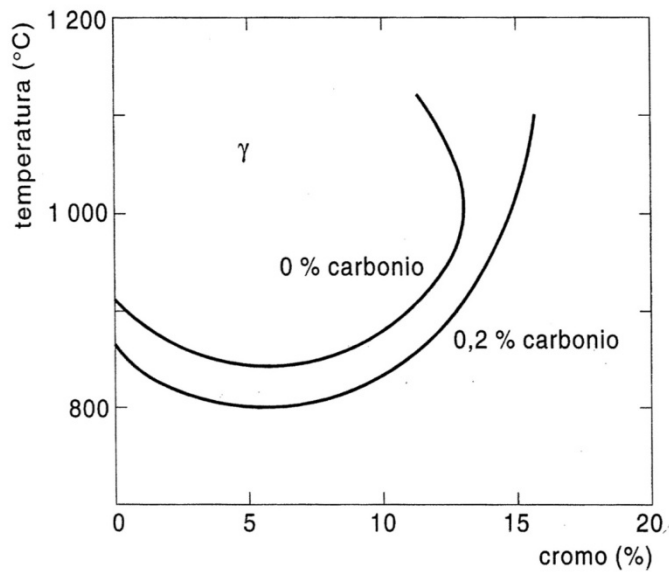


Figura 7, influenza del tenore di carbonio sul campo gamma negli acciai austenitici. [2]

La porzione del diagramma ferro – cromo di maggiore interesse pratico è quella comprendente tenori di cromo fino al 20%, (Figura 7): osservandola si può notare che aumentando, anche di poco, il tenore di carbonio si amplia il campo di esistenza della fase γ , fino a permettere la presenza di ferro- γ anche per valori di cromo superiori all'11%. Il carbonio è quindi fortemente gammageno e, se presente in quantità sufficienti, permette di eseguire trattamenti termici sfruttando i cambiamenti di fase: è questo il caso degli acciai martensitici [2].

Oltre a carbonio, cromo e nichel ci sono ulteriori elementi di lega presenti, in percentuali minori, negli acciai inossidabili ma capaci di influenzare in maniera significativa le loro caratteristiche.

Molibdeno:

- aumenta la stabilità della pellicola passivante in ambienti riducenti, nei quali aumenta la resistenza alla corrosione localizzata e generalizzata,
- aumenta la resistenza meccanica,
- ferritizzante,
- nei martensitici aumenta la durezza ad alta temperatura.

Rame:

- aumenta la resistenza alla corrosione in ambienti acidi,
- austenitizzante,
- negli acciai di tipo PH forma precipitati di rinforzo.

Manganese:

- aumenta la duttilità a caldo,
- stabilizza l'austenite a basse temperature, la ferrite ad alte,
- aumenta la solubilità dell'azoto.

Silicio:

- aumenta la resistenza all'ossidazione a caldo,
- ferritizzante.

Azoto:

- fortemente austenitizzante,
- aumenta la resistenza meccanica,
- aumenta la resistenza al pitting, specie se presente insieme al molibdeno,
- negli acciai ferritici riduce la tenacità.

Titanio:

- ferritizzante,
- formatore di carburi,
- negli acciai austenitici aumenta la resistenza alla corrosione intergranulare (limita il problema della sensibilizzazione),

- nei ferritici aumenta tenacità e resistenza a corrosione,
- negli acciai PH forma precipitati di rinforzo.

Niobio:

- ferritizzante, formatore di carburi,
- negli austenitici aumenta la resistenza alla corrosione intergranulare (limita il problema di sensibilizzazione),
- aumenta la resistenza meccanica a caldo.

Alluminio:

- aumenta la resistenza all'ossidazione a caldo,
- negli acciai PH forma precipitati di rinforzo.

Cobalto:

- usato nei martensitici, aumenta durezza e resistenza meccanica a caldo,
- dona stabilità durante il rinvenimento.

Vanadio:

- aumenta la durezza degli acciai martensitici precipitando sotto forma di carburo,
- ferritizzante,
- aumenta la stabilità al rinvenimento.

Zolfo:

- aumenta la lavorabilità alle macchine utensili favorendo il distacco dei trucioli,
- riduce la resistenza a corrosione, la saldabilità e la duttilità.

Come detto esistono leganti alfa, cioè che stabilizzano la fase alfa, e gammageni, che stabilizzano la fase gamma. Per comprendere meglio le combinazioni di leganti, che portano alla formazione delle diverse fasi nei vari tipi di acciai inossidabili, occorre fare riferimento al diagramma di Schaeffler (Figura 8). Tale diagramma riassume qualitativamente la microstruttura degli inox, in base alla loro composizione chimica nelle condizioni di equilibrio. L'asse delle ascisse rappresenta gli elementi alfa, espressi come "cromo equivalente", mentre sulle ordinate sono riportati gli elementi gammageni, espressi come "nicel equivalente" [2].

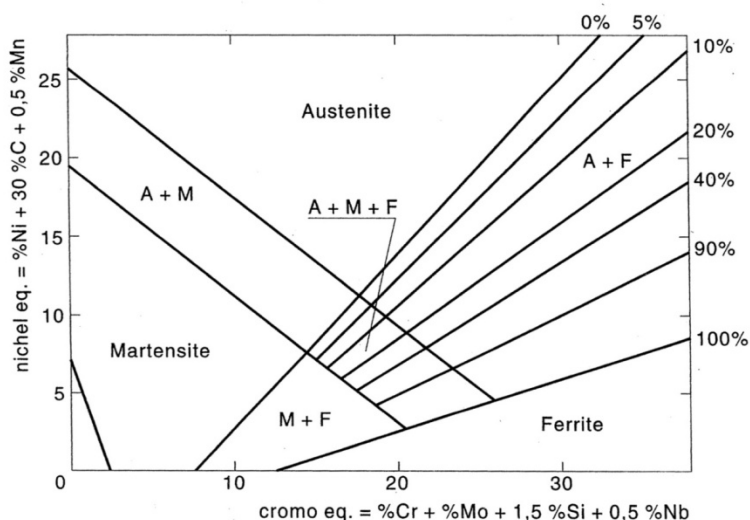


Figura 8, diagramma di Schaeffler. [2]

1.2.4 La sensibilizzazione

Alcuni elementi di lega possono favorire la precipitazione di carburi (Tabella 4) provocando così un fenomeno detto sensibilizzazione. Tale fenomeno va generalmente evitato negli acciai inossidabili poiché risulta dannoso.

Elementi	Ti	Nb	Ta	Mo	Cr	Fe
Composti con il carbonio	TiC	NbC	Ta ₂ C	MoC Mo ₂ C	Cr ₂ C ₂ Cr ₇ C ₃ Cr ₄ C Cr ₂₃ C ₆	Fe ₃ C

Tabella 4, carburi degli elementi di lega. [2]

Gli elementi formatori di carburi promuovono un affinamento del grano ed in genere un aumento di durezza. Quando però è il cromo, a formare carburi, potrebbe non avvenire più la formazione dello strato passivo che protegge l'acciaio dalla corrosione facendo così perdere agli inossidabili la loro principale caratteristica. La precipitazione di

carburi avviene lungo i bordi di grano (zone a maggior contenuto energetico) a temperature comprese tra i 450 e gli 850°C per gli acciai austenitici. Nelle immediate vicinanze dei carburi i livelli di cromo possono scendere al di sotto del 10,5%, livello minimo che occorre per consentire la passivazione, portando in sua assenza ad una corrosione localizzata (Figura 9) [1].

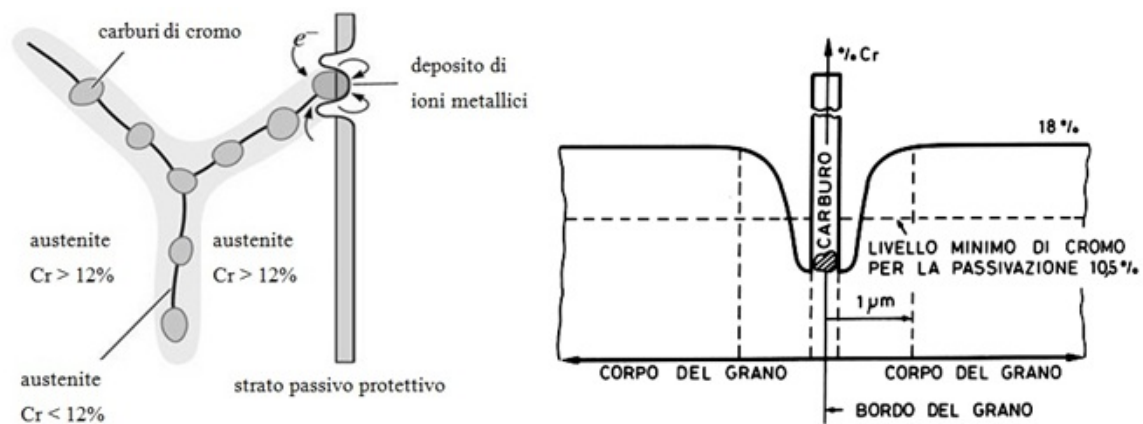


Figura 9, diminuzione del tenore di cromo in corrispondenza dei carburi di cromo.

Per ovviare a questo problema esistono tre soluzioni: diminuire il contenuto di carbonio dell'acciaio, utilizzare acciai stabilizzati oppure eseguire un trattamento termico di solubilizzazione dei carburi. Diminuendo il contenuto di carbonio presente nell'acciaio si ritarda la formazione dei carburi, perché il tempo necessario alla precipitazione è proporzionale alla quantità di carbonio presente; passando a quantità inferiori allo 0.02% di carbonio, la precipitazione avviene solo se il metallo sosta nell'intervallo di temperatura citato per tempi dell'ordine delle cento ore (Figura 10). Gli acciai contenenti questi tenori di carbonio sono detti *low carbon* (a basso contenuto di carbonio) [2].

Un'altra soluzione possibile è l'utilizzo di acciai "stabilizzati" cioè contenenti elementi quali titanio e niobio che, precipitando sotto forma di carburi in maniera preferenziale rispetto al cromo, evitano che il tenore di questo scenda a livelli troppo bassi. Infine si possono eseguire sui pezzi trattamenti di solubilizzazione dei carburi portandoli ad una temperatura compresa tra 1000 e 1100°C e mantenendoveli per un tempo proporzionale al loro spessore; occorrerà poi raffreddare i pezzi trattati abbastanza velocemente per evitare che i carburi precipitino nuovamente [2].

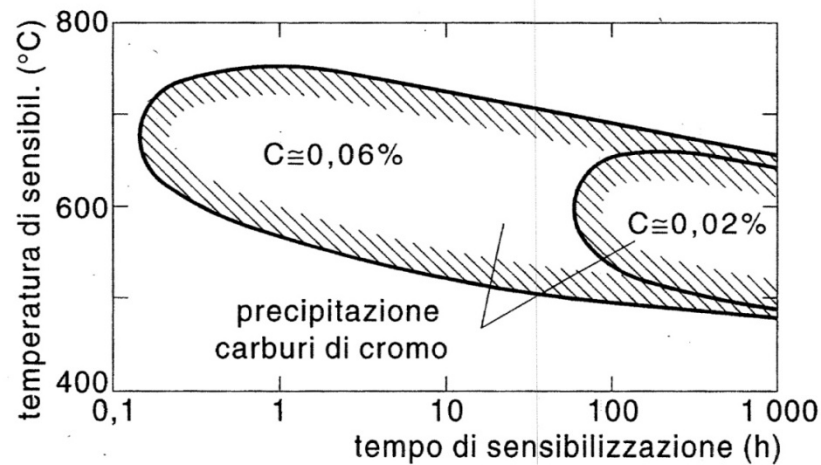


Figura 10, andamento della formazione dei carburi di cromo in funzione del tempo e della temperatura. [2]

1.2.4 Proprietà degli acciai inossidabili

Si passeranno ora in rassegna le varie proprietà degli acciai inossidabili, raggruppandoli nelle loro quattro famiglie: ferritici, martensitici, austenitici, austeno-ferritici (duplex). Per cominciare a distinguere le diverse proprietà ad esse associate si può osservare il grafico che ne mette a confronto la resistenza a corrosione con le caratteristiche meccaniche (Figura 11). Si può subito notare come gli acciai austenitici presentino un'ottima resistenza alla corrosione, associata a scarse proprietà meccaniche, mentre gli acciai martensitici mostrano caratteristiche opposte. Gli acciai ferritici si trovano a metà strada tra queste prime due famiglie e traggono vantaggio dal minor costo di produzione. Gli acciai duplex, infine, mostrano ottime caratteristiche su entrambi i fronti, che vanno però associate ad un alto costo di produzione [2].

Gli **acciai inossidabili ferritici** sono essenzialmente delle leghe ferro – cromo – carbonio, con eventuali aggiunte di altri elementi ma sempre in piccola parte. Tratto importante di questa famiglia è il fatto che, non possedendo i punti di trasformazione A_1 ed A_3 , non possono essere aumentate le loro proprietà meccaniche tramite trattamenti termici, poiché la loro struttura ferritica rimane invariata all'aumentare della temperatura. Tali proprietà possono però essere aumentate ricorrendo a lavorazioni

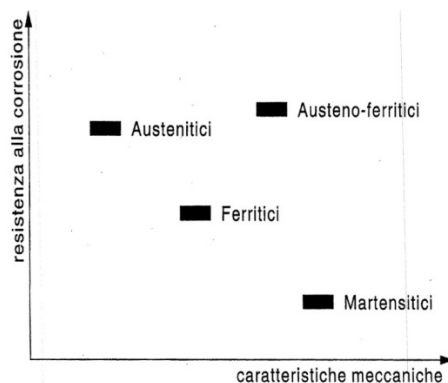


Figura 11, confronto fra resistenza alla corrosione e caratteristiche meccaniche delle quattro famiglie di acciai inossidabili. [2]

per deformazione a freddo (quali laminazione e trafilatura) che comportano un incrudimento del metallo. L'incrudimento è un fenomeno che si verifica in tutti i materiali metallici in modo più o meno accentuato: esso comporta un aumento della durezza ed una diminuzione della resilienza del metallo sottoposto ad una deformazione plastica a temperatura inferiore a quella di ricristallizzazione. Gli acciai ferritici comprendono leghe adatte a svariati utilizzi ed hanno trovato ampia diffusione, principalmente, per via dei bassi costi di produzione dovuti all'assenza di nichel nella lega. Di seguito viene riportato uno schema che mette in relazione i vari tipi di acciai ferritici con l'AISI 430 preso come capostipite di questa famiglia (Figura 12) [2].

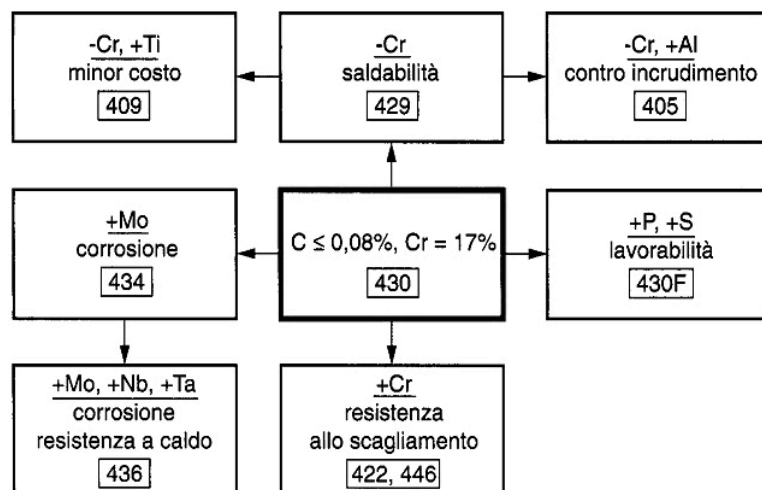


Figura 12, relazioni tra l'AISI 430 e i principali acciai inossidabili ferritici (le proprietà citate migliorano). [2]

Esistono poi anche degli acciai inossidabili ferritici denominati ELI (*Extra Low Interstitial*) che devono il loro nome al basso contenuto di elementi interstiziali (carbonio più azoto massimo 0,05%). Questi acciai, frutto di tecniche più recenti, vengono considerati come ferritici di seconda generazione e presentano una resistenza a corrosione maggiore rispetto ai ferritici tradizionali, senza perdita delle loro caratteristiche meccaniche [2].

Gli **acciai inossidabili martensitici**, come i ferritici, sono leghe ferro – cromo – carbonio ma presentano un tenore di quest'ultimo molto maggiore, variabile tra lo 0,08% e l'1,2%. Tale quantità di carbonio permetta l'apertura del campo gamma, come visto in precedenza (Figura 7, pagina 24), ed ha come conseguenza la presenza dei punti critici A_1 ed A_3 che permettono l'indurimento della lega tramite trattamento termico di tempra. Questo trattamento consiste nel riscaldare la lega portandola in campo gamma, per permettere la completa solubilizzazione del carbonio presente, e successivamente nel raffreddarla in maniera veloce per ottenere una struttura martensitica sovrassatura di carbonio ottenendo così un aumento di durezza. In virtù del maggiore o minore contenuto di carbonio della lega temprata si otterrà una struttura finale contenente o meno carburi dispersi in fase martensitica; la presenza di carburi aumenta ulteriormente la durezza e la resistenza all'usura di questi materiali. Proprio queste caratteristiche determinano il largo impiego di tali acciai nel campo, ad esempio, della coltelleria speciale, degli strumenti chirurgici, dei cuscinetti a sfere e dei blocchetti di riscontro. Anche per questa famiglia l'aggiunta di elementi di lega ha portato ad una moltitudine di acciai con differenti proprietà, vengono riassunti qui i principali facendoli discendere dagli acciai AISI 403 e 410, che si differenzia soltanto per il maggiore o minore contenuto di carbonio (Figura 13) [2].

Agli **acciai inossidabili austenitici**, argomento principale della tesi, è dedicato il prossimo paragrafo. Qui si richiama soltanto che sono principalmente utilizzati per via della loro resistenza a corrosione mediamente superiore a quella degli altri tipi di acciai.

Gli **acciai inossidabili duplex** sono caratterizzati da un contenuto di cromo compreso tra 18 e 28%, un contenuto di nichel variabile tra 4 e 6% ed una quantità di molibdeno compresa tra 1,5 e 3%. Una composizione così specifica è necessaria per far sì che l'acciaio possa presentare contemporaneamente sia la struttura ferritica che la struttura

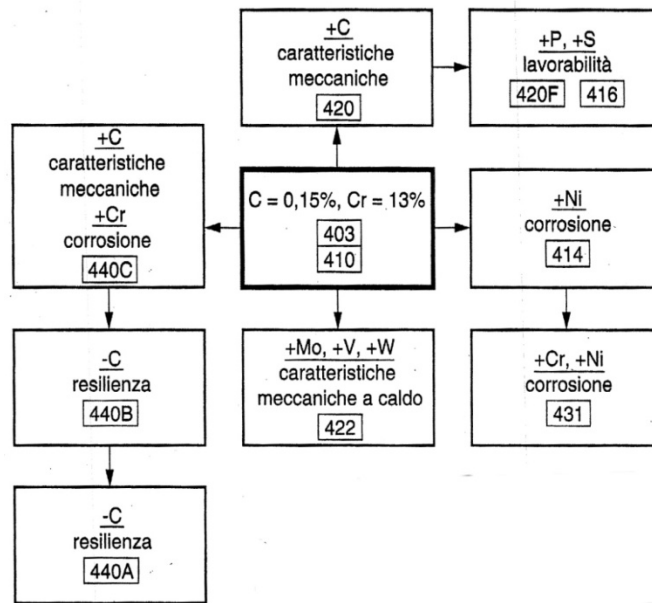


Figura 13, relazione tra gli AISI 403 e 410 ed i principali acciai martensitici. [2]

austenitica in proporzione generalmente 1:1. Tali acciai hanno un'origine del tutto casuale che risale al 1933 quando, in seguito ad un errore di dosaggio degli elementi di lega, si ottenne una colata che presentava isole di ferrite in matrice austenitica. Questo evento fortuito portò alla scoperta di acciai inossidabili dalle elevate caratteristiche meccaniche, in particolare un elevato carico di snervamento, e da una buona resistenza alla corrosione per vaiolatura (*pitting*). Proprio per tale resistenza questi acciai vengono in genere identificati con un indice detto PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) calcolabile tramite la formula:

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N$$

Gli acciai duplex più comuni hanno un PREN compreso tra 35 e 38 mentre i così detti superduplex vanno oltre il 40; per raffronto, gli acciai austenitici hanno PREN compresi tra 18 e 20 [2].

1.3 Acciai inossidabili austenitici

Gli acciai inossidabili austenitici sono leghe ferro – carbonio con aggiunta di cromo, che serve a renderli inossidabili, e di nichel, che stabilizza la fase gamma rendendoli austenitici. Per via dell'aggiunta di nichel, che espande il campo gamma fino a stabilizzarlo anche a temperatura ambiente, non possiedono i punti di trasformazione A_1 ed A_3 e non si possono quindi incrementare le loro proprietà meccaniche tramite trattamenti termici.

Gli acciai inossidabili austenitici possono essere divisi in due famiglie a seconda della loro composizione:

- austenitici al cromo-nichel (AISI serie 300),
- austenitici al cromo-manganese-nichel (AISI serie 200).

La prima serie è di gran lunga la più diffusa, mentre la seconda nasce attorno agli anni '30 del secolo scorso ed il suo sviluppo è collegato ad eventi economici e bellici, quali la seconda guerra mondiale o la guerra di Corea, che hanno privato temporaneamente certe nazioni degli approvvigionamenti di nichel necessari alla produzione della serie 300. Si è così sviluppata la serie 200, dove circa il 4% del nichel viene sostituito da altri elementi austenitizzanti quali il manganese e l'azoto (rispettivamente con circa il 7 e lo 0,25%). In questi acciai, a fronte di una minor resistenza alla corrosione, rispetto alla serie 300, si trovano caratteristiche meccaniche simili o leggermente migliori [2].

1.3.1 Acciai austenitici al cromo-nichel

Gli acciai austenitici al cromo-nichel sono leghe ferrose contenenti carbonio in tenori inferiori allo 0,25%, cromo tra il 17 ed il 26% e nichel tra il 7 ed il 22%. Rappresentano il tipo di inox maggiormente prodotto, grazie alle loro caratteristiche:

- ottima resistenza alla corrosione,
- ottima deformabilità plastica,
- elevata tenacità,
- assenza di temperatura di transizione duttile – fragile,
- possibilità di rinforzo per incrudimento,
- buona resistenza allo scorrimento viscoso (*creep*),

- buona saldabilità,
- amagnetismo.

Gli acciai inossidabili austenitici vengono generalmente fatti discendere dall'AISI 304, identificato anche come X5CrNi18-10 dalla normativa europea, che contiene circa lo 0,05% di carbonio, il 18% di cromo ed il 10% di nichel (Figura 14) [2].

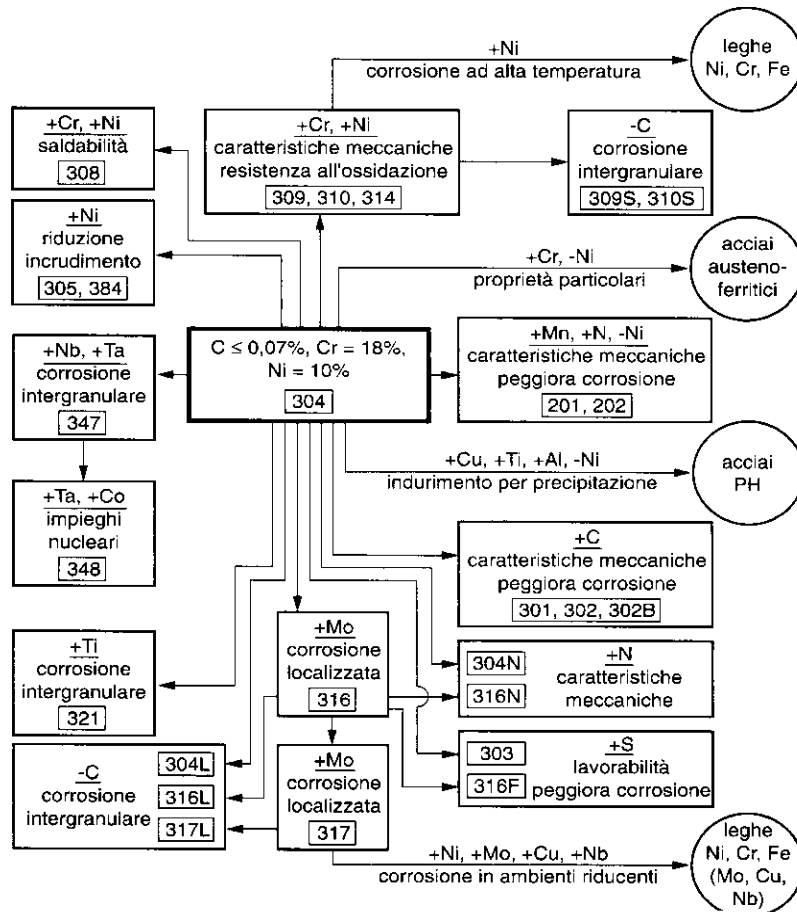


Figura 14, relazione tra le varie tipologie di acciai inossidabili austenitici e l'AISI 304. [2]

La presenza del molibdeno permette agli acciai quali l'AISI 316 e 317 di dimostrare una particolare resistenza alla corrosione ed al pitting; essendo il molibdeno un elemento alfa genero viene controbilanciato da un aumento della quantità di cromo. Gli acciai AISI 321, 347, 348, ecc.. sono detti stabilizzati perché non presentano la precipitazione di carburi di cromo (fenomeno di sensibilizzazione) nell'intervallo di temperatura compreso tra i 450°C e gli 850°C, caratteristica che permette di evitare la corrosione intergranulare. Gli acciai AISI 304L, 316L e 317L sono varianti che si caratterizzano per la bassa percentuale di carbonio ($C < 0,03\%$) così da allungare i tempi necessari alla

precipitazione dei carburi di cromo, il che migliora la resistenza agli urti dei giunti saldati in esercizio a basse temperature, tuttavia le caratteristiche meccaniche a caldo risultano inferiori rispetto agli acciai stabilizzati [2]. A causa della sua grande diffusione, dovuta alle buone caratteristiche meccaniche ed al costo relativamente basso, l'acciaio AISI 316L è stato scelto come riferimento per questo lavoro di tesi.

1.3.2 Trattamenti termici

Dato che gli acciai austenitici non presentano transizioni di fase, si possono eseguire soltanto tre tipologie di trattamenti termici, che non portano ad un aumento delle proprietà meccaniche del pezzo:

- la solubilizzazione,
- la distensione,
- la stabilizzazione.

La **solubilizzazione** ha lo scopo di portare in soluzione solida gli eventuali carburi metallici presenti nel pezzo da trattare. Essa consiste in un riscaldamento nell'intorno dei 1000 – 1100°C con una sosta a questa temperatura proporzionale allo spessore del pezzo da trattare. Tipicamente per spessori dell'ordine di 2 o 3 mm sono sufficienti dai 3 ai 5 minuti da quando tutto il pezzo ha raggiunto la temperatura di solubilizzazione. Occorre poi raffreddare con velocità sufficientemente elevate da impedire la precipitazione di ulteriori carburi di cromo, risultato ottenibile con un raffreddamento in acqua. Temperature più elevate e tempi di permanenza maggiori portano all'ingrossamento dei grani cristallini con conseguente diminuzione delle caratteristiche meccaniche. A queste temperature, gli acciai austenitici, sono suscettibili di carburazione superficiale con conseguente aumento del tenore di carbonio, e risulta elevata la probabilità di precipitazione di carburi in fase di raffreddamento. Per evitare la carburazione occorre far sì che l'atmosfera del forno non sia carburante e che sul pezzo non vi siano residui di lubrificanti organici o di altre sostanze in grado di cedere carbonio.

La **distensione** si pone lo scopo di eliminare, almeno parzialmente, le tensioni interne presenti in un pezzo a causa della lavorazione subite in precedenza. Essa consiste di un riscaldamento a temperature comprese tra i 350 ed i 430°C, seguito da una sosta in

temperatura che varia da 30 minuti a 2 ore e da un raffreddamento in aria. La temperatura è così scelta per evitare di entrare nell'intervallo di precipitazione dei carburi che, come già detto, comincia oltre i 450°C. Il tempo dipende invece dal grado di incrudimento e dallo spessore del pezzo da trattare. Infine il raffreddamento può essere effettuato in aria poiché in questo intervallo di temperatura non avvengono trasformazioni di fase che necessitino una maggiore velocità di raffreddamento.

Al contrario dei primi trattamenti, applicabili a tutti gli acciai, la **stabilizzazione** viene applicata soltanto agli acciai stabilizzati (quali ad esempio gli AISI 321 e 347) ed ha lo scopo di conferirgli la massima resistenza a corrosione. Essa consiste nel riscaldare il materiale ad una temperatura compresa tra gli 840 ed i 940 °C per una durata di diverse ore a seconda dello spessore del pezzo. Successivamente si procede ad un raffreddamento in aria, ottenendo una fine dispersione dei carburi degli elementi stabilizzanti quali titanio e niobio senza però far precipitare i carburi di cromo [2].

1.3.3 Proprietà meccaniche

Per poter affrontare le proprietà meccaniche degli acciai austenitici al cromo – nichel occorre relazionarle al tasso di incrudimento dell'acciaio stesso: come già accennato, per incrudire un pezzo metallico, occorre sottoporlo ad una deformazione plastica a freddo, o meglio ad una temperatura inferiore a quella di distensione; se un pezzo metallico non presenta alcun incrudimento residuo lo si definisce addolcito.

Dopo trattamento di solubilizzazione, l'acciaio austenitico si trova nel suo stato di massimo addolcimento possibile e, se sottoposto ad una prova di trazione, non presenterà una zona di snervamento ma il diagramma carico allungamento varierà senza soluzione di continuità. In questi casi si considera come carico di snervamento il valore risultante dalla costruzione grafica che parte da un allungamento del pezzo dello 0,2% e prosegue parallelamente al tratto iniziale della curva (tratto elastico) sino ad intercettarla: il dato così ottenuto viene denominato $R_{p0,2}$ (Figura 15). In maniera del tutto analoga, si può anche definire un carico di snervamento più conservativo, denominato $R_{p0,1}$ prendendo un allungamento pari allo 0,1% [2].

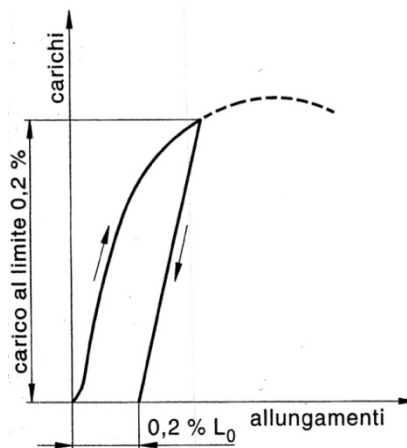


Figura 15, curva carico - allungamento per acciaio inossidabile austenitico. [2]

Sia il carico di snervamento che il carico di rottura (R) possono essere incrementati tramite incrudimento, che porta con sé anche il vantaggio di aumentare la durezza in maniera proporzionale al grado di incrudimento stesso (Figura 16) e, per questa famiglia di acciai, risulta essere l'unico metodo utile per aumentare questo parametro senza ricorrere ai trattamenti termochimici di cui tratteremo in seguito. Inoltre, a seguito dell'incrudimento, diminuiscono anche l'allungamento a rottura e la strizione [2].

Data l'importanza dell'incrudimento, si è sviluppata una nomenclatura commerciale che definisce il grado di incrudimento secondo le frazioni 1/4, 1/2, 3/4 e 4/4 seguite dalla parola crudo o duro. Esse corrispondono a determinate riduzioni di spessore e portano ad un incremento dei carichi descritti in precedenza. L'incrudimento ha però come conseguenza anche la diminuzione dell'allungamento a rottura (Tabella 5) [2].

Grado di incrudimento	Riduzione di sezione	R	R_{p0,2}	Allungamento su 50 mm per spessori ≥ 0,38 mm
	(%)	(N/mm ²)	(N/mm ²)	(%)
1/4 crudo	10 ÷ 15	880	530	25
1/2 crudo	20	1050	770	18
3/4 crudo	30	1230	950	12
4/4 crudo	40	1300	980	9

Tabella 5, valori di resistenza alla trazione e di allungamento in funzione del grado di incrudimento per l'AISI 301. [2]

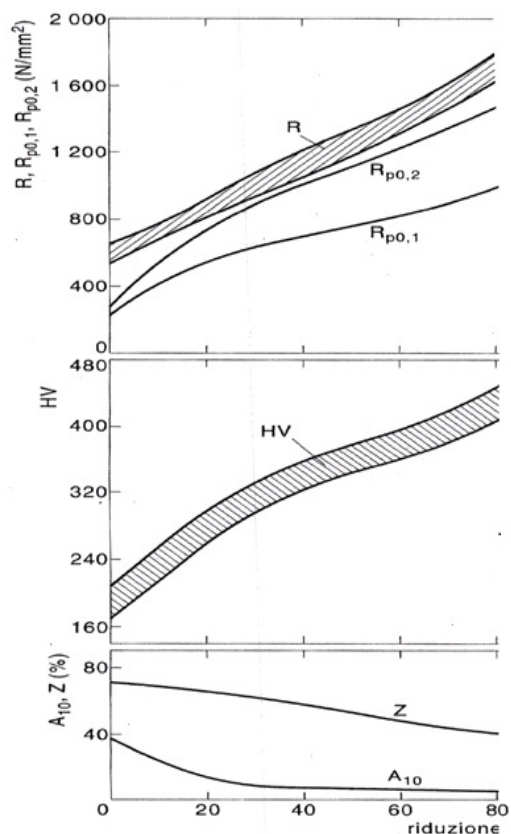
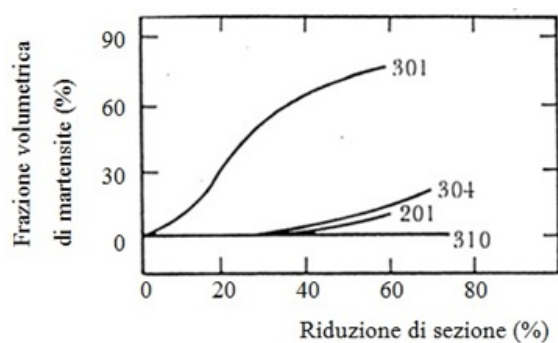


Figura 16, andamento dei carichi di snervamento e di rottura, della durezza e di allungamento e strizione in funzione della riduzione di spessore per un acciaio austenitico. [2]

L'incrudimento inoltre può indurre una trasformazione martensitica nella microstruttura dell'acciaio: per evitare questo fenomeno si è soliti sottoporre a deformazioni plastiche molto spinte acciai contenenti un più alto tenore di nichel (Figura 17). Tale elemento, come già descritto, stabilizza la fase gamma facendo sì che la struttura rimanga austenitica.



Acciaio (Sigla AISI)	Elementi di lega (%)
301	17Cr - 7Ni
201	17Cr - 5Ni - 4Mn - 0,18N
304	18Cr - 8Ni
310	24Cr - 20Ni

Figura 17, variazione della frazione di martensite in funzione della riduzione di sezione per varie tipologie di acciai austenitici.

Il comportamento a fatica degli acciai inossidabili austenitici al cromo-nichel, è da considerarsi piuttosto buono in relazione al basso carico di snervamento che questa tipologia di acciai presenta. Inoltre, tale limite può essere ulteriormente incrementato poiché all'aumentare dell'incrudimento aumenta il carico di rottura e, con esso, si innalza anche il limite di fatica (Figura 18) [2].

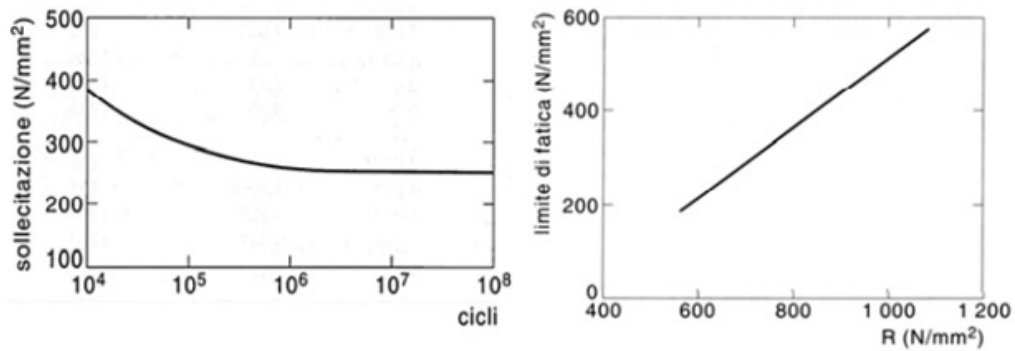


Figura 18, curva di Wöhler per un acciaio inossidabile austenitico solubilizzato ed andamento del limite di fatica per un acciaio incrudito in funzione del carico di rottura. [2]

Gli acciai inossidabili austenitici hanno un comportamento alle basse temperature tale da farli preferire alle altre tipologie di acciai inossidabili. In particolare la resilienza resta quasi invariata sino a temperature anche molto basse, mentre gli acciai martensitici e ferritici presentano una transizione da duttile a fragile nell'intorno di 0°C (Figura 19). Nella realizzazione di strutture saldate, oppure ogni qual volta in cui potrà presentarsi il fenomeno della sensibilizzazione, occorrerà tener conto che questa farà diminuire i valori di resilienza alle basse temperature [2].

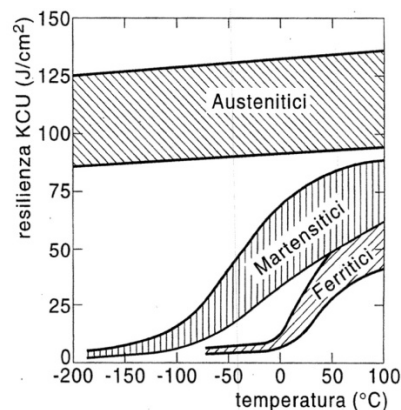


Figura 19, andamento della resilienza negli acciai inossidabili al variare della temperatura. [2]

Inoltre, gli acciai austenitici aumentano notevolmente il loro carico di snervamento e di rottura al diminuire della temperatura, mentre diminuisce l'allungamento a rottura (Figura 20): tali fenomeni sono ulteriormente accentuati dall'incrudimento e rendono questa famiglia di acciai i più utilizzati per applicazioni criogeniche quali lo stoccaggio di gas liquidi come azoto ed ossigeno [2].

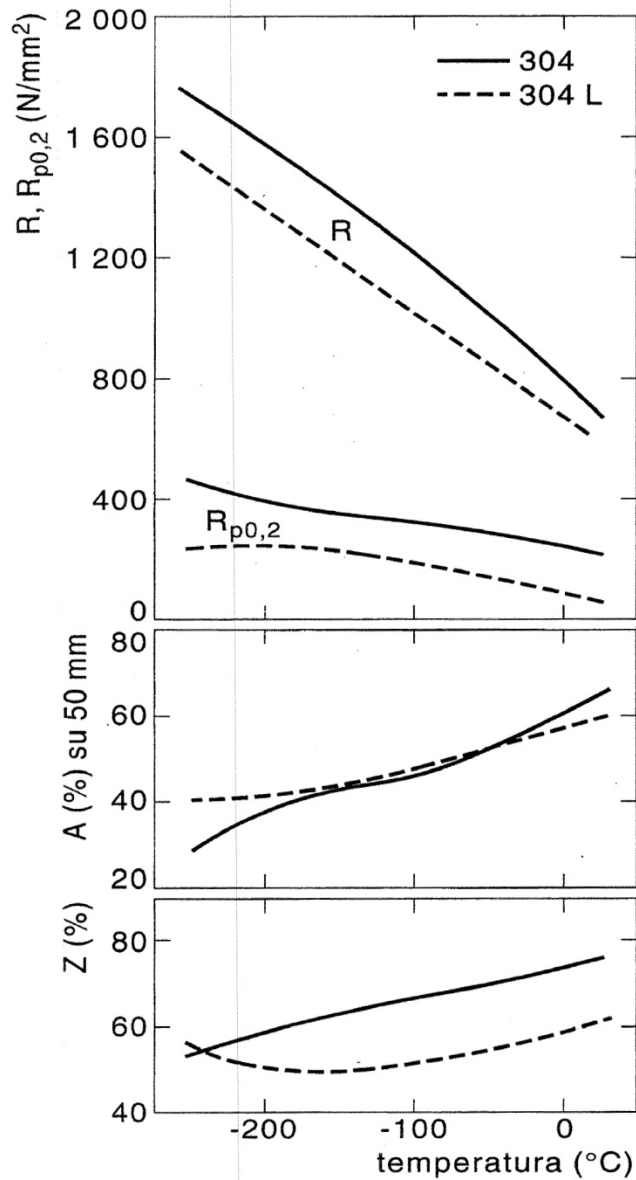


Figura 20, andamento dei carichi di snervamento e rottura e dell'allungamento a rottura al diminuire della temperatura per gli acciai AISI 304 e 304L. [2]

Anche alle alte temperature, gli acciai inossidabili austenitici presentano generalmente un buon comportamento, anche se occorre evitarne l'utilizzo nell'intervallo di

sensibilizzazione per tempi che potrebbero portare alla precipitazione dei carburi. La resistenza alla scagliatura (ossidazione a caldo) è generalmente elevata e raggiunge le temperature massime di 1040 e 1100°C per gli acciai AISI 309 e 310, studiati appositamente per questo tipo di applicazioni. I carichi di snervamento e di rottura diminuiscono all'aumentare della temperatura (Figura 21), similmente agli altri acciai inossidabili. Inoltre sono state eseguite prove a 10000 e 100000 ore che mostrano come alle alte temperature diminuiscano sia la sollecitazione a rottura, che la sollecitazione che provoca uno scorrimento viscoso (*creep*) dell'1% (Figura 22) [2].

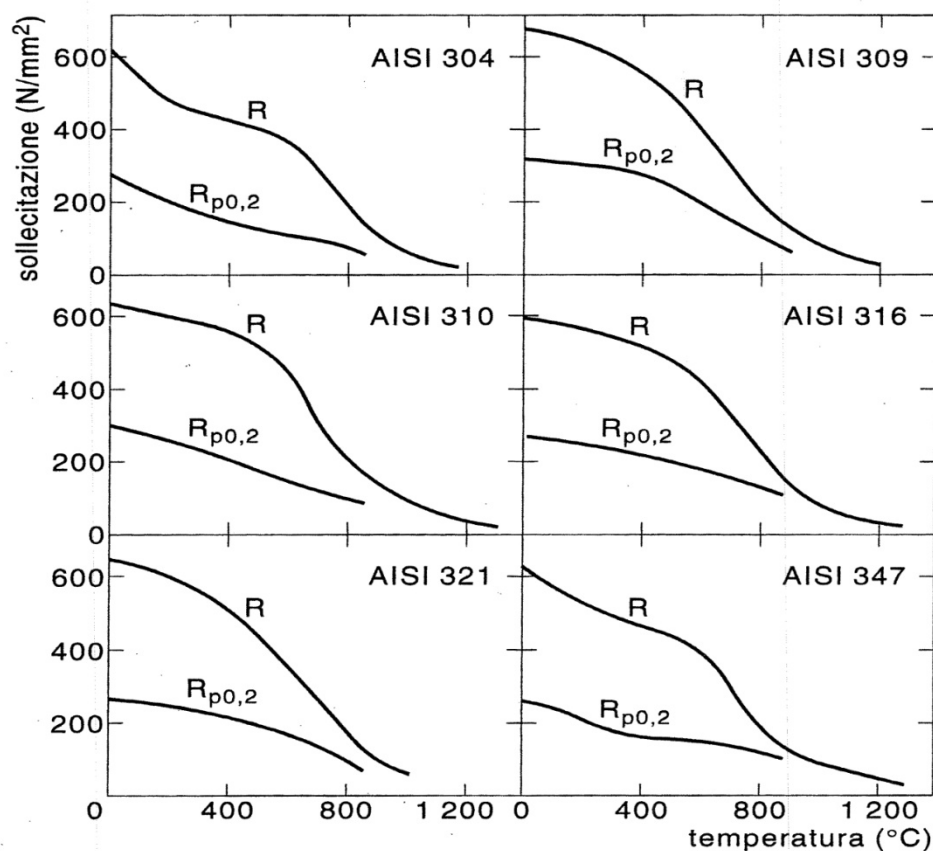


Figura 21, andamento dei carichi di snervamento e rottura per temperature superiori a quella ambiente. [2]

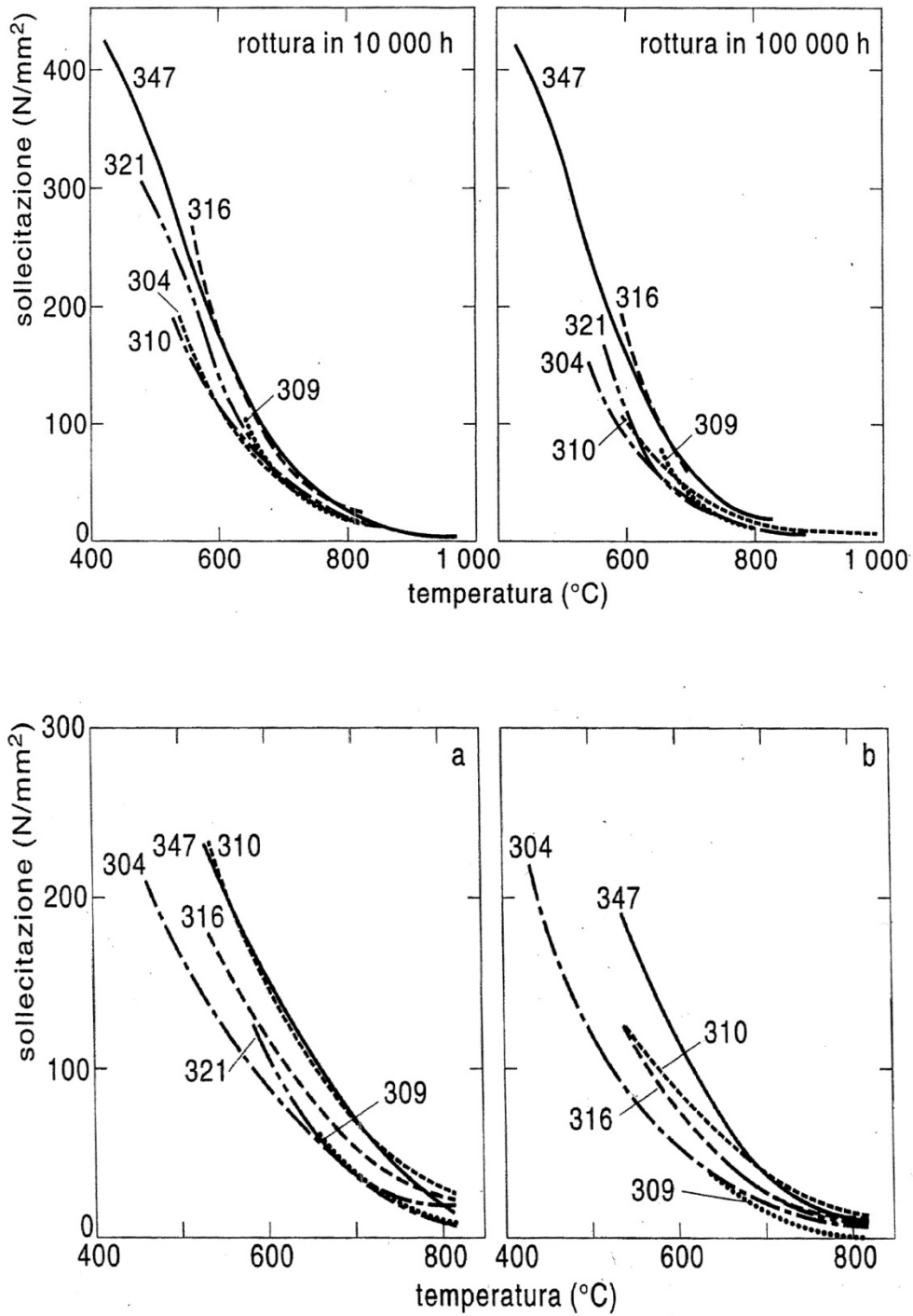


Figura 22, andamento, per temperature superiori a quella ambiente, delle sollecitazioni a rottura e che provocano lo scorrimento viscoso dell'1% negli acciai inossidabili AISI 304, 309, 310, 316, 321, e 347. [2]

Capitolo 2: CEMENTAZIONE A BASSA TEMPERATURA

2.1 I trattamenti termochimici

Gli acciai inossidabili austenitici manifestano eccellenti proprietà in settori in cui è richiesta un'elevata resistenza alla corrosione, eventualmente accoppiata a caratteristiche estetiche o funzionali. Particolarmente adatti a questo scopo risultano essere gli AISI 304 e 316 anche nelle loro varianti a basso tenore di carbonio (304L e 316L). Tali proprietà sono di particolare importanza nella costruzione di attrezzature legate all'industria alimentare, in cui occorre poter effettuare lavaggi agevoli ed accurati delle apparecchiature e bisogna, inoltre, garantire un bassissimo rilascio di sostanze verso gli alimenti, come previsto dal D.M. del 21/03/1973 e successivi aggiornamenti. Tuttavia, questi acciai sono penalizzati dalla loro modesta resistenza meccanica e bassa durezza superficiale, che si manifesta con un tasso di usura non soddisfacente negli accoppiamenti meccanici o nel contatto con sostanze alimentari (erosione da polveri). Come già accennato, non è possibile modificare tali proprietà con trattamenti termici, a causa della mancanza dei punti critici A_1 ed A_3 , ma occorre rivolgersi ai trattamenti termochimici [4].

I trattamenti termochimici sono processi volti a modificare la microstruttura dello strato esterno del campione che vi viene sottoposto, mediante l'apporto di ulteriori specie chimiche; in questo modo si ottiene il miglioramento di diverse proprietà, in particolare la durezza. I trattamenti termochimici possono essere distinti in due categorie principali:

- nella prima si sfrutta la diffusione di atomi di piccole dimensioni all'interno del reticolo cristallino, portando così alla formazione di soluzioni solide interstiziali, lasciando la matrice invariata (carburazione, carbonitrurazione),
- nella seconda, invece, gli atomi diffondenti reagiscono in parte con quelli del substrato formando composti intermetallici che alterano la struttura (niturazione, borurazione, metallizzazione diffusiva).

Dato che questi trattamenti non sfruttano trasformazioni di fase per incrementare le proprietà meccaniche degli acciai, possono essere applicati anche a leghe che non presentano i punti critici A_1 e A_3 . In questo modo si può aumentare la durezza anche degli acciai inossidabili austenitici.

2.2 Cementazione tradizionale

Il trattamento di carburazione, applicato agli acciai, è un trattamento termochimico di arricchimento superficiale di carbonio condotto in fase austenitica, generalmente tra gli 815 ed i 1090°C, seguito da una tempra martensitica. Il trattamento completo è più noto con il nome di cementazione o carbocementazione. L'alta temperatura porta la lega in campo austenitico, facilitando così la diffusione del carbonio, che provoca l'espansione e la distorsione del reticolo; aumentano così le proprietà meccaniche del materiale quali resistenza a trazione, durezza e resistenza ad usura. La distorsione reticolare induce, inoltre, delle tensioni residue di compressione negli strati superficiali, benefiche per un aumento della vita a fatica del componente [5].

Così come gli altri trattamenti termochimici, anche la cementazione, è un trattamento superficiale: si potrà quindi stabilire una profondità media entro la quale il carbonio diffonde (generalmente tra 50 μm e 1,5 mm) mentre le proprietà al cuore del pezzo rimarranno inalterate [5]. La cementazione può portare a durezza superficiali superiori agli 800 HV; tale parametro cala man mano che ci si allontana dalla superficie andando verso il cuore del pezzo; si definisce "profondità di cementazione" la distanza tra la superficie ed il punto in cui la durezza è uguale a 500 HV (Figura 23) [6].

Negli anni si sono sviluppate differenti tecnologie per la cementazione degli acciai e possono essere divise in base alla natura della sostanza carburante in:

- solida,
- liquida,
- gassosa.

La cementazione in fase solida è la tecnica più antica ed, al giorno d'oggi, ha soprattutto valore storico e didattico. Essa consiste nell'immersione dei pezzi da trattare in una fine polvere composta da carbone e carbonati vari (solitamente di bario), in un successivo

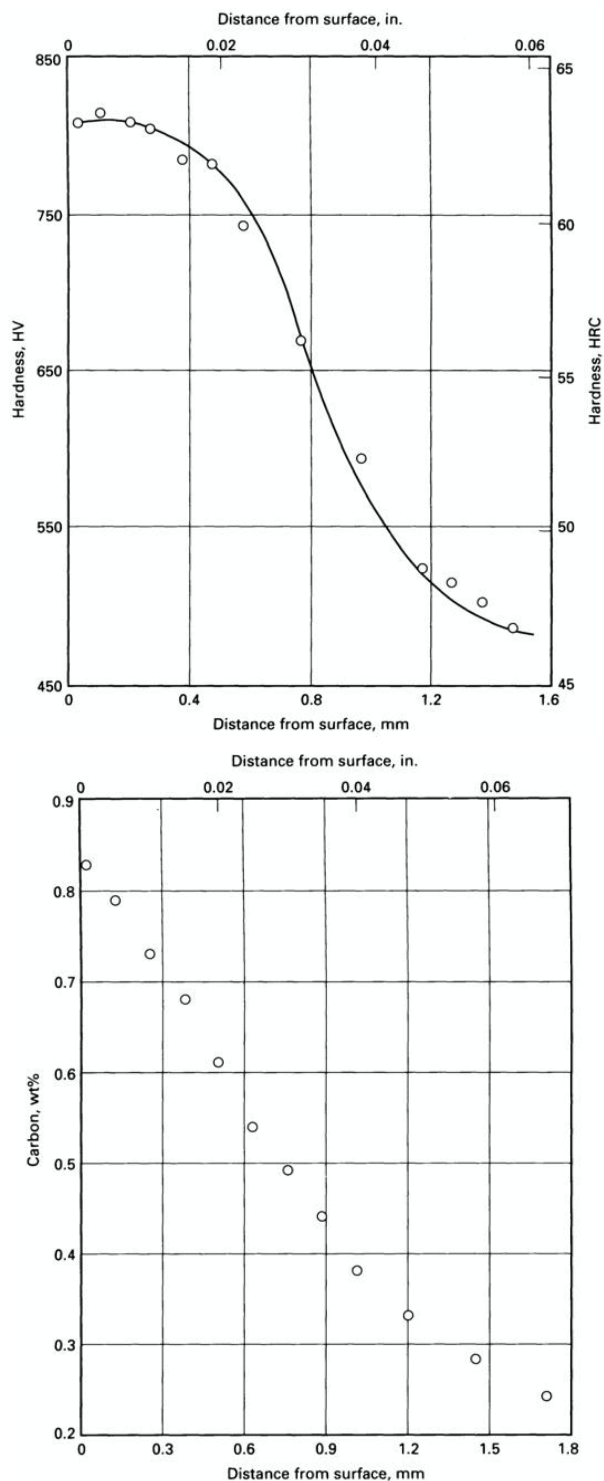


Figura 23, andamento della durezza (sinistra) e del tenore di carbonio (destra) in funzione della distanza dalla superficie. [6]

riscaldamento in campo austenitico ed infine in un raffreddamento. La miscela di carbone e carbonati, alle alte temperature, decompone producendo biossido di carbonio, monossido di carbonio e carbonio elementare; quest'ultimo è la specie attiva che si

insinua nel reticolo metallico. Il riscaldamento deve portare la lega in campo austenitico, in modo che il limite di solubilità del carbonio in essa sia maggiore; il raffreddamento deve infine essere sufficientemente veloce da permettere la formazione di martensite sovrassatura di carbonio. Questa tecnica è stata da tempo abbandonata per via della scarsa uniformità e del basso controllo sul risultato. Inoltre, non è semplice temprare il pezzo direttamente in fase di raffreddamento, perché avvolto nella polvere cementante, e necessita quindi di passaggi ulteriori [7].

Le tecniche attualmente più diffuse sono quelle coadiuvate da plasma in cui il carbonio deriva da una fonte gassosa, solitamente un miscuglio di monossido di carbonio, idrogeno ed azoto ottenuto facendo avvenire la combustione del gas naturale con opportune quantità di aria. Si ottiene così una maggiore uniformità di trattamento anche per pezzi a geometria complessa, un migliore controllo dello spessore, grazie al controllo della quantità di gas inviata, ed un processo nel complesso più semplice che non richiede ulteriori passaggi [8].

2.3 Cementazione a bassa temperatura

La cementazione può essere applicata anche agli acciai inossidabili austenitici seppur con alcune differenze. Poiché la loro microstruttura è già austenitica, non occorre arrivare ad alte temperature, come nel caso degli acciai ferritici (tali temperature porterebbero inoltre al fenomeno della sensibilizzazione, con tutte le problematiche connesse, illustrata al capitolo precedente). Infine, non si esegue la tempra martensitica per via della mancanza dei punti critici, ma si cerca di evitare completamente la formazione di martensite che, dura e fragile, costituirebbe un elemento di discontinuità all'interno della matrice dell'acciaio. Il processo così modificato prende il nome di cementazione a bassa temperatura.

Sviluppato a metà degli anni '80 da B. H. Kolster in Olanda, e commercialmente reso noto in Europa come kolsterizzazione, il processo di cementazione a bassa temperatura segue quindi lo stesso principio della cementazione tradizionale in fase gassosa. A differenza però della cementazione classica, questa tecnica prevede che il processo avvenga a temperature inferiori ai 500°C, richiedendo tempi molto più lunghi, nell'ordine delle decine di ore, per permettere la diffusione del carbonio. Il risultato è un

aumento della durezza, dato dalla formazione di uno strato superficiale denominato “*S-phase*” formato da una singola fase austenitica sovrassatura di carbonio ed tendenzialmente esente da carburi [9]. Attualmente, per questo trattamento non sono divulgabili ulteriori dettagli di processo.

2.3.1 Microstruttura e proprietà

Il trattamento di cementazione a bassa temperatura porta ad un aumento della durezza superficiale del pezzo trattato che, nel caso dell'acciaio AISI 316L, può raggiungere i 1150 HV_{0,05}. Il profilo di durezza diminuisce, descrivendo una curva sigmoideale, se posto in relazione alla distanza dalla superficie del pezzo, denotando l'andamento tipico dei processi diffusivi (Figura 24).

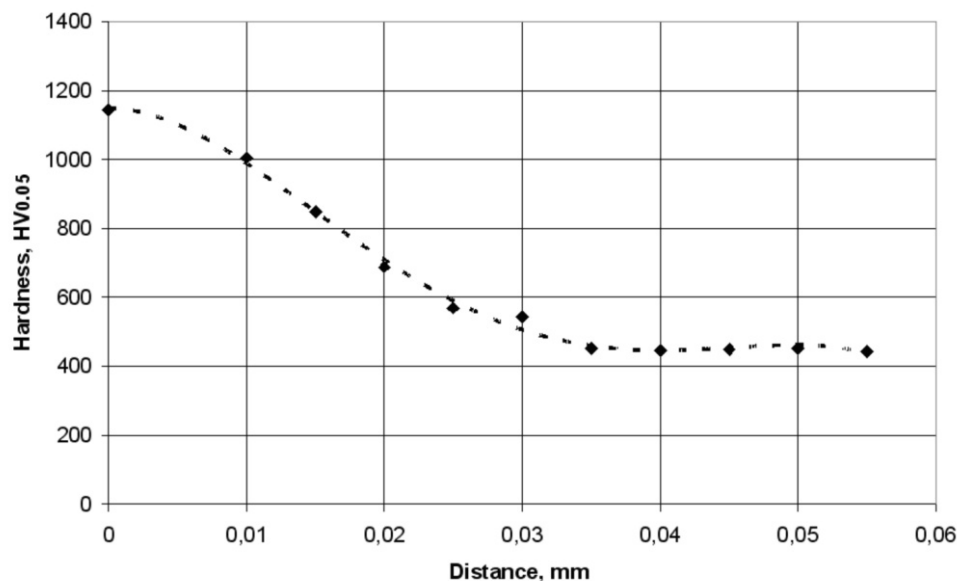


Figura 24, andamento del profilo di durezza in funzione della distanza dalla superficie per un acciaio AISI 316L sottoposto a cementazione a bassa temperatura. [10]

Il profilo di durezza può essere direttamente relazionato al tenore di carbonio presente, che in genere mostra una penetrazione continua nella matrice, senza brusche variazioni di concentrazione. Un profilo di questo genere è altamente desiderabile poiché permette un'ottima adesione tra lo strato trattato e quello originale, in quanto non vi è separazione

tra essi. In linea di principio lo spessore dello strato trattato è del tutto arbitrario: l'utilizzo di basse temperature rende però l'operazione lenta e, per ragioni di costi, i processi commerciali attuali non oltrepassano i 40 μm . E' importante sottolineare come questa tecnica porti ad uno strato trattato molto uniforme anche per pezzi di geometria complessa: questo è reso possibile dall'utilizzo di tempi molto lunghi per via delle basse temperature in gioco.

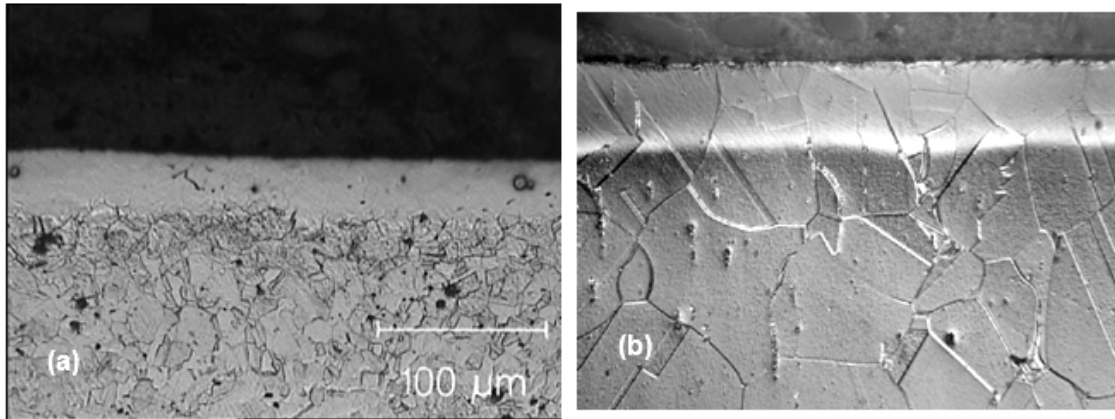


Figura 25, immagine al microscopio ottico (a) ed al microscopio elettronico (b) dell'acciaio AISI 316L dopo trattamento di cementazione a bassa temperatura. [10]

Durante l'osservazione al microscopio lo strato cementato a bassa temperatura, costituito prevalentemente da austenite espansa (*S-phase*), si presenta di colore chiaro e viene aggredito in maniera molto minore dai normali reattivi utilizzati per mettere in risalto le microstrutture (Figura 25). Questo comportamento è imputabile ad una maggior resistenza alla corrosione dello strato trattato rispetto a quello originale. Inoltre, non vengono riscontrate tracce di carburi precipitati, né tramite l'osservazione al microscopio, né tramite l'analisi ai raggi X. Quest'ultima mostra una concentrazione di carbonio pari al 20 % atomico in superficie, che diminuisce gradualmente per assestarsi al 5 % dai 25 μm in avanti.

Il trattamento di cementazione a bassa temperatura può modificare la rugosità superficiale dei campioni: ad esempio un campione con finitura iniziale da $R_a = 0,04 \mu\text{m}$, dopo il trattamento mostra una rugosità $R_a = 0,12 \mu\text{m}$ (Figura 26), generalmente soddisfacente per la maggior parte delle applicazioni.

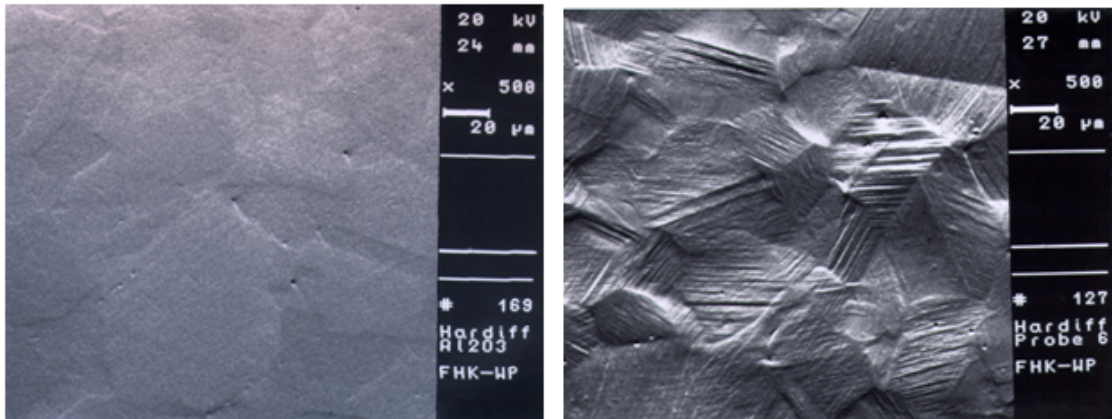


Figura 26, variazione della rugosità in un campione di AISI 316L, prima e dopo trattamento di cementazione a bassa temperatura, osservata tramite microscopio elettronico a scansione. [10]

Nemmeno dimensioni, geometria e colore del campione sottoposto a trattamento vengono modificati, consentendo così alla cementazione a bassa temperatura di non richiedere ulteriori manipolazioni dei pezzi.

L'aumento di durezza, impresso dal trattamento, ha inoltre l'effetto di migliorare la resistenza ad usura dei pezzi trattati e di migliorarne il comportamento a fatica (Figura 27).

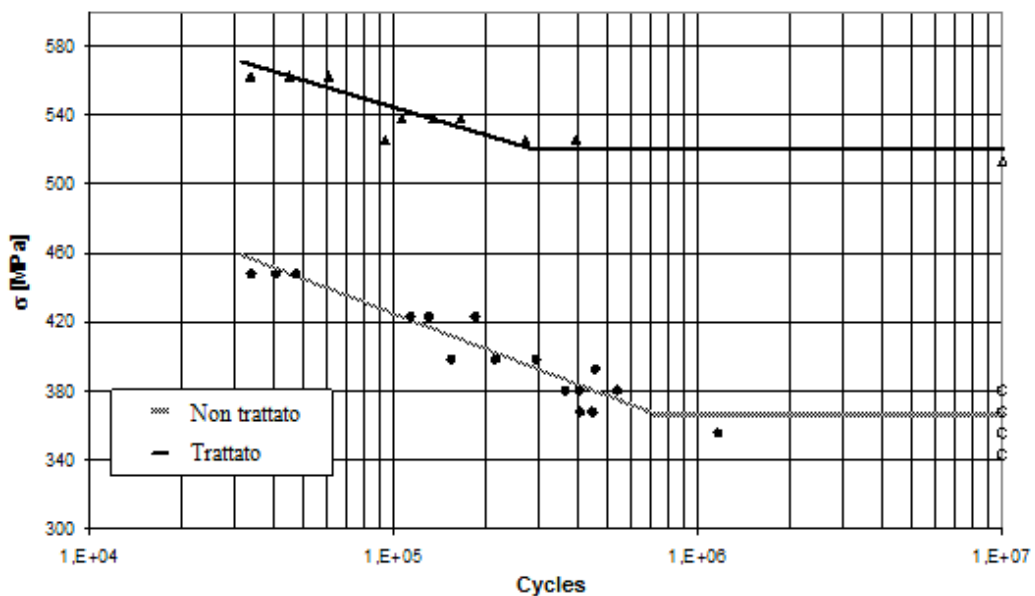


Figura 27, andamento delle curve di fatica per un acciaio AISI 316L sottoposto a trattamento di cementazione a bassa temperatura e lo stesso non trattato. [10]

Il trattamento porta anche ad una forte compressione residua dello strato superficiale (circa 1,5 GPa), responsabile del miglioramento del comportamento a fatica, riducendo la tendenza alla propagazione di cricche superficiali. Infine, viene migliorata anche la resistenza a corrosione dei campioni trattati; nonostante non sia ancora chiaro il ruolo della *S-phase* nella formazione della pellicola di ossido di cromo, l'austenite espansa provvede comunque a fornire una protezione equivalente, dato che questa fase amorfa è presumibilmente composta da ferro-cromo-carbonio fortemente legati tra loro, quindi dotati di un'attività inferiore [10].

2.3.2 Applicazioni

Grazie all'elevata durezza, che permette un migliore comportamento tribologico, ed all'elevata resistenza alla corrosione, gli acciai inossidabili austenitici sottoposti a trattamento di cementazione a bassa temperatura possono essere impiegati in numerosi campi. Ad esempio, nel settore automobilistico, alcuni cambi automatici sono guidati da congegni per la regolazione della pressione idraulica; questi sono composti da un ago di acciaio AISI 303 o 304 che viene spostato grazie a campi magnetici. Il processo di cementazione a bassa temperatura permette di innalzare la resistenza ad usura dell'ago mantenendo il suo amagnetismo. La cementazione a bassa temperatura è stata applicata con successo anche nella produzione di pompe per l'industria farmaceutica, a cui sono richieste contemporaneamente una buona resistenza all'usura, alla corrosione ed una certa finitura superficiale [10].

Capitolo 3: RIVESTIMENTI A BASE DI CARBONIO

L'incremento della domanda di componenti meccanici, caratterizzati da un'alta affidabilità e da un'elevata efficienza, sta spingendo i materiali ed i rivestimenti odierni verso i loro limiti. Molte applicazioni industriali, inoltre, richiedono materiali adatti ad operare in condizioni di contatto sotto pressione in assenza di lubrificanti. Queste considerazioni hanno fornito, negli ultimi decenni, una notevole spinta verso la ricerca di rivestimenti antiusura da applicare direttamente sui materiali. Questi rivestimenti possono essere generalmente divisi in due categorie: a bassa durezza (*soft*) o ad elevata durezza (*hard*). I rivestimenti *soft* sono in genere ottimi se accoppiati a lubrificanti solidi e mostrano bassi coefficienti di attrito, ma tendono ad usurarsi facilmente. I rivestimenti *hard* forniscono una maggior protezione contro l'usura ed un'elevata durata nel tempo dando luogo però, ad alti coefficienti di attrito.

I rivestimenti a base di carbonio simil diamante sembrano essere la soluzione a questi problemi. Essi mostrano infatti bassi coefficienti di attrito accoppiati ad un alta resistenza all'usura (Figura 28) [11].

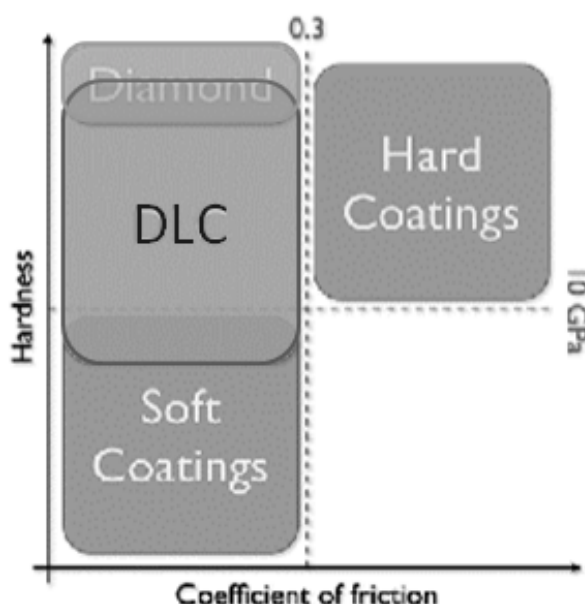


Figura 28, classificazione dei rivestimenti in funzione della durezza e del coefficiente di attrito. [11]

Questi rivestimenti, noti come Diamond-Like Carbon (DLC), sono recentemente stati classificati in varie famiglie per poter distinguere la moltitudine di prodotti attualmente disponibili sul mercato o in fase di studio.

3.1 Classificazione

Nel novembre del 2005 la *Verein Deutscher Ingenieure* (Associazione degli ingegneri tedeschi) ha emesso la normativa VDI 2840 con l'intento di classificare univocamente la moltitudine di rivestimenti a base di carbonio esistenti. Tale normativa distingue i rivestimenti in tre famiglie principali in base al loro contenuto di idrogeno (Figura 29):

- rivestimenti polimerici da plasma,
- rivestimenti di carbonio amorfo,
- rivestimenti di carbonio cristallino, suddivisi in diamante e grafite.

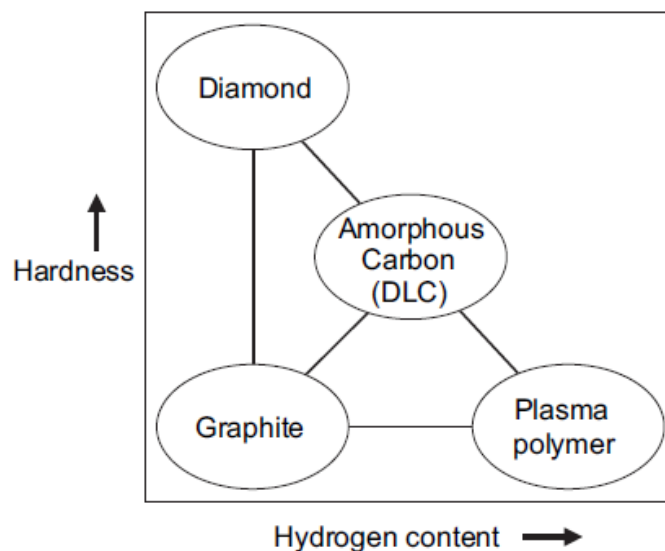


Figura 29, classificazione schematica dei rivestimenti a base di carbonio in funzione della durezza e del contenuto di idrogeno. [12]

Questi rivestimenti differiscono anche nell'arrangiamento degli atomi di carbonio: nel caso dei rivestimenti polimerici ottenuti da plasma gli atomi sono legati in lunghe catene; nei rivestimenti di carbonio amorfo troviamo gli atomi disposti senza un ordine a lungo raggio, mentre nei rivestimenti cristallini esiste un forte grado di ordine. Inoltre,

questi ultimi, possono presentarsi in due forme distinte: grafite e diamante rispettivamente quando il carbonio è ibridato sp^2 o sp^3 (Figura 30)

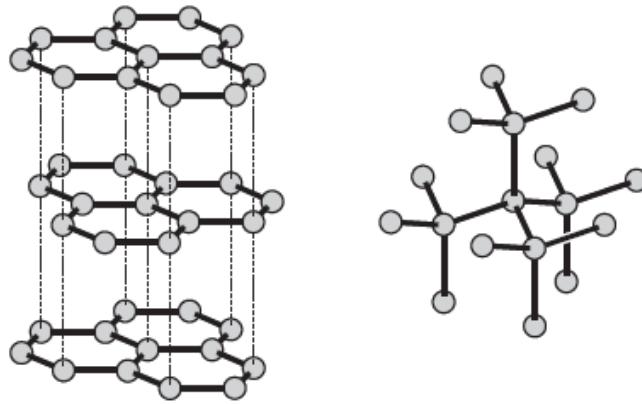


Figura 30, reticoli cristallini della grafite (sinistra) e del diamante (destra). [12]

I rivestimenti a base di carbonio possono, quindi, essere distinti anche in base all'ibridazione del carbonio, ottenendo così varie famiglie in alcuni casi sovrapposte (Figura 31).

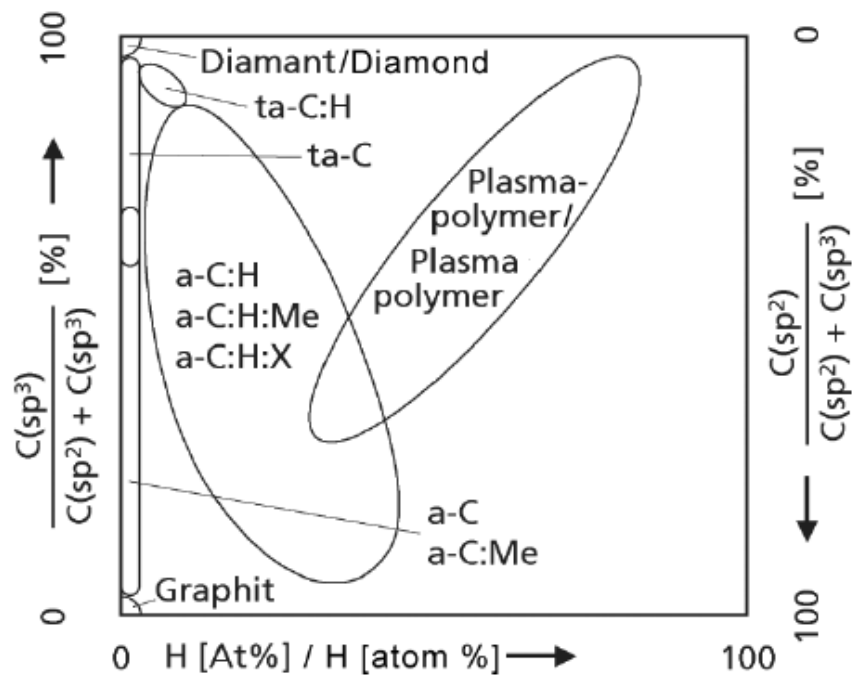


Figura 31, classificazione dei rivestimenti a base di carbonio in funzione del contenuto di idrogeno e del rapporto di ibridazione sp^2 - sp^3 del carbonio. [12]

Nella parte sinistra del diagramma si trovano rivestimenti che presentano piccolissime quantità di idrogeno. A partire dal basso, dove prevale il carbonio sp^2 , si incontrano prima rivestimenti di grafite poi rivestimenti di carbonio amorfo (a-C), che possono contenere anche metalli (a-C:Me). Salendo si trova una sempre maggiore percentuale di atomi di carbonio ibridati sp^3 : i rivestimenti che presentano queste composizioni sono detti di carbonio amorfo tetraedrico (ta-C). Infine, con la quasi totalità di atomi in configurazione sp^3 , i rivestimenti risultano costituiti da materiale analogo al diamante. Sia i rivestimenti di carbonio amorfo che i rivestimenti di carbonio amorfo tetraedrico possono contenere maggiori livelli di idrogeno (zona centrale in Figura 31), dando vita alle rispettive varianti idrogenate (a-C:H e ta-C:H). Per tenori di idrogeno dell'ordine del 40% e superiori troviamo poi i rivestimenti di carbonio polimerico ottenuti da plasma.

Tutte queste varianti hanno dato origine a quattordici tipologie di rivestimenti: la normativa VDI 2840 le ha chiaramente classificate ed ha suggerito nuove sigle identificative univoche per ogni categoria di rivestimenti a base di carbonio amorfo (Tabella 6), prima accomunate dalla sola sigla generica DLC [12].

3.2 Caratteristiche meccaniche

I rivestimenti a base di carbonio simil diamante sono caratterizzati da una elevata durezza e da un alto modulo elastico, ma anche da elevate tensioni interne. Queste proprietà sono direttamente correlate alla frazione di atomi di carbonio sp^3 presenti all'interno del rivestimento. La durezza dei rivestimenti varia all'interno del campo dei 10 – 30 GPa (circa 1000 – 3000 HV), con un modulo di Young da 6 a 10 volte maggiore e tensioni interne comprese tra 0,5 e 7 GPa. I rivestimenti di tipo ta-C possono raggiungere valori di durezza ancora maggiori dell'ordine dei 40 – 80 GPa, con un modulo di Young di circa 900 GPa, ma con tensioni interne di circa 13 GPa. L'elevata tensione interna limita lo spessore dei rivestimenti che in questo caso non possono superare il micron, pena il distacco per *spalling* [13].

All'aumentare della percentuale di idrogeno corrisponde solitamente un calo di densità, di durezza e del modulo elastico. Per ottenere un rivestimento caratterizzato da elevata durezza è importante avere una elevata frazione di atomi di carbonio sp^3 strettamente interconnessi tra loro. La presenza di idrogeno dà luogo ad un rivestimento con carat-

Carbon films													
Designation	1 Plasma polymer films		2 Amorphous carbon films (diamond-like carbon films/DLC)				3 Crystalline carbon films						
	Thin film	Thick film	Thin film		Thin film		Thin film		Thick film (freestanding)		Graphite films		
Thin film/ thick film	hydrogen-free	hydrogenated	hydrogenated		hydrogenated		hydrogenated		hydrogenated		Thin film		
Doping, Additional elements		modified with metal	modified with metal	modified with non- metal	modified with metal	modified with non- metal	modified with metal	modified with non- metal	undoped	doped	undoped	doped	
Crystal size on the growth side	(amorphous)												
Predominant C-C bond type	sp ²	sp ³	sp ²	sp ² or sp ³	sp ³	sp ²	sp ²	sp ²	sp ³	sp ³	sp ³	sp ³	
Film no.	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	
Designation	Hydrogen-free amorphous carbon film	Tetrahedral hydrogen-free amorphous carbon film	Metal-containing hydrogen-free amorphous carbon film	Hydrogenated amorphous carbon film	Tetrahedral hydrogenated amorphous carbon film	Metal-containing hydrogenated amorphous carbon film	Modified hydrogenated amorphous carbon film	Nanocrystalline CVD diamond film	Microcrystalline CVD diamond film	Doped CVD diamond film	CVD diamond	Doped CVD diamond	
Recommended abbreviation	a-C	ta-C	a-C:Me (Me = W, Ti ...)	a-C:H	ta-C:H	a-C:H:Me (Me = W, Ti ...)	a-C:H:X (X = Si, O, N, F, B ...)	-	-	-	-	-	
Other designations commonly encountered but which should no longer be used	DLC, graphite-like carbon	DLC, i-C, diamond, amorphous diamond	Me-DLC, DLC	DLC, a-DLC, hard carbon	DLC	DLC, Me-DLC, MeC-H, metal-carbon	DLC	PDC, PD, NCD	PDC, PD	PDC, PD	PDC, PD	Diamond ceramic, TFD	Diamond ceramic
Deposition methods	PA-CVD	PVD	PVD	PVD, PA-CVD	PVD, PA-CVD	PVD + PA-CVD, PA-CVD	PVD + PA-CVD, PA-CVD	Activated CVD	Activated CVD	Activated CVD	Activated CVD	Activated CVD	CVD, PVD

Tabella 6, classificazione dei rivestimenti a base di carbonio. [12]

teristiche inferiori in termini di durezza e resistenza all'usura, dato che riduce il grado di interconnessione tra gli atomi di carbonio per via della formazione di legami C-H; di conseguenza, le caratteristiche del rivestimento tendono ad essere più di tipo polimerico. La presenza di carbonio ibridato sp^2 invece fa sì che il rivestimento sia maggiormente a carattere grafítico, diminuendone così la durezza [14].

Grazie alle loro ottime caratteristiche meccaniche e tribologiche (vedi capitolo 4) i rivestimenti a base di carbonio, a partire dagli anni '90, sono stati oggetto di studi e brevetti in tutto il mondo. Negli ultimi anni del secolo scorso si è poi verificato un aumento significativo nel numero di pubblicazioni e brevetti (Figura 32), che hanno a loro volta generato un elevato numero di applicazioni. Al giorno d'oggi questi rivestimenti sono utilizzati negli *hard disk*, nei lettori di codici a barre, nei telai degli occhiali, nelle protesi dentali, nelle lame chirurgiche ed in molti altri settori [15].

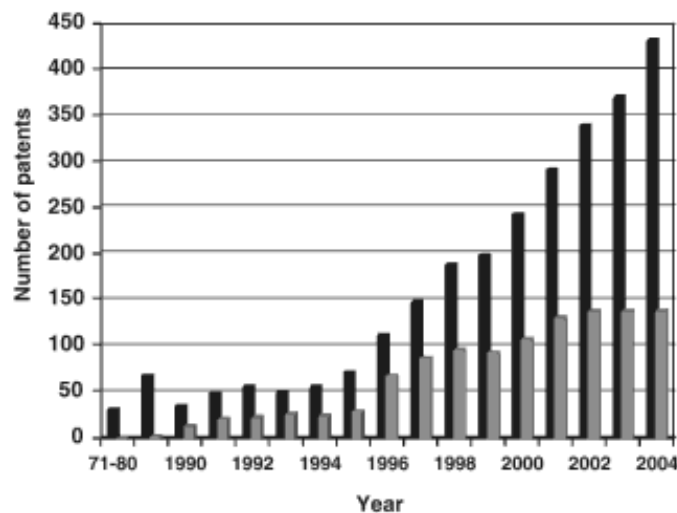


Figura 32, numero di brevetti americani pubblicati per anno sui rivestimenti a base di carbonio (barre nere) e sul loro comportamento tribologico (barre grigie). [15]

3.3 Tecniche di deposizione

Il primo rivestimento a base di carbonio amorfo simil diamante venne preparato nel 1970 da Aisenberg e Chabot utilizzando la tecnica *ion beam* (a fascio ionico). Ad oggi esistono svariati metodi per ottenere un rivestimento a base di carbonio, alcuni più indicati per gli studi di laboratorio, altri più utilizzati nell'industria. La caratteristica

comune ai vari metodi è che il rivestimento è fatto condensare da un raggio a media energia (circa 100 eV) contenente carbonio o idrocarburi in forma ionica. L'impatto di questi ioni contro il rivestimento determina la formazione dei legami sp^3 portando ad accrescimento. Generalmente la sorgente di atomi di carbonio è costituita da grafite o da idrocarburi gassosi.

Tra le varie tecniche esistenti per depositare i rivestimenti di carbonio esistono:

- *Chemical Vapour Deposition* (CVD, deposizione chimica da fase vapore),
- *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD, deposizione chimica da fase vapore potenziata da plasma),
- *Physical Vapour Deposition* (PVD, deposizione fisica da fase vapore).

La tecnica CVD necessita di altissime temperature per l'attivazione del gas, maggiori di 2500°C nel caso si voglia depositare diamante, e porta a scarsa ionizzazione. La tecnica PECVD sfrutta lo stesso principio della prima ma necessita di temperature molto minori grazie all'utilizzo del plasma per l'attivazione del gas. Anche la tecnica PVD necessita di temperature inferiori, spesso minori di 300°C, ed è usata per substrati termosensibili [16].

3.3.1 PECVD

La tecnica più utilizzata per depositare i rivestimenti di carbonio amorfo è la *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD, nota anche come PACVD, *Plasma Assisted CVD*). Tramite l'utilizzo di radiofrequenze si riesce a generare e mantenere un plasma, di intensità specifica, attorno al catodo costituito dal campione, mentre l'anodo, sovente, è la camera di deposizione. All'interno della camera è inviato un gas contenente idrocarburi che vengono eccitati dal plasma. L'alta mobilità degli elettroni, all'interno del plasma, genera un eccesso di cationi nell'intorno del campione che è caricato negativamente e li attira su se stesso.

L'idrocarburo utilizzato come precursore del rivestimento viene scelto in base al tasso di crescita desiderato: idrocarburi a più alto peso molecolare e rapporto C/H portano ad un maggiore tasso di crescita con un minore potenziale di ionizzazione (Figura 33).

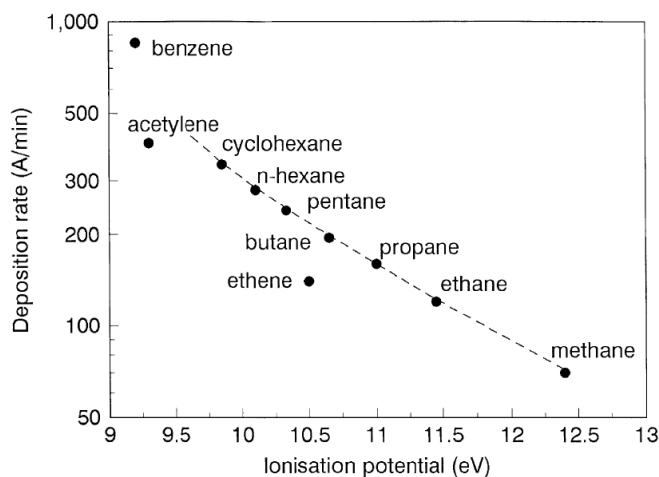


Figura 33, relazione tra il tasso di crescita ed il potenziale di ionizzazione per vari idrocarburi. [16]

Scartando il benzene per via della sua cancerogenicità, l'acetilene risulta essere il gas migliore per questo tipo di applicazioni, esso necessita infatti di bassi potenziali di ionizzazione, permette un alto tasso di crescita ed ha un alto rapporto carbonio/idrogeno, che porta alla formazione di rivestimenti poco idrogenati. L'acetilene però è disponibile in purezze del 99%, che sono troppo basse per questo tipo di applicazioni. Il metano, invece, pur non presentando tutti questi vantaggi è disponibile a purezze elevatissime e di fatto è l'idrocarburo più utilizzato per la produzione di rivestimenti, nonostante il basso rapporto C/H [16].

L'energia di ionizzazione ottimale varia nell'intorno dei 100 eV poiché, in assenza di idrogeno, energie maggiori o minori portano alla formazione di grafite, mentre in presenza di idrogeno energie minori danno un rivestimento polimerico, ed energie maggiori portano a grafite (Figura 34).

L'utilizzo del valore corretto di energia permette quindi di forzare gli atomi all'interno del reticolo in configurazione sp^3 : se l'energia è troppo bassa non si riesce a far penetrare il carbonio nel reticolo, mentre se è troppo alta il reticolo si riarrangia nella forma più stabile [15]. Questa forma di "forzatura" degli atomi all'interno del reticolo prende il nome di subplantazione, cioè impiantazione sub-superficiale. La subplantazione avviene quando un atomo di carbonio, con energia sufficiente, viene impiantato al di sotto della superficie del rivestimento, portando a crescita per densificazione sub-superficiale. Se la crescita, anziché al di sotto, avvenisse sulla super-

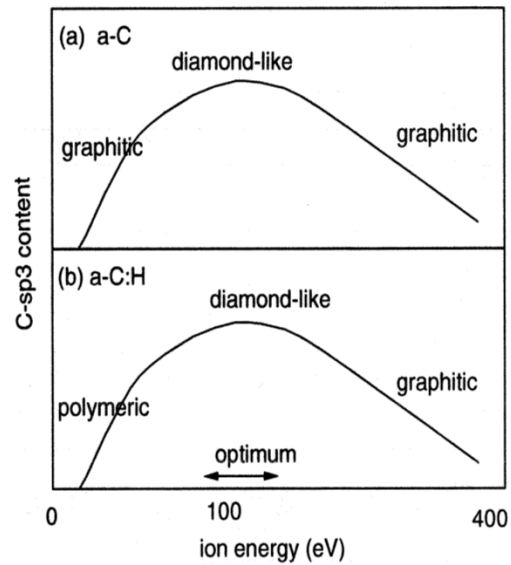


Figura 34, variazione della quantità di atomi di carbonio sp^3 in funzione dell'energia di ionizzazione per rivestimenti a-C ed a-C:H. [15]

ficie libera gli atomi si disporrebbero nella configurazione a minore energia, sp^2 , poiché non vi sarebbero ostacoli a questa geometria. La subplantazione di un atomo di carbonio può avvenire principalmente con due meccanismi differenti: l'atomo di carbonio, eccitato dal plasma, può entrare direttamente al di sotto del reticolo superficiale, oppure può colpire un atomo superficiale e spingerlo all'interno del reticolo stesso. In ogni caso, dopo che un atomo è entrato all'interno del reticolo, si avrà un rilassamento dello stesso per via dell'ingombro del nuovo atomo presente (Figura 35).

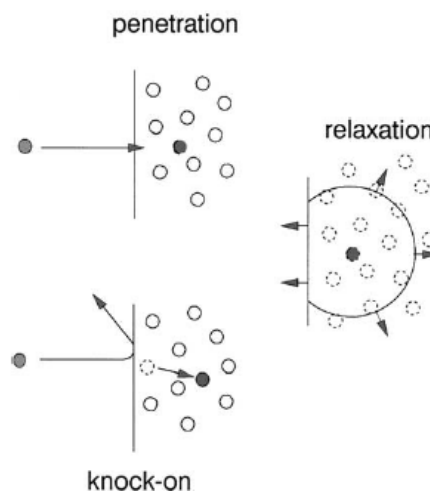


Figura 35, meccanismi di crescita dei rivestimenti di carbonio amorfo per subplantazione ionica. [16]

I precursori utilizzati, specialmente il metano, contengono però una quantità molto maggiore di idrogeno rispetto a quella desiderata nel rivestimento. Quando gli atomi di carbonio vanno a costituire il reticolo, spesso, portano con se anche atomi di idrogeno che vi restano intrappolati. Una parte di questo idrogeno viene estratta dal rivestimento in crescita con vari meccanismi. In superficie, dove quasi tutti i legami esterni degli atomi di carbonio sono saturati da idrogeno, possiamo avere estrazione in due modi:

- se un atomo di idrogeno eccitato dal plasma, con sufficiente energia, colpisce un atomo di idrogeno superficiale si viene a formare una molecola di idrogeno, lasciando il carbonio con un legame insaturo (*Dangling Bond*, DB);
- se un atomo di carbonio, eccitato dal plasma, colpisce un atomo di idrogeno superficiale può prenderne il posto, liberando così l'atomo di idrogeno.

In entrambi i casi, in superficie, si formano dai legami insaturi ai quali si possono legare gli ioni dell'idrocarburo portando ad un'ulteriore crescita del rivestimento. Gli atomi di idrogeno, infine, se possiedono energia sufficiente, possono penetrare all'interno del reticolo dove, se incontrano un altro atomo di idrogeno, si legheranno ad esso per formare una molecola di idrogeno che verrà espulsa, mentre se incontrano un atomo di carbonio insaturo vi rimarranno legati (Figura 36).

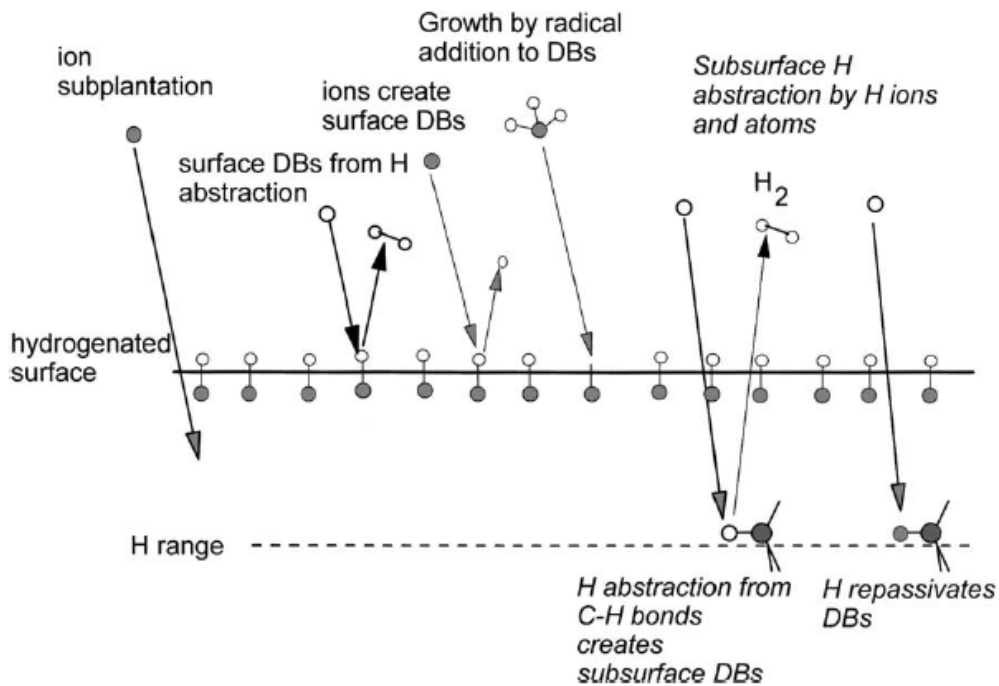


Figura 36, meccanismi di estrazione di idrogeno durante la crescita di un rivestimento di carbonio amorfo. [16]

In accordo con la teoria della subplantazione ionica, la massima percentuale di atomi di carbonio sp^3 non viene riscontrata sulla superficie ma qualche nanometro al di sotto di essa (Figura 37) [16].

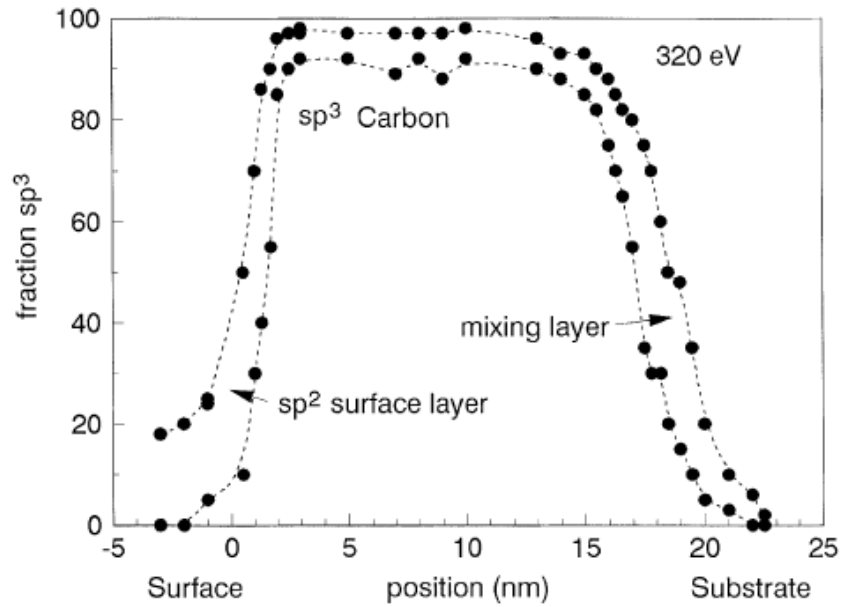


Figura 37, frazione di atomi di carbonio sp^3 in funzione della distanza dalla superficie del rivestimento. [16]

Capitolo 4: COMPORTAMENTO TRIBOLOGICO DEI RIVESTIMENTI A BASE CARBONIO

La tribologia è la scienza che studia, in termini di attrito ed usura, le interazioni tra due superfici poste a contatto in moto relativo e sottoposte ad un certo carico. I componenti meccanici, gli utensili e, in generale, la maggioranza dei sistemi ingegneristici è caratterizzata dalla presenza di corpi a contatto e in moto relativo. Questi possono incorrere in gravi disfunzionamenti a causa di danneggiamenti superficiali dovuti all'usura, ed in cali di rendimento per via della dissipazione energetica dovuta all'attrito. I costi economici che ne conseguono sono elevatissimi e vengono valutati, in Italia, pari al 4% del PIL. Ciò che più sorprende è che almeno il 25% di tali costi potrebbe essere evitato poiché frutto di errate soluzioni progettuali, tra cui l'utilizzo di trattamenti superficiali inadeguati. Appare quindi evidente il motivo per cui, negli ultimi decenni, siano nate moltissime tipologie di rivestimenti che cercano di limitare queste problematiche nei contesti più svariati [17].

4.1 Attrito

Per innescare il moto relativo tra due corpi tenuti in contatto da una forza normale F_N è necessario applicare una forza tangenziale F'_T , detta forza di attrito; il rapporto $F'_T/F_N = \mu_s$ è detto coefficiente di attrito statico. In genere il coefficiente μ_s è indipendente dall'area nominale di contatto, mentre può dipendere da F_N , dalla durata del contatto in quiete prima di innescare il moto e dai materiali a contatto. Per mantenere il moto tra i due corpi con una velocità relativa v , è necessario mantenere applicata una forza tangenziale F_T , e il rapporto $F_T/F_N = \mu$ è detto coefficiente di attrito cinematico. Anche μ è generalmente indipendente dalla superficie di contatto, ma può dipendere da F_N , dalla velocità di strisciamento relativo e dai materiali a contatto. Generalmente il coefficiente di attrito statico è superiore a quello cinematico (Figura 38) [17].

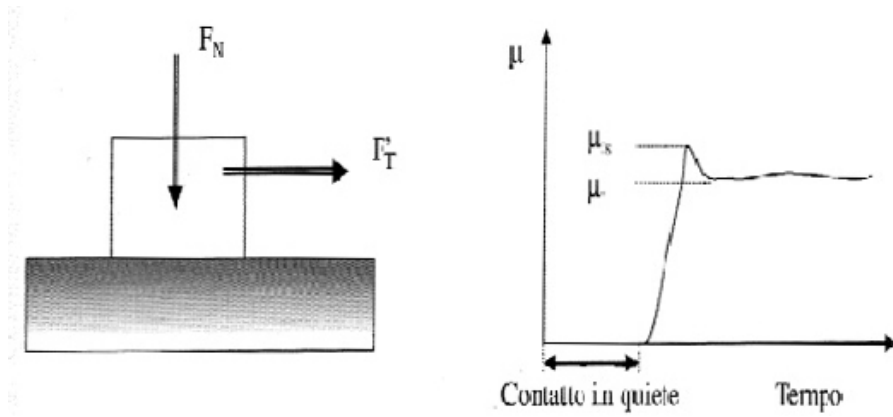


Figura 38, forze agenti tra due corpi posti a contatto in moto relativo (a) e variazione generica dei coefficienti di attrito in funzione del tempo (b). [17]

La forza d'attrito F_T deriva, sostanzialmente, da due fattori:

- una forza adesiva, dovuta alle “microsaldature” che si formano tra le asperità superficiali dei corpi a contatto in seguito alle elevate pressioni presenti (l'area reale di contatto è molto inferiore a quella nominale),
- una forza abrasiva, dovuta alla solcatura esercitata dalle asperità del corpo più duro su quello più tenero.

Tale forza si può quindi considerare come somma dei due contributi: uno (F_{ad}) dovuto all'adesione, e l'altro (F_{abr}) dovuto all'abrasione.

La componente adesiva dipende dall'area reale di contatto A_r e dalla forza di taglio τ_m necessaria a separare le asperità a contatto secondo la relazione: $F_T = \tau_m \cdot A_r$. Per spiegare il significato di area reale si pensi che il contatto tra due superfici non avviene in corrispondenza dell'area geometrica o nominale ma, poiché ogni superficie ha una sua intrinseca rugosità, esso avviene in corrispondenza dell'area reale con cui i due corpi si toccano. In prima approssimazione, A_r si può considerare direttamente proporzionale al carico normale applicato e inversamente proporzionale alla durezza, H , del materiale più tenero: $A_r \approx F_N / H$. Il contributo della forza adesiva F_{ad} sarà pertanto dato da: $\mu_{ad} = F_{ad} / F_N \approx \tau_m / H$.

La componente abrasiva della forza d'attrito è invece esprimibile tramite il prodotto della sezione del solco creato e dello sforzo medio necessario per avere deformazione plastica: tale componente assume una certa importanza solo quando i due materiali a contatto sono diversi e uno dei due è molto meno deformabile dell'altro, oppure quando, all'interfaccia tra le due superfici a contatto, sono presenti delle particelle caratterizzate

da una durezza molto elevata. Il coefficiente d'attrito dipende, infine, dalle condizioni di strisciamento, che possono mutare anche durante lo strisciamento stesso, causandone delle transizioni. Solitamente tali transizioni avvengono negli istanti iniziali del contatto, prima di raggiungere le condizioni di equilibrio (stato stazionario): queste fasi iniziali sono indicate con il termine di rodaggio. Il valore del coefficiente di attrito iniziale è spesso molto simile al coefficiente di attrito statico (μ_s), mentre il coefficiente di attrito allo stato stazionario rappresenta il coefficiente di attrito cinematico (μ). Sovente $\mu_s > 20\div 30\% \mu$ [17].

4.2 Usura

Il fenomeno dell'usura si verifica quando la superficie di un corpo (campione) viene danneggiata da un secondo corpo (antagonista) posto a contatto con essa. Questo fenomeno comporta generalmente la formazione di frammenti di usura che, dopo un certo periodo, abbandonano il sistema tribologico. Lo studio dell'usura ha portato all'individuazione di quattro meccanismi che determinano ogni processo (Figura 39):

- usura adesiva,
- usura abrasiva,
- usura per fatica superficiale,
- usura tribossidativa.

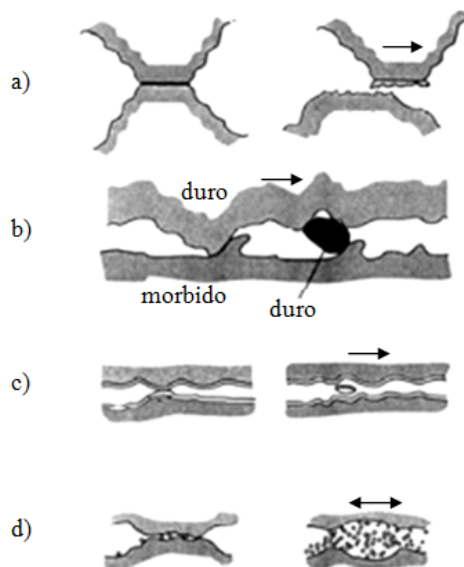


Figura 39, meccanismi di usura: a) adesiva, b) abrasiva, c) per fatica superficiale, d) tribossidativa.

Con il termine **usura adesiva** si indica il meccanismo di usura tra due corpi posti in strisciamento dove, la formazione dei frammenti, è dovuta in maniera predominante a fenomeni di deformazione plastica e di adesione tra le asperità a contatto. Storicamente questo meccanismo è stato descritto dalla teoria di Archard (1953) che ipotizzò la deformazione plastica delle asperità dei due materiali posti in contatto, con susseguente formazione di giunzioni per adesione. Tali giunzioni possono, talvolta, risultare più resistenti del materiale stesso portando al trasferimento di un frammento da un corpo all'altro. Questo potrà poi distaccarsi anche dal secondo corpo divenendo così un frammento di usura.

L'**usura abrasiva** può essere distinta in due categorie:

- a due corpi, quando l'azione abrasiva è dovuta alle asperità di uno dei due corpi a contatto o a particelle dure indentate sulla superficie di uno dei due corpi a contatto,
- a tre corpi, quando sono presenti particelle dure libere di rotolare all'interfaccia tra i due corpi.

Entrambe queste tipologie possono poi verificarsi sia per materiali duttili che per materiali fragili con comportamenti differenti. Nel caso di materiali duttili si ha usura abrasiva quando il corpo più duro ha una durezza superiore almeno del 20 – 30% rispetto a quello più tenero. Le asperità del corpo più duro (sia esso l'antagonista nell'usura a due corpi o una particella nell'usura a tre corpi) vanno ad intaccare la superficie di quello più tenero con due casi limite (Figura 40):

- l'aratura ideale, se tutto il materiale del campione fluisce plasticamente ai lati del solco comportando usura nulla,
- il micro taglio, quando tutto il materiale viene asportato con usura massima del campione.

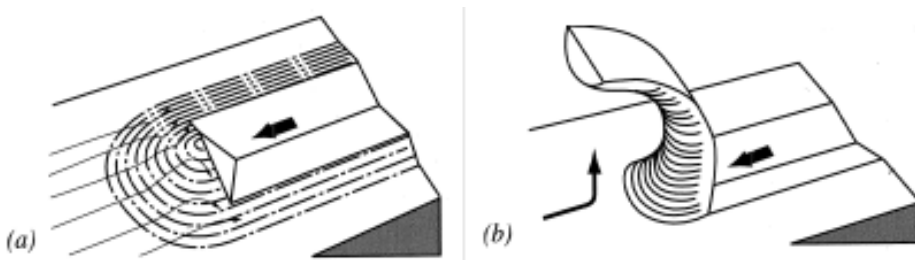


Figura 40, azione abrasiva per aratura (a) e micro taglio(b). [17]

Per materiali a comportamento fragile si parla invece di usura abrasiva per frammentazione superficiale. Le asperità dell'antagonista esercitano un'indentazione puntuale sul campione, generando cricche radiali e perpendicolari alla superficie, che provocano il distacco di frammenti di usura. Tali frammenti rimangono sovente intrappolati tra i due corpi, determinando un meccanismo di usura del tipo a tre corpi.

Quando tra due corpi è presente uno strato lubrificante, cioè in grado di diminuire attrito ed usura tra i due materiali, generalmente i fenomeni precedenti sono molto attenuati. Se però si verificano sollecitazioni cicliche, come nel caso di sfregamento o rotolamento, si può avere **usura per fatica superficiale**. Una sollecitazione superficiale periodica può, infatti, indurre un accumulo di danneggiamenti del materiale nelle zone sub-superficiali provocando così la nucleazione e propagazione di cricche per fatica che portano al distacco di frammenti di usura.

L'**usura tribossidativa** rappresenta un caso particolare che si verifica quando due superfici vengono poste a contatto in un ambiente aggressivo e presenta meccanismi distinti a seconda che si abbia alta o bassa velocità di sfregamento. Per alte velocità di sfregamento, maggiori di 1m/s negli acciai, il calore che si genera sulle asperità poste in contatto è tale da comportarne l'ossidazione diretta. Lo strato di ossido, raggiunto un certo spessore (10 µm per gli acciai), si distaccherà ed andrà a formare un frammento di usura, lasciando così scoperta la superficie del metallo che formerà altro ossido. Nel caso di basse velocità di sfregamento, invece, la temperatura non è sufficiente a comportare l'ossidazione diretta; in questo caso si staccheranno particelle metalliche dalle asperità (ad esempio per usura adesiva) ed andranno a costituire i frammenti di usura. Questi, a causa dell'elevata area superficiale, tenderanno ad ossidarsi molto velocemente ed a sinterizzarsi per via della pressione esercitata dai due materiali dando vita ad un meccanismo di usura a tre corpi [17].

4.3 Prove tribologiche

Il coefficiente di attrito, il tasso di usura per strisciamento o la resistenza all'usura abrasiva non sono proprietà specifiche di un materiale, ma dipendono dal sistema

tribologico, cioè dal tipo di accoppiamento, dalle caratteristiche superficiali dei materiali a contatto, dall'ambiente esterno e da diversi altri fattori. Per determinare quindi il comportamento tribologico di un determinato accoppiamento, in una configurazione prestabilita, è necessario effettuare prove sul campo. Tali prove però, oltre ad essere molto onerose, porterebbero a risultati talmente specifici da poter essere utilizzati solo in quel determinato caso. Per diminuire i costi, ed ottenere risultati confrontabili in tutto il mondo la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) ha codificato delle prove standardizzate che sono oggi largamente riconosciute dalla comunità scientifica [17].

Tra le varie tipologie esistenti, in questo lavoro di tesi si è scelta la prova denominata *block on ring* (blocco contro anello) per lo studio dei campioni. Tale prova, descritta dalla normativa ASTM G77-05 (2010) [18], consiste nell'applicare al campione un carico noto e nel porlo a contatto con un cilindro o anello posto in rotazione ad una velocità prefissata. Il campione avrà forma di parallelepipedo ed appoggerà sul cilindro mediante una faccia piana (Figura 41). La prova verrà condotta per un tempo tale da far percorrere al campione uno strisciamento, misurato in metri, sufficiente a produrre un solco su di esso. Si calcherà poi il volume di usura come riportato dalla norma stessa (Figura 42) [18].

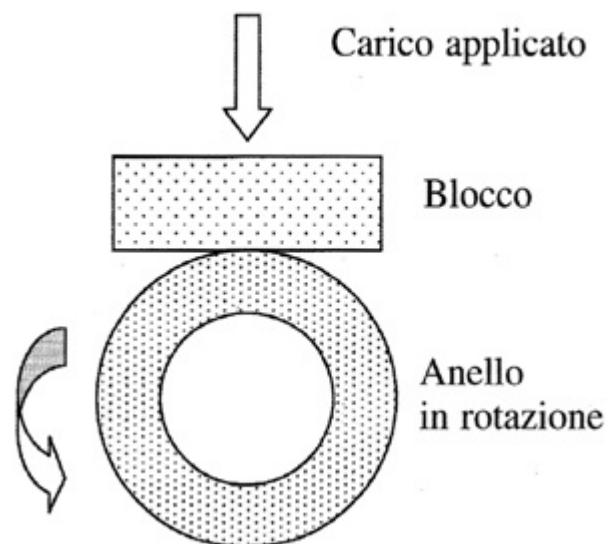
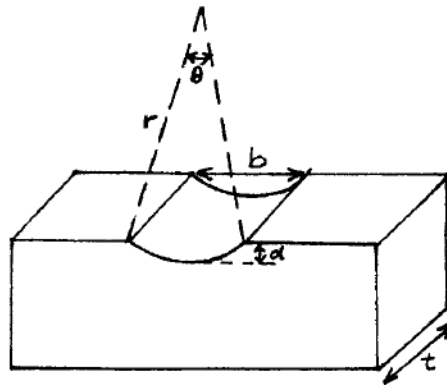


Figura 41, schematizzazione della prova blocco contro anello. [17]

ASME G 77 - 05^{ε1}


t	= block width, mm	Scar Width	$= b = D \sin \frac{\theta}{2}$
r	= radius of ring, mm	Scar volume	$= \frac{D^2 t}{8} (\theta - \sin \theta)$
D	= $2r$ = diameter of ring, mm	where θ	$= 2 \sin^{-1} \frac{b}{D}$
b	= average scar width, mm		
θ	= sector angle in radians		
d	= scar depth, mm	\therefore Scar Volume	$= \frac{D^2 t}{8} \left[2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right]$

Figura 42, calcolo del volume di usura per la prova blocco contro anello. [18]

4.4 Tribologia dei rivestimenti a base di carbonio

Negli anni '50 del secolo scorso Bowden e Tabor proposero per primi l'utilizzo di rivestimenti "morbidi" (con durezza inferiore ai 10 GPa cioè circa 1000 HV) per diminuire l'attrito nei casi di sfregamento tra materiali in assenza di lubrificazione. Da studi che compiono su vari metalli, osservarono che l'attrito era controllato principalmente dalla sua componente adesiva, la quale dipende direttamente dalla forza che occorre per rompere le micro giunzioni che si formano tra i due materiali e può essere espressa come: $F_T = \tau_m \cdot A_r$, dove A_r è l'area reale di contatto e τ_m lo sforzo di taglio. Se due materiali duri vengono posti a contatto lo sforzo di taglio sarà molto alto mentre l'area di contatto sarà bassa; nel caso di materiali morbidi, invece, avremo un basso sforzo di taglio associato però ad un elevata area di contatto. Da qui nacque l'idea di rivestire una superficie dura come quella del metallo con un rivestimento più morbido, in modo da ottenere un basso sforzo di taglio ed una bassa area di contatto dettata dalla morfologia del substrato rivestito. Anche se il contributo adesivo non è l'unico che costituisce l'attrito, i rivestimenti cosiddetti morbidi permettono di

abbassare notevolmente la forza necessaria allo scorrimento dei materiali posti a contatto sotto pressione. Proprio la loro natura morbida, quindi deformabile, fa sì che il tasso di usura di questi rivestimenti sia molto elevato, portando così ad una parziale o totale eliminazione degli stessi in breve tempo. Per contro i rivestimenti duri hanno una durata molto maggiore ma il loro comportamento tribologico, che assomiglia a quello dei metalli base, porta invariabilmente ad alti coefficienti di attrito.

Una notevole svolta fu data dallo studio dei rivestimenti a base carbonio, questi infatti permettono di associare a coefficienti di attrito molto bassi (0.01 – 0.2) una resistenza all'usura molto elevata grazie alla loro notevole durezza (Figura 28, pagina 51) [11].

4.4.1 Usura ed attrito dei rivestimenti a base di carbonio

Come detto, l'usura dei rivestimenti a base carbonio, con una frazione non trascurabile di atomi di carbonio ibridati sp^3 ed interconnessi, è generalmente bassa a causa della loro elevata durezza. I meccanismi di usura principalmente coinvolti sono l'usura abrasiva e l'usura adesiva.

I fenomeni abrasivi sono scarsamente osservabili sui rivestimenti a base carbonio, poiché la maggior parte dei materiali con cui possono essere posti a contatto presenta durezze inferiori alla loro e la si osserva quasi solo testandoli contro alcune tipologie di materiali ceramici dall'elevata rugosità. Generalmente quindi, nei contatti contro metalli, l'usura abrasiva può essere solo dovuta al rivestimento a base di carbonio che abrade il metallo antagonista e non viceversa. Anche questo caso è però limitato, poiché questa categoria di rivestimenti presenta generalmente una bassissima rugosità superficiale. L'usura abrasiva si verifica, quindi, solo se il rivestimento al carbonio è applicato su substrati dall'elevata rugosità. In diversi casi viene però osservata la formazione di un interstrato tra il rivestimento simil diamante ed il materiale antagonista. Tale interstrato presenta caratteristiche lubrificanti e contribuisce a diminuire il coefficiente di attrito tra i due materiali, come si vedrà al punto 4.4.2.

Anche il fenomeno di usura adesiva non è generalmente significativo per i rivestimenti a base di carbonio. Per comprenderlo occorre però conoscere le interazioni chimico-fisiche tra i due materiali posti in contatto tribologico. Perché avvenga un fenomeno di adesione occorre infatti che si instaurino dei legami chimici tra il rivestimento a base di

carbonio e l'antagonista. La situazione in cui la formazione di legami è massimizzata si presenta quando i due materiali posti a contatto sono uguali, oppure quando si viene a formare uno strato di trasferimento composto da carbonio simil diamante che va ad interagire con il rivestimento. In entrambi i casi gli orbitali liberi degli atomi di carbonio, presenti sulla superficie del rivestimento, possono generare forti interazioni con gli orbitali liberi dell'antagonista o dello strato di trasferimento. La formazione di questi legami dipende dalla quantità di orbitali liberi presenti, questa a sua volta dipenderà dall'idrogenazione dello strato di rivestimento e dall'atmosfera presente, come si vedrà nel paragrafo 4.4.3.

La combinazione di elevate proprietà meccaniche e deboli interazioni superficiali è la causa, non solo dell'elevata resistenza ad usura, ma anche del basso coefficiente di attrito dei rivestimenti a base di carbonio simil diamante. Questo perché sia la componente adesiva che la componente abrasiva dell'attrito, che si fondano sugli stessi principi del comportamento ad usura, sono qui minimizzate [11].

4.4.2 Grafitizzazione

La principale causa del basso coefficiente di attrito dei rivestimenti a base di carbonio è stata imputata, in massima parte, alla formazione di uno strato di trasferimento tra i due materiali posti a contatto, formato da grafite, che funge da lubrificante solido. La grafite possiede questa particolare proprietà perché la sua struttura è di tipo lamellare; questo permette ai vari strati di atomi di carbonio di scorrere gli uni sugli altri senza opporre resistenza. Lo strato di trasferimento è stato caratterizzato in modo completo per la prima volta nel 1993 da Wei et al. che, tramite analisi Raman, hanno identificato lo strato formatosi sulla superficie usurata del rivestimento come grafite. Da allora sono stati compiuti vari studi su questo strato di grafite: ad oggi, si crede che la sua formazione sia dovuta al calore sviluppato dallo sfregamento tra i due corpi, che induce il carbonio tetraedrico a perdere idrogeno e a convertirsi nella forma termo dinamicamente più stabile [19].

L'esperimento più significativo che dimostra la formazione dello strato di grafite è stato effettuato utilizzando un tribometro che permetteva l'analisi micro - Raman *in situ* durante la prova. Il tribometro utilizzato era costituito da una sfera di zaffiro che

strisciava contro un disco con rivestimento a base di carbonio simil diamante posto in rotazione, sotto un carico noto (Figura 43).

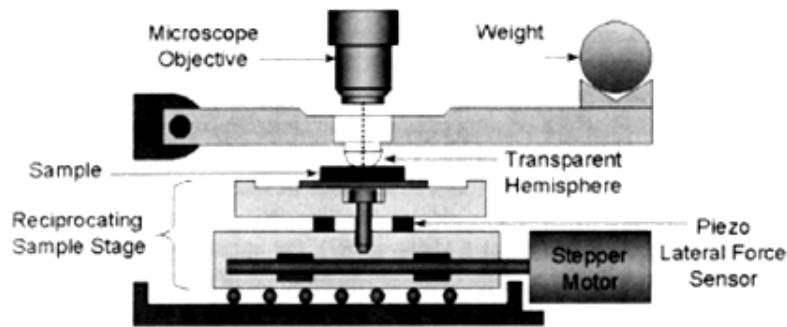


Figura 43, tribometro con sfera di zaffiro per analisi micro - Raman *in situ*. [20]

Dato che lo zaffiro è trasparente alla radiazione laser utilizzata per l'analisi Raman, questa poteva essere svolta per l'intera durata della prova tribologica. Gli spettri così ottenuti dalla superficie del rivestimento, mostrano ad inizio prova il solo picco G, tipico dei rivestimenti ad alta tetraedricità (circa 1550 cm^{-1}), con un accenno di spalla del picco D, rappresentativo del grado di disordine strutturale (circa 1350 cm^{-1}). All'aumentare del numero di cicli la spalla evolve fino a formare distintamente il picco D, a seguito dell'aumento di disordine conseguente alla formazione di grafite. In contemporanea il coefficiente di attrito cala, per mantenersi poi stabile quando lo strato di grafite è formato (Figura 44) [20].

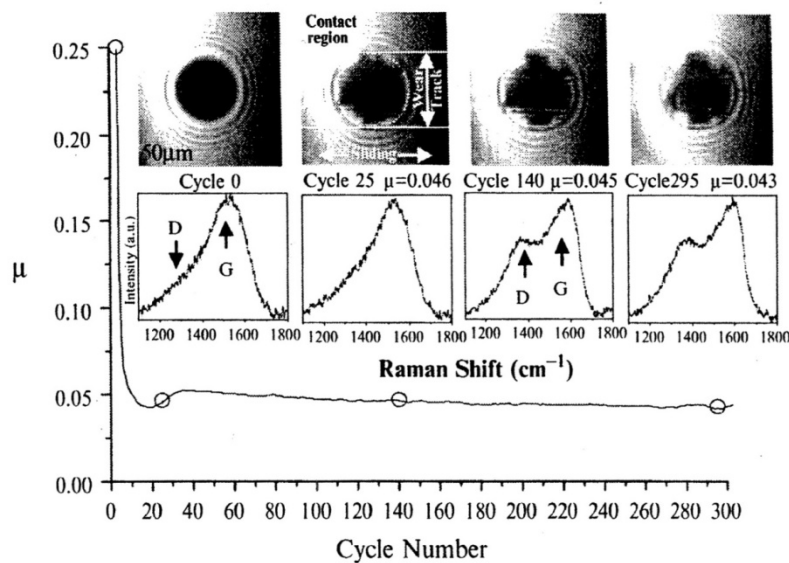


Figura 44, andamento del coefficiente di attrito in funzione del numero di cicli per un rivestimento a base di carbonio diamantato e corrispondenti spettri micro - Raman *in situ*. [20]

4.4.3 Effetto dell'ambiente

L'ambiente in cui vengono svolte le prove tribologiche ha un notevole effetto sulle stesse per quanto riguarda i rivestimenti a base di carbonio amorfo. A causa dei differenti comportamenti che mostrano divideremo qui i rivestimenti in due categorie:

- rivestimenti idrogenati, presentano una frazione di idrogeno compresa tra il 20 ed il 40% atomico,
- rivestimenti non idrogenati, presentano solamente alcune tracce di idrogeno.

Il fattore ambientale di maggior importanza è la presenza di umidità. In ambiente secco i rivestimenti idrogenati presentano valori di coefficiente di attrito molto bassi e raggiungono valori estremi compresi tra 0.001 e 0.02 per rivestimenti ad elevatissimo contenuto di idrogeno. In ambiente umido, invece, il coefficiente di attrito di questa tipologia di rivestimenti aumenta fino ad assestarsi nell'intorno compreso tra 0.1 e 0.2. Nello stesso intorno troviamo anche i valori di coefficiente di attrito, per ambienti umidi, dei rivestimenti non idrogenati, mentre in ambiente secco tale valore aumenta fino a massimi compresi tra 0.4 e 0.7 (Figura 45) [19].

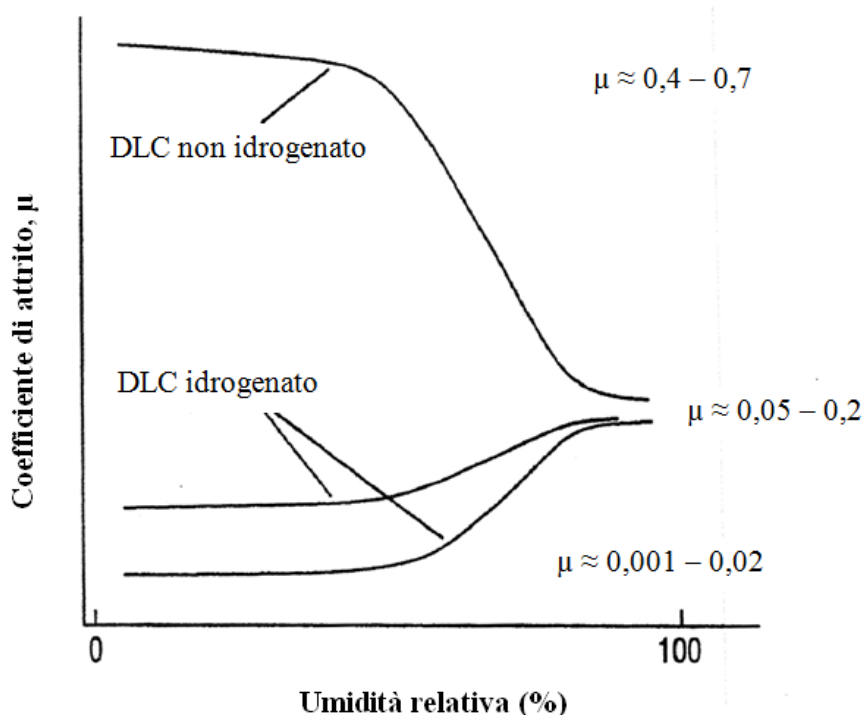


Figura 45, variazione del coefficiente di attrito in funzione dell'umidità per rivestimenti a base di carbonio idrogenati e non. [19]

L'alto coefficiente di attrito mostrato dai rivestimenti non idrogenati in ambiente secco è imputabile all'elevato numero di atomi di carbonio sp^3 con orbitali liberi presenti sulla superficie del rivestimento. Questi orbitali sono disponibili alla formazione di legami con altri atomi di carbonio presenti sull'antagonista o nello strato di trasferimento quasi sempre presente. Invece, il bassissimo coefficiente di attrito dei rivestimenti idrogenati in ambiente privo di umidità, è stato attribuito agli atomi di idrogeno terminali presenti sulla superficie del rivestimento stesso. Questi esercitano solo deboli interazione di tipo van der Waals nel contatto tra superfici ed evitano che siano presenti atomi di carbonio non saturati sulla superficie che potrebbero dare interazioni più forti. Se posti in ambiente contenente umidità si troveranno, su entrambe le tipologie di rivestimenti, molecole di acqua, ossigeno e idrogeno che passivano i legami liberi sulla superficie. In presenza di umidità, quindi, i valori del coefficiente di attrito dei rivestimenti a base di carbonio simil diamante si attestano tra 0.1 e 0.2 indipendentemente dal contenuto di idrogeno [19].

Capitolo 5: PARTE SPERIMENTALE

Lo studio compiuto nel presente lavoro di tesi è stato indirizzato alla valutazione delle proprietà tribologiche del sistema costituito da acciaio AISI 316L, cementato a bassa temperatura (LTC, *Low Temperature Carburized*) e rivestito con carbonio amorfo idrogenato (di seguito 316L LTC a-C:H), confrontandolo con le varianti con e senza LTC o a-C:H. Per meglio comprendere tali comportamenti sono state svolte anche analisi preliminari per la caratterizzazione dei campioni da sottoporre poi a prove tribologiche.

5.1 Caratterizzazione dei campioni

5.1.1 Acciaio AISI 316L

I campioni utilizzati per le prove sono di acciaio AISI 316L fornito sotto forma di barrette di dimensioni $5 \times 5 \times 70$ mm, la cui composizione è fissata dalla normativa UNI EN ISO 10028-7 (2008) [21] (Tabella 7).

Denominazioni	Composizione espressa come % in massa				
	C	Si	Mn	P	S
AISI 316L	$\leq 0,03$	$\leq 1,00$	max. 2,00	max. 0,045	max. 0,015
X2CrNiMo17-12-2					
ISO 1.4404	N	Cr	Mo	Ni	
	$\leq 0,10$	16,5 ÷ 18,5	2,00 ÷ 2,50	10,0 ÷ 13,0	

Tabella 7, Composizione dell'acciaio AISI 316L. [21]

Tutte le barrette si presentano con due facce sul lato lungo, opposte tra loro, lucidate da un operatore tramite apparecchiatura meccanica. Le altre due facce si presentano come grezze e non sono state utilizzate per le prove. Alcuni dei campioni sono stati cementati a bassa temperatura (a cura della Ditta Bodycote Trattamenti Termici SpA, Rodengo Saiano, BS) e/o sono stati rivestiti con carbonio amorfo idrogenato (a cura della Ditta STS *Service and Tools* di Casalecchio di Reno, BO) mediante processi industriali; ogni campione è identificato da una lettera o da un numero, punzonato su di una delle facce grezze, che lo identifica univocamente.

Dato che le proprietà tribologiche sono direttamente correlate al grado di finitura superficiale e, nel caso di uno strato ad elevata durezza come il rivestimento (*topcoat*) di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H), una rugosità troppo elevata innalzerebbe eccessivamente la componente abrasiva della forza di attrito [17], occorre minimizzare la rugosità del substrato prima della deposizione [22]. A tal proposito le barrette sono state distinte in due serie (Tabella 8):

- la prima prevede una lucidatura intermedia tra la cementazione a bassa temperatura ed il rivestimento di carbonio amorfo idrogenato, ed è stata in parte trattata in un lavoro di tesi precedente [23];
- nella seconda serie, invece, questo passaggio è stato anticipato prima del trattamento LTC.

Questa correzione della procedura si è resa necessaria poiché la lucidatura intermedia aveva, in alcuni casi, rimosso completamente lo strato cementato (vedi paragrafo 6.2).

Serie	Campioni	Trattamenti eseguiti		
		Lucidatura	Cementazione a bassa temperatura	Rivestimento di carbonio amorfo idrogenato
1 ^a	1 - 2 - 3	intermedia	-	Si
	4 - 5	intermedia	-	-
	6 - 7 - 8	intermedia	Si	Si
	9 - 10	intermedia	Si	-
2 ^a	F - G - L - N	preliminare	Si	Si
	C - H - O - Q	preliminare	-	Si

Tabella 8, trattamenti eseguiti sui campioni.

La cementazione a bassa temperatura è avvenuta a temperature inferiori ai 470°C per un tempo totale di trattamento superiore alle 30 ore.

La deposizione di carbonio amorfo idrogenato è stata effettuata mediante PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) per un tempo totale di quattro ore. Essa prevede una fase iniziale di *etching* (pulitura), seguita dalla deposizione di un interstrato di CrN, infine si deposita il carbonio amorfo arricchito in silicio vicino all'interfaccia con il CrN, in modo da promuovere l'adesione e limitare lo sviluppo di stati tensionali residui controproducenti. Durante l'intero processo il *bias* (differenza di potenziale) è variato tra i 400 ed i 700 V e la pressione in camera di deposizione era 10^{-2} mbar. Come gas precursore è stato utilizzato acetilene. Ulteriori dettagli sulla cementazione a bassa temperatura e sulla deposizione del rivestimento di carbonio amorfo idrogenato non possono essere diffusi.

5.1.2 Morfologia e topografia delle superfici rivestite

Dato il ruolo chiave che la finitura superficiale dei campioni svolge nelle prove tribologiche si è controllato che essa risultasse omogenea utilizzando un profilometro ed andando a controllare la superficie di tutti i campioni. Per ogni campione si sono determinati i valori di rugosità Ra, Rq, Rz-I ed Rt (vedi appendice A.1) sia longitudinalmente che trasversalmente alla barretta su entrambi i lati lucidati. Si sono inoltre ottenute ulteriori informazioni sulla morfologia superficiale dei campioni tramite l'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy* vedi appendice A.2) ed al microscopio a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscopy* vedi appendice A.3), registrando immagini $10 \times 10 \mu\text{m}$, $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $2 \times 2 \mu\text{m}$ con punta a contatto, frequenza di 0,5 Hz, forza applicata di $30 \pm 1 \text{ nN}$ e risoluzione massima di 512 punti per 512 profili.

5.1.3 Caratterizzazione dello strato cementato

Lo strato cementato a bassa temperatura è stato studiato grazie ad analisi metallografica ed a profili di microdurezza in sezione trasversale. I campioni 6, 7, 8, 9, H ed N sono

stati tagliati in modo da ottenerne sezioni di dimensioni circa $5 \times 5 \times 5$ mm che sono state inglobate a caldo con resina a base di fibra di vetro (Struers Mounting Resin-3) utilizzando l'inglobatrice Struers LaboPress-3. I campioni inglobati sono stati quindi lucidati utilizzando la lappatrice Struers LaboPol-5 con testa LaboForce-3 impostata a 27N, utilizzando nell'ordine:

- carta abrasiva in SiC da 320 *grit* per 1 minuto a 300 rpm,
- panno con *spray* diamantato Arfex da 10 μm per 5 minuti a 150 rpm,
- panno con *spray* diamantato Arfex da 3 μm per 5 minuti a 150 rpm,
- panno con *spray* diamantato Arfex da 1 μm per 3 minuti a 120 rpm,
- panno con silice MasterPolish-2 da 0,05 μm per 3 minuti a 120 rpm.

Si è quindi proceduto all'attacco con reattivo di Beraha composto da 0,8% in massa di sodio metabisolfito sciolto acqua (70%) ed acido cloridrico concentrato (30%). L'attacco è stato protratto per circa 1 minuto, cioè fino a comparsa di una colorazione bruno rossastra sulla superficie dei campioni, che sono poi stati osservati e fotografati tramite microscopio ottico Zeiss Axio.

I campioni 6, 9 ed N sono stati sottoposti anche a misure di microdurezza in sezione trasversale per caratterizzare lo strato cementato, utilizzando il micro durometro Wolpert Testor Amsler D6700 (vedi appendice A.4). Per ottenere i profili di microdurezza si sono effettuate una serie di impronte con un indentatore micro Vickers, partendo dalla superficie e spostandosi verso l'interno, distanziandole di 5 μm . Per evitare la sovrapposizione delle stesse, si è anche provveduto a spostarsi lateralmente di 30 μm dopo ogni impronta. Il carico utilizzato è stato di 25g, applicato per un tempo di 15s, in modo da ottenere impronte sufficientemente piccole ed avere un'elevata risoluzione spaziale.

5.1.4 Caratterizzazione del rivestimento a-C:H

I campioni 1 e 6 della prima serie ed i campioni H ed N della seconda sono stati tagliati tramite microtroncatrice, dotata di disco diamantato, ed inglobati a caldo per poterne osservare la sezione al SEM. Per l'inglobatura si è utilizzata la resina Technotherm 3000, che risulta conduttiva grazie all'aggiunta di grafite, e si sono lucidati i campioni con la stessa procedura riportata al paragrafo precedente, eliminando il passaggio in

silice a 0,05 μm non necessario in questo caso. I campioni così preparati sono stati osservati tramite microscopio elettronico e sottoposti ad analisi EDS per poter determinare lo spessore e la composizione degli strati di nitruro di cromo e di carbonio amorfo idrogenato.

I campioni 2 ed 8 della prima serie ed i campioni H ed N della seconda sono stati inviati alla ditta STS Service and Tools di Casalecchio di Reno (BO) per effettuare gli *scratch test* (vedi appendice A.5) e sono stati sottoposti ad analisi micro-Raman (vedi appendice A.6). Le analisi micro-Raman sono state compiute sulla superficie del campione: per farle si è focalizzato il laser (lunghezza d'onda: 514,5 nm e potenza: 50 mW) con un obiettivo da 50 ingrandimenti, si è impostata la potenza all'1% e si sono effettuate 10 accumulazioni per prova. In totale si sono eseguite 10 prove su ogni campione registrando lo spettro compreso tra 500 e 2000 cm^{-1} per rilevare i picchi D e G, tipici del carbonio amorfo [24], rispettivamente a circa 1350 e 1550 cm^{-1} .

Sui campioni 1, 6, H ed N sono state, infine, eseguite misure di nanoindentazione (vedi appendice A.4) dall'ISTEC CNR di Faenza per verificare la durezza del rivestimento a-C:H. Per queste si è impostata una serie di 30 impronte al carico massimo di 20 mN spaziate 20 μm l'una dall'altra ed effettuate con punta Berkovich. Per ogni impronta, il carico massimo è stato raggiunto con una velocità di salita relativa del carico $\Delta p/p = 0,05$. Raggiunto il carico massimo, senza alcuna permanenza, lo scarico è stato effettuato in 60 secondi. Il modulo di Young e la durezza sono stati calcolati secondo il metodo di Oliver e Pharr [25] utilizzando 0,30 come valore di coefficiente di Poisson.

5.2 Prove tribologiche

Le prove tribologiche sono state svolte su di un tribometro del tipo “pattino su cilindro” assimilabile alla prova normata dall'ASTM G77-05 (2010) *block on ring* [18] (vedi appendice A.7). Per queste prove i campioni 2, 3, 7 ed 8 della prima serie e C, F, G e Q della seconda sono stati posti in rotazione contro un cilindro per 1000 metri ad una velocità di 0,3 m/s sotto carichi crescenti.

Come antagonisti si sono utilizzati due cilindri, il primo in AISI 316L (denominato L0 e con durezza di 285 $\text{HV}_{0,05}$) e l'altro in AISI 316L LTC (denominato K0 e con durezza di 1100 $\text{HV}_{0,05}$). Tramite profilometro si è misurata la rugosità superficiale dei cilindri

(Tabella 9), essa è risultata leggermente più elevata per il cilindro cementato a bassa temperatura (K0) rispetto a quello non trattato (L0). Le rugosità dei cilindri sono simili a quelle delle barrette non trattate (Tabella 10, paragrafo 6.1); il cilindro LTC (K0) mostra valori di rugosità comunque inferiori rispetto alle barrette sottoposte allo stesso trattamento.

Cilindro	Ra (µm)		Rz-I (µm)		Rq (µm)		Rt (µm)	
	media	dev.std.	media	dev.std.	media	dev.std.	media	dev.std.
L0 316L Nt	0,048	0,005	0,5	0,1	0,060	0,008	0,7	0,3
K0 316L LTC	0,065	0,006	0,6	0,1	0,083	0,009	1,0	0,4

Tabella 9, rugosità dei cilindri.

Il contatto è avvenuto a temperatura ambiente, $20 \div 23$ °C, ed in aria atmosferica con un'umidità relativa compresa tra 40 e 70 %. Per evitare qualsiasi tipo di lubrificazione i campioni ed i cilindri sono stati sgrassati con acetone prima di ogni prova. Ogni campione è stato sottoposto a prove con carico da 5 N, poi a seguire con carichi crescenti da 10, 20 e 40N fino ad ottenere il cedimento del rivestimento a-C:H. Ogni prova è stata ripetuta per un minimo di due volte.

Tutte le prove così effettuate producono sul campione una “pista di usura” che è stata poi osservata e fotografata tramite SEM, microscopio stereoscopico (vedi appendice A.8) e fotocamera digitale Nikon D80 con obiettivo AFD Micro Nikkor 60 mm f2.8. A fine prova, le dimensioni delle piste sui pattini sono state rilevate tramite profilometro e si è proceduto al calcolo di volume e tasso di usura (volume/percorso) per ognuna. Anche l'usura del cilindro è stata valutata mediante profilometria a fine prova ma non è mai risultata quantificabile. Inoltre, il tribometro utilizzato registra in continuo il valore del coefficiente di attrito: per ogni prova si è potuto quindi ricavare un valore medio del coefficiente di attrito.

Capitolo 6: RISULTATI E DISCUSSIONE

6.1 Morfologia e topografia delle superfici rivestite

Dai risultati delle analisi profilometriche (Tabella 10) si nota come i campioni della prima serie ed i campioni non cementati della seconda (Nt, non trattati) presentino gradi di finitura superficiale confrontabili. I campioni cementati (LTC) della seconda serie, invece, presentano valori di rugosità significativamente maggiori.

Serie	Trattamento	Ra (μm)		Rz-I (μm)		Rq (μm)		Rt (μm)	
		media	dev.std.	media	dev.std.	media	dev.std.	media	dev.std.
1 ^a	Nt	0,07	0,01	0,69	0,07	0,09	0,01	1,0	0,2
	LTC	0,05	0,01	0,7	0,3	0,07	0,02	0,9	0,4
2 ^a	Nt	0,04	0,01	0,5	0,2	0,09	0,02	0,8	0,3
	LTC	0,14	0,03	1,2	0,5	0,22	0,07	1,7	0,7

Tabella 10, risultati delle analisi profilometriche sui campioni della prima e della seconda serie.

Il motivo dell'incremento di rugosità nei campioni cementati della seconda serie è legato al fatto che il processo di cementazione a bassa temperatura tende ad innalzare i valori di rugosità superficiale, per via della formazione di bande di scorrimento all'interno dei grani austenitici, chiaramente visibili dalle analisi AFM effettuate su campioni cementati a bassa temperatura prima della deposizione del rivestimento a-C:H (Figura 46). Tali bande di scorrimento sono dovute alla soprassaturazione di carbonio nell'austenite, che porta alla distorsione del reticolo cristallino [26].

I campioni LTC della prima serie avevano subito una lucidatura intermedia prima della deposizione dello strato a-C:H, per migliorarne l'adesione ed eliminare l'incremento di rugosità dovuto al trattamento LTC: questo spiega l'assenza di differenze nei parametri topografici dei campioni trattati e non della prima serie. Nella seconda serie, invece, si è deciso di anticipare tale passaggio (come descritto al paragrafo 5.1.1) ed il risultato è un accresciuta rugosità superficiale nei campioni LTC, dovuta alle bande di scorrimento.

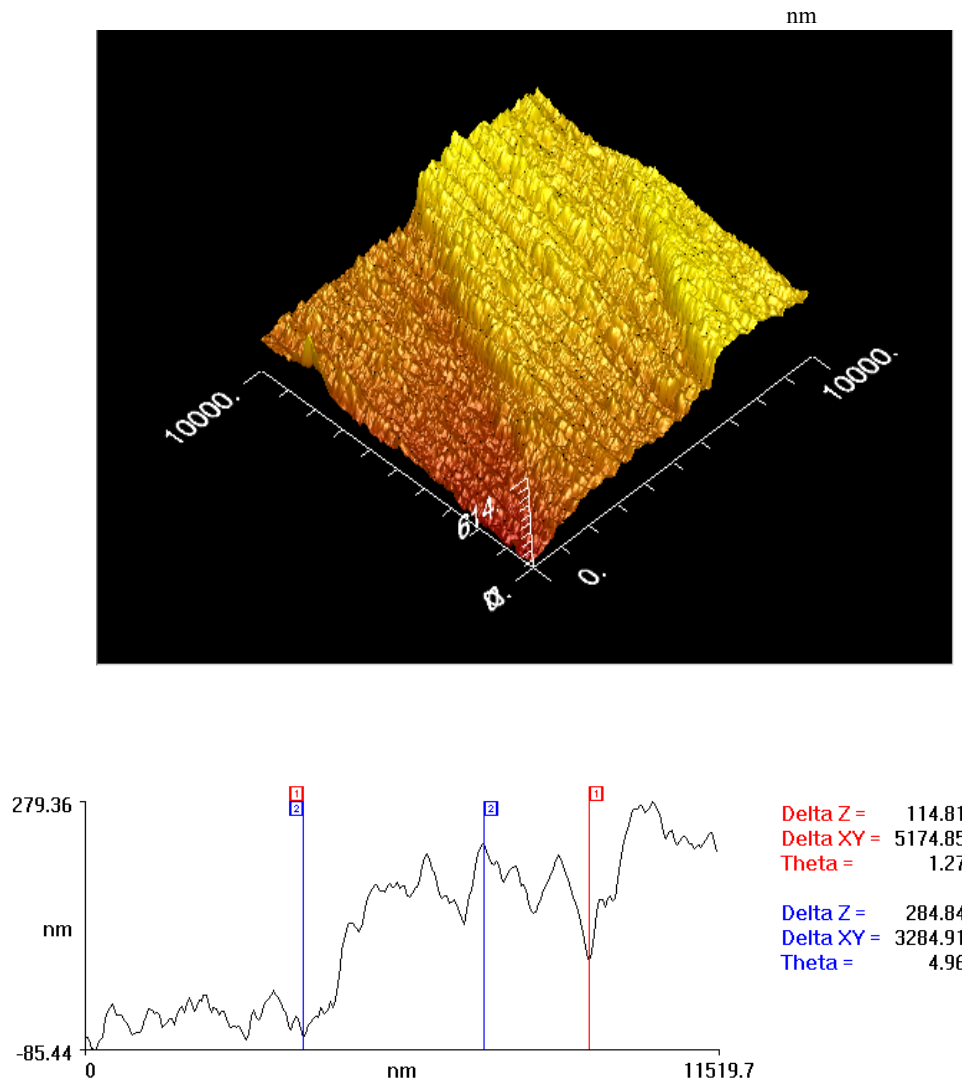


Figura 46, analisi AFM delle bande di scorrimento dei grani austenitici ottenuta su di un campione di AISI 36L cementato a bassa temperatura: immagine tridimensionale (sopra) ed analisi di un profilo (sotto) (larghezza della banda centrale circa 5 μm , altezza circa 3 μm).

L'osservazione della superficie dei campioni tramite SEM, effettuata dopo la deposizione del rivestimento a-C:H che, essendo amorfo, non altera la topografia [15], ha confermato i risultati ottenuti mediante profilometria.

I campioni non cementati, con bassa rugosità, presentano infatti superfici prive di asperità, anche ad ingrandimenti elevati, con una serie di striature verticali dovute alla deposizione per PVD-*sputtering* dell'interstrato in CrN (che precede il carbonio amorfo), che si presenta con la tipica forma di calotte [27] disposte in filari (Figura 47) lungo i segni lasciati dalla lucidatura meccanica.

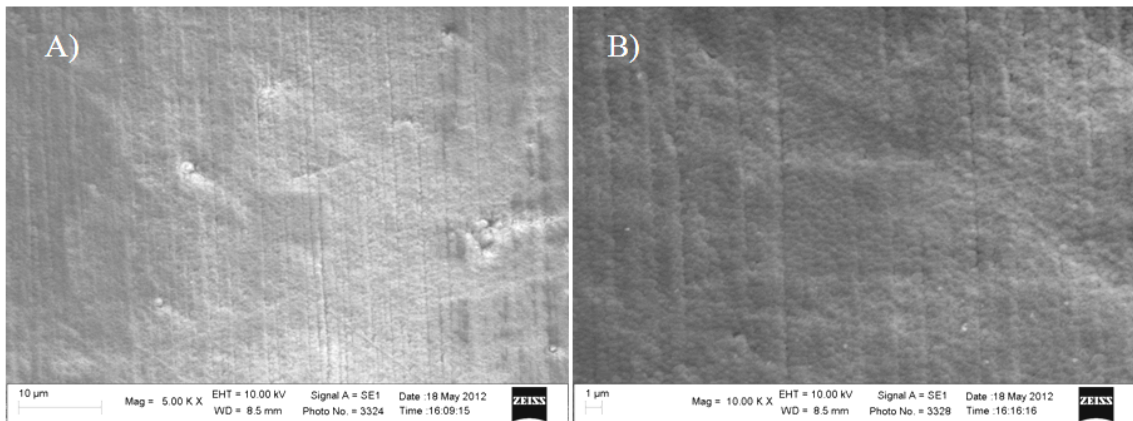


Figura 47, superficie di H (Nt a-C:H) osservata al SEM a 5000 (A) e 10000 (B) ingrandimenti.

Sui campioni cementati (LTC) della seconda serie, invece, che presentano alti valori di rugosità superficiale, si possono osservare le bande di scorrimento all'interno dei grani austenitici, che non sono state eliminate dalla lucidatura intermedia, poiché in questo caso non è stata eseguita. Tali bande sono distinguibili sino a 30000 ingrandimenti (Figura 48).

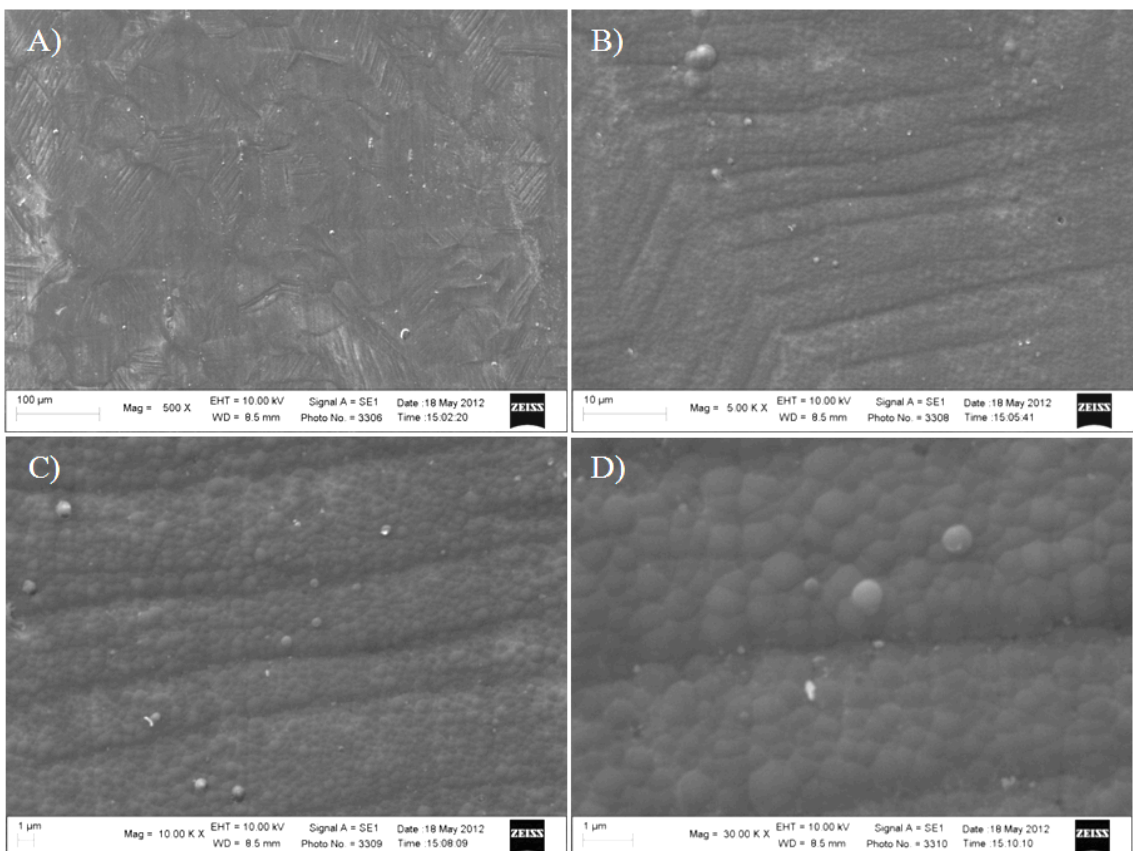


Figura 48, superficie di N (LTC a-C:H) osservata tramite SEM ad ingrandimenti di 500 (A), 5000 (B), 10000 (C) e 30000 (D) ingrandimenti.

Anche l'analisi tramite AFM mostra chiaramente la presenza di rilievi nei campioni LTC non lucidati della seconda serie, dovuti alla deformazione indotta dall'introduzione di C nel reticolo, con conseguente formazione di bande di scorrimento all'interno dei grani austenitici [8] [10], assenti invece nelle altre tipologie di campioni (Figura 49).

ementato
(TC)

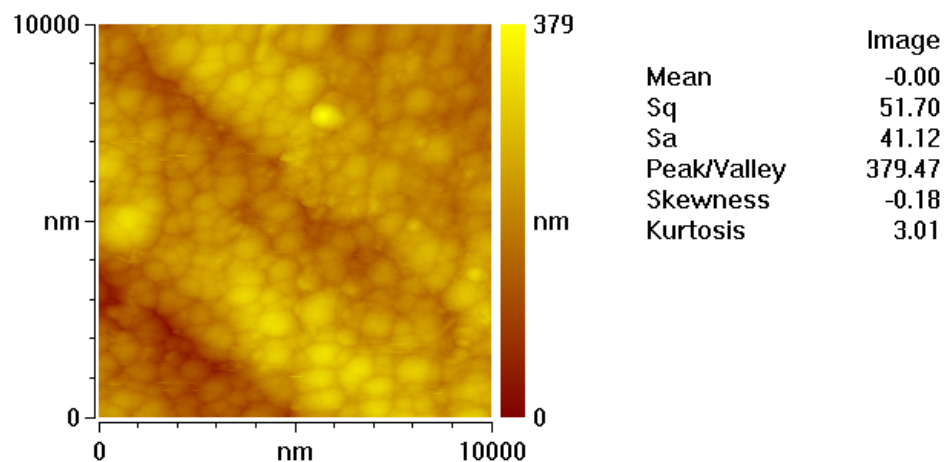
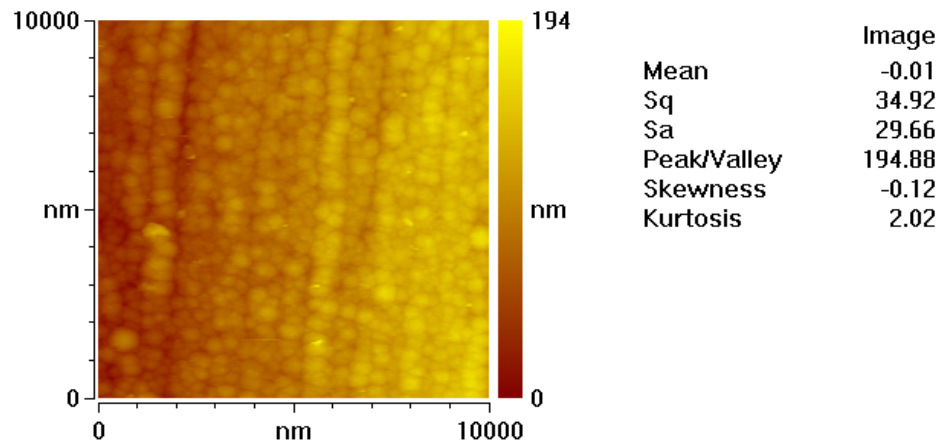


Figura 49, immagini AFM $10 \times 10 \mu\text{m}$ della superficie di C (Nt a-C:H, sopra) ed N (LTC a-C:H, sotto).

Le valutazioni topografiche mediante AFM ad alto ingrandimento (Figura 50) mettono ulteriormente in risalto, in entrambe le tipologie di campioni (cementati e non), la morfologia a calotte, tipica dello strato di nitruro di cromo depositato per *sputtering* [27].

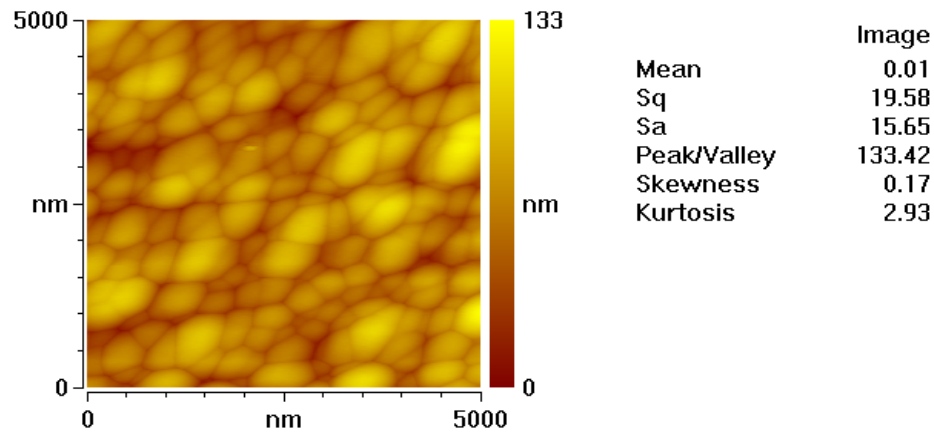
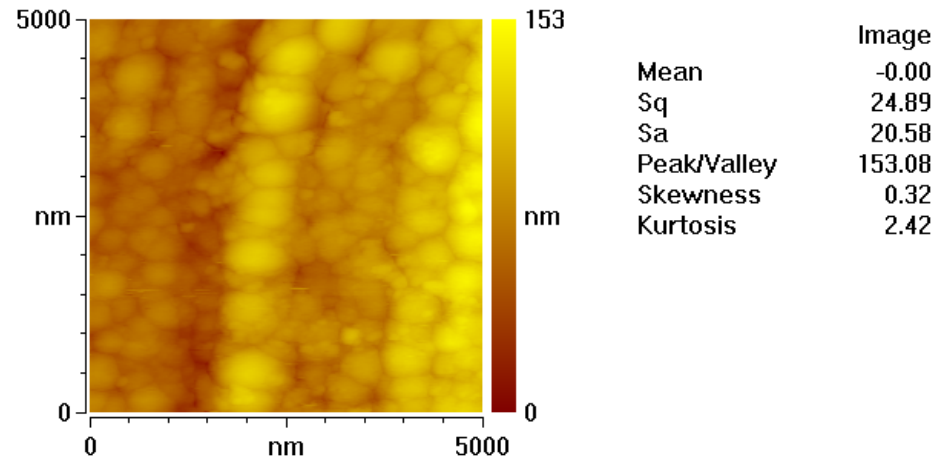


Figura 50, immagini AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ della superficie di H (Nt a-C:H, sopra) ed L (LTC a-C:H, sotto).

6.2 Caratterizzazione dello strato cementato

L'analisi metallografica ha permesso di misurare lo strato cementato presente sulla superficie dei campioni: l'attacco condotto con reattivo di Beraha, infatti, mette in risalto la microstruttura austenitica ma non ha effetto sull'austenite espansa (*S-phase*) dello strato cementato, che rimane di colore chiaro, per effetto della sua maggiore resistenza a corrosione [28]. Grazie a questi attacchi si è potuto osservare come la

lucidatura intermedia, effettuata sui campioni della prima serie, avesse assottigliato notevolmente o addirittura completamente rimosso, lo strato LTC (Figura 51).

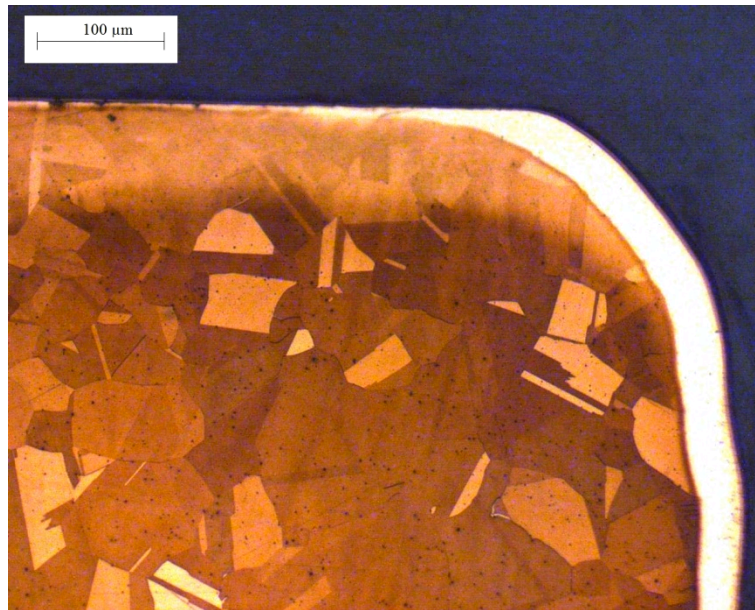


Figura 51, sezione del campione 6 in corrispondenza dell'angolo tra il lato lucidato (sopra) e quello non lucidato (a destra).

Per questo motivo si è deciso di ripetere tutte le prove su di una seconda serie di campioni, anticipando il passaggio di lucidatura (vedi paragrafo 5.1.1). Per i campioni della prima serie si è provveduto, quindi, a controllare per via metallografica lo spessore dello strato LTC (Tabella 11), che i fornitori dichiarano essere di 33 μm, proseguendo con le prove tribologiche sui soli campioni che presentavano uno spessore sufficiente.

Si è eseguito il controllo dello spessore anche sui campioni LTC della seconda serie (Figura 52), ottenendo un valore medio di 30 ± 2 μm, in accordo con lo spessore di 33 μm dichiarato dalla ditta fornitrice. Tramite l'analisi metallografica è stata anche posta in risalto la microstruttura austenitica dell'acciaio, che non presenta alcuna precipitazione di carburi dovuta ai trattamenti subiti.

Dalle misure di durezza in sezione trasversale si è potuto verificare come essa sia molto alta vicino alla superficie e diminuisca andando verso il cuore, descrivendo il profilo tipico dei trattamenti diffusivi (Figure 53 e 54).

Campione	Lato	^{316}L Media	Dev. Std.
		(μm)	(μm)
6 (LTC a-C:H)	A	(*)	(*)
	B	29	3
7 (LTC a-C:H)	A	(*)	(*)
	B	18	2
8 (LTC a-C:H)	A	15	3
	B	22	2
9 (LTC)	A	24	2
	B	29	2

Tabella 11, spessore dello strato LTC nei campioni della prima serie. (*) Strato LTC completamente asportato dalla lucidatura.

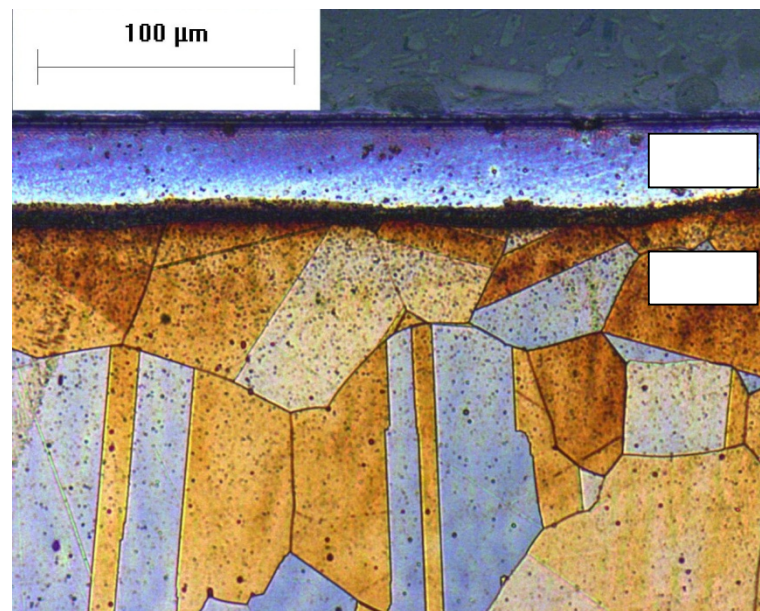


Figura 52, vista di N (LTC a-C:H) in sezione trasversale dopo attacco metallografico.

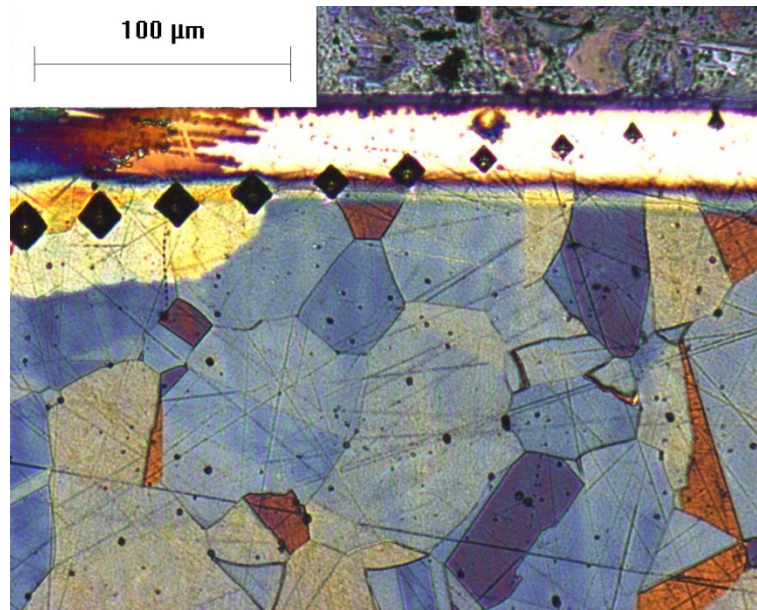


Figura 53, impronte del profilo di microdurezza in sezione trasversale.

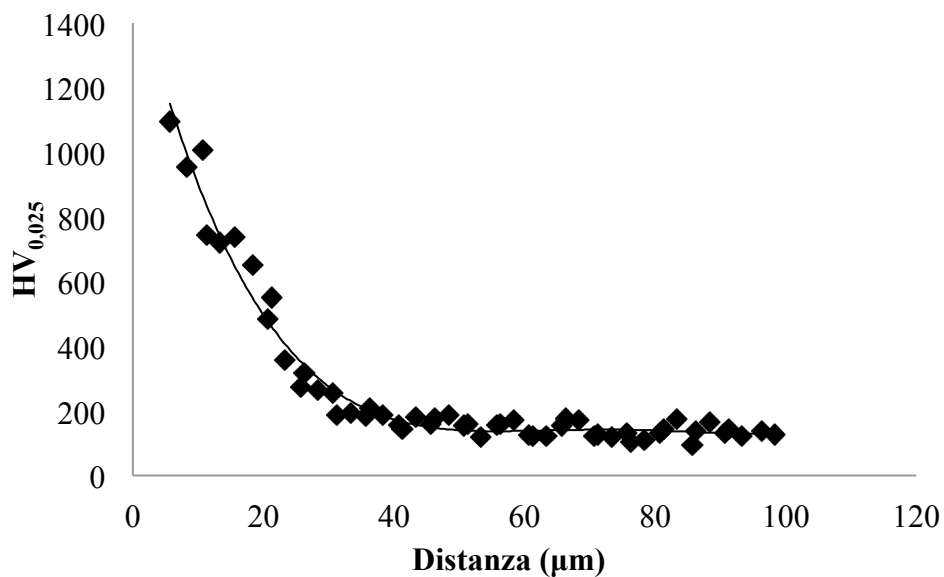


Figura 54, profilo di durezza ottenuto da misure micro Vickers in sezione trasversale sul campione N.

La durezza si attesta sui 1150 HV_{0,025} sulla superficie dei campioni mentre diminuisce fino a circa 200 HV_{0,025} al cuore. I campioni in cui era stato parzialmente rimosso lo strato LTC durante la lucidatura intermedia presentavano durezza superficiali inferiori, comprese tra 400 e 600 HV_{0,025}, dato che la lucidatura ne aveva compromesso lo spessore efficace.

Questo dimostra che la fase di lucidatura, necessaria per mantenere bassa la rugosità superficiale in vista della deposizione del rivestimento a-C:H, non può essere effettuata dopo il trattamento LTC, ma va anteposta ad esso con l'obiettivo di mitigarne gli effetti.

6.3 Caratterizzazione del rivestimento a-C:H

6.3.1 Analisi SEM-EDS

Il rivestimento a base di carbonio amorfo è stato osservato tramite SEM in sezione trasversale, per determinarne lo spessore, sia sui campioni LTC che sui campioni Nt di entrambe le serie (Figura 55). I rivestimenti della prima serie presentano spessori diversi poiché i campioni, con e senza trattamento LTC, sono stati rivestiti in due cariche distinte. I campioni della seconda serie, invece, sono stati rivestiti tutti nella stessa carica e presentano lo stesso spessore, che è maggiore rispetto ai campioni della prima serie (Tabella 12). Passando dalla prima alla seconda serie è stato aumentato anche lo spessore dell'interstrato di CrN portandolo a circa 0,5 μm , mentre nella prima serie lo spessore non risultava quantificabile. Occorre infine notare come, sia lo strato di CrN che lo strato a-C:H, si presentino di spessore uniforme lungo tutta la superficie del campione.

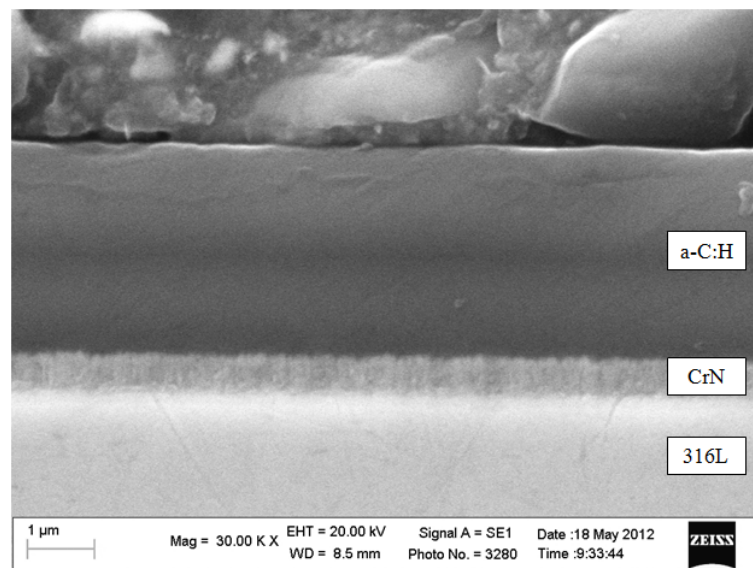


Figura 55, immagine, in elettroni secondari, della sezione trasversale del rivestimento a-C:H del campione H (Nt).

Serie	Campione	Spessore medio a-C:H	Deviazione standard
		(μm)	(μm)
1 ^a	1 (Nt)	2,6	0,1
	6 (LTC)	2,0	0,1
2 ^a	H (Nt)	3,2	0,1
	N (LTC)	3,3	0,1

Tabella 12, spessore dello strato a-C:H dei campioni 1, 6, H ed N.

Per meglio identificare gli elementi presenti negli strati, si è ricorso all'analisi EDS. Questa è stata eseguita, in sezione trasversale, secondo un profilo di 8.5 μm che attraversa il campione perpendicolarmente al rivestimento (Figura 56). L'analisi EDS mostra come il rivestimento sia composto da carbonio nella sua parte più esterna, che viene poi sostituito dal silicio e dal nitrato di cromo in corrispondenza dell'interfaccia con l'acciaio. I picchi di cromo ed azoto sono sovrapposti, a conferma della presenza di CrN. Il cromo è presente anche nell'acciaio inossidabile: è questo il motivo per cui il suo valore non arriva a zero scendendo verso il substrato.

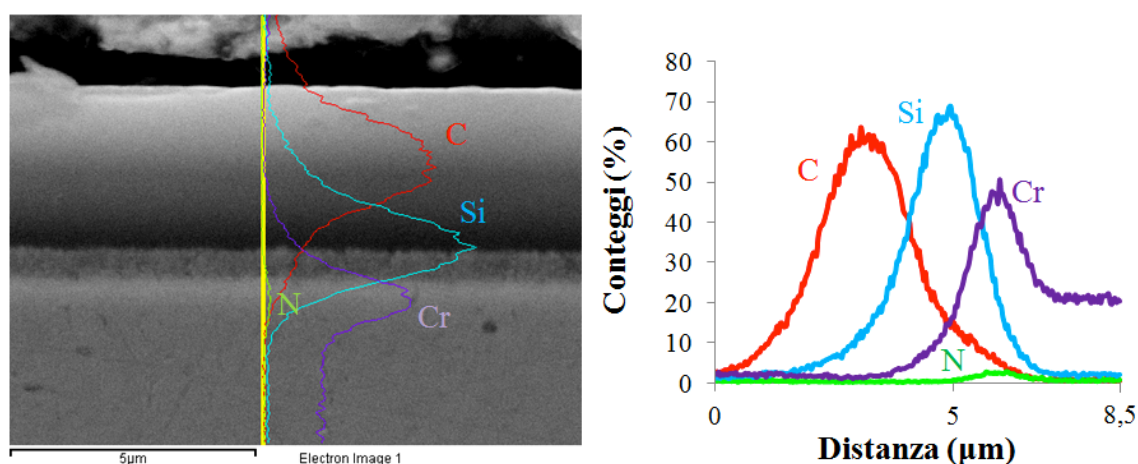


Figura 56, spettri EDS degli elementi carbonio, azoto, silicio e cromo effettuati per un profilo di 8,5 μm , trasversalmente al rivestimento a-C:H, per il campione H. Spettro singolo su immagine SEM (a sinistra) e media di tre spettri (a destra).

L'osservazione SEM ha, inoltre, mostrato una buona adesione del rivestimento a-C:H e dell'interstrato in CrN, infatti non sono mai presenti zone di distacco o di discontinuità su nessun campione.

6.3.2 Scratch test

I risultati degli scratch test (definiti secondo normativa ISO 20502 [29] e descritti in dettaglio in appendice A.5) sulla prima serie di campioni (Figure 57 e 58) mostrano come l'adesione del rivestimento migliori a seguito del trattamento di cementazione a bassa temperatura che ha, tra le altre, anche la funzione di supportare il rivestimento a-C:H. Osservando infatti il carico L_{C3} , al quale si ha il distacco del rivestimento su tutta la larghezza dello *scratch* [29], si nota un aumento del carico critico di più del 30 % per il campione trattato (LTC).

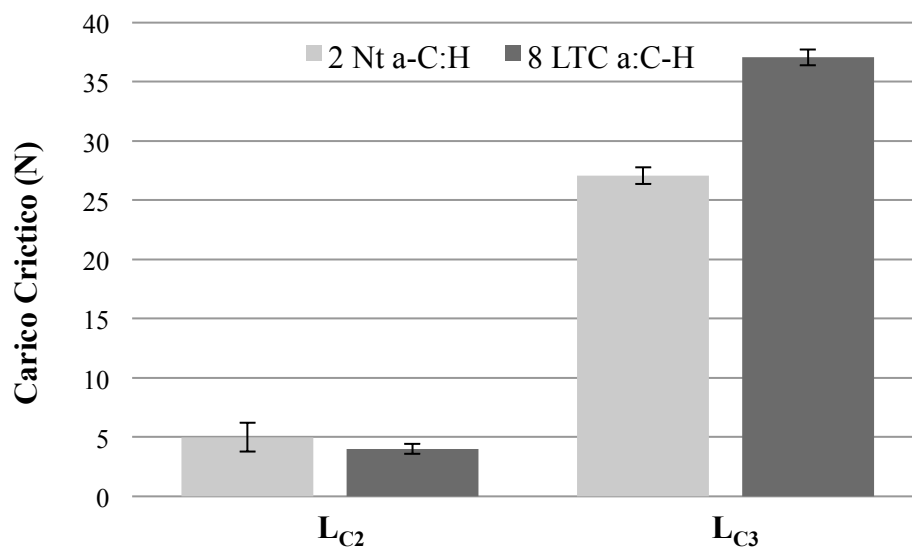


Figura 57, andamento dei carichi limite degli *scratch test* per i campioni della prima serie: 2 (Nt a-C:H) ed 8 (LTC a-C:H).

Confrontando i carichi limite degli *scratch test* della prima e della seconda serie (Figura 59), si osserva come il carico L_{C2} (corrispondente al primo cedimento adesivo) rimanga

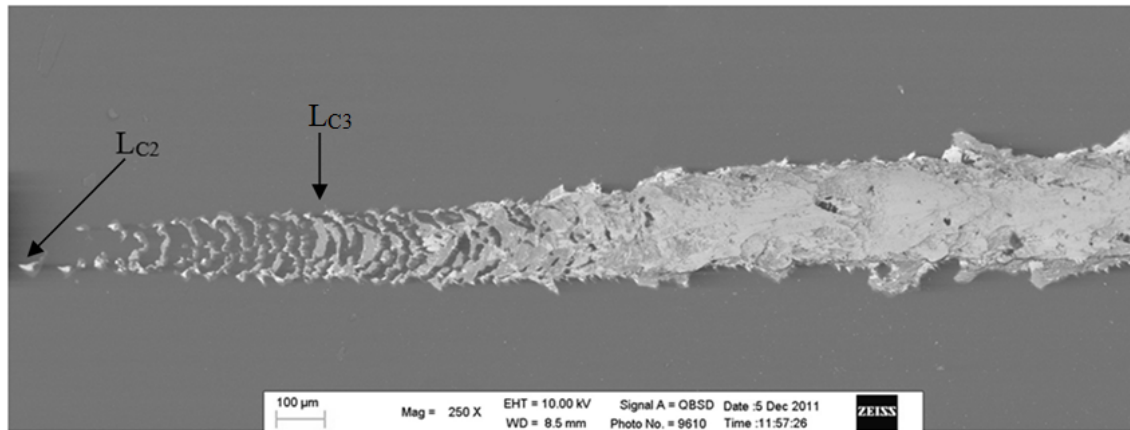


Figura 58, immagine SEM di uno degli *scratch test* effettuati sul campione 2 (Nt a-C:H) della prima serie.

sostanzialmente invariato, mentre il carico L_{C3} della seconda serie, rispetto alla prima, si presenti molto minore per il campione non trattato e maggiore per il campione LTC. Il rivestimento a-C:H della seconda serie presenta, infatti, una durezza maggiore (vedi paragrafo 6.3.3), che richiede un adeguato supporto del carico da parte del substrato [30]. Proprio per questo motivo il carico L_{C3} del campione non trattato della seconda serie è così basso, perché il substrato deformabile (circa 200 HV) non è in grado di supportare correttamente il rivestimento. Il campione trattato (LTC), invece, presenta una durezza molto maggiore (circa 1150 HV) e svolge adeguatamente la funzione di supporto per il rivestimento in carbonio amorfo, permettendo di sfruttarne utilmente l'accresciuta durezza e mostrando valori di L_{C3} maggiori (Figura 60).

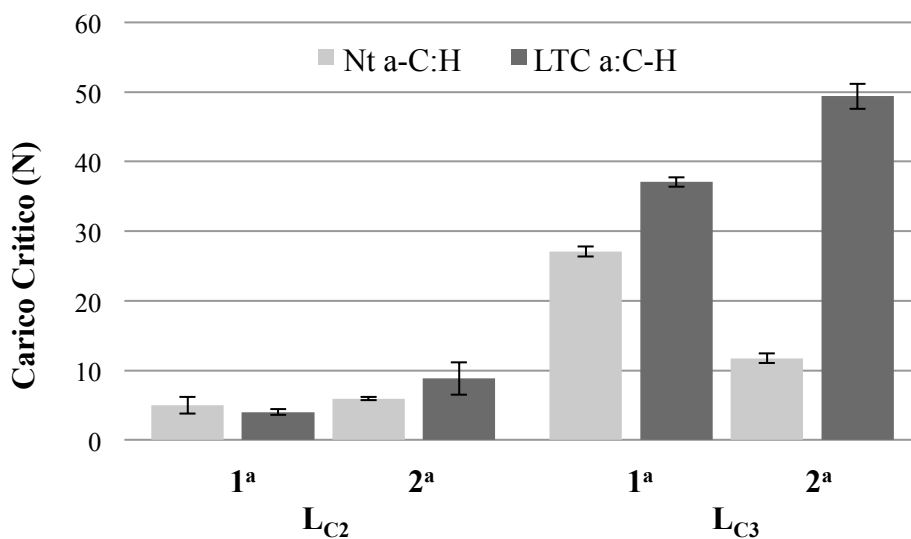


Figura 59, andamento dei carichi limite degli *scratch test* per la prima e la seconda serie.

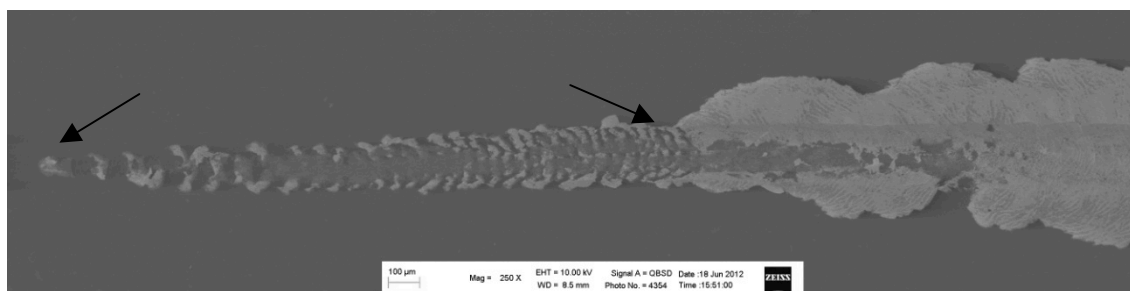


Figura 60, immagine SEM di uno degli *scratch test* effettuati sul campione N (LTC a-C:H) della seconda serie.

6.3.3 Nanoindentazione

Le misure di nanoindentazione hanno mostrato moduli di Young e durezza minori nella prima serie e simili all'interno di ogni serie (Tabella 13). Dato che il materiale di cui è composto il rivestimento è sempre il medesimo, questo comportamento è imputabile all'aumento di spessore nei campioni della seconda serie. Infatti, perché la prova sia riferita al solo rivestimento, e non anche al substrato, occorre che l'impronta penetri per meno di un decimo dello spessore del materiale [30]. Lo spessore minore, nella prima serie, può aver portato ad un risultato "composito" che risente della deformazione del substrato ed infatti mette in risalto una maggior durezza per il campione cementato (LTC).

Serie		Modulo di Young	Deviazione standard	Durezza	Deviazione standard
		(GPa)	(GPa)	(GPa)	(GPa)
1 ^a	1 (Nt)	160	20	20	5
	6 (LTC)	170	20	25	4
2 ^a	H (Nt)	210	30	29	4
	N (LTC)	230	30	30	5

Tabella 13, risultati delle prove di nanoindentazione sui campioni 1, 6, H ed N.

6.3.4 Analisi Raman

Negli spettri Raman ottenuti è chiaramente riconoscibile il picco G a circa 1550 cm^{-1} , con un accenno di spalla attorno ai 1350 cm^{-1} , dovuto alla presenza del picco D (Figura 61).

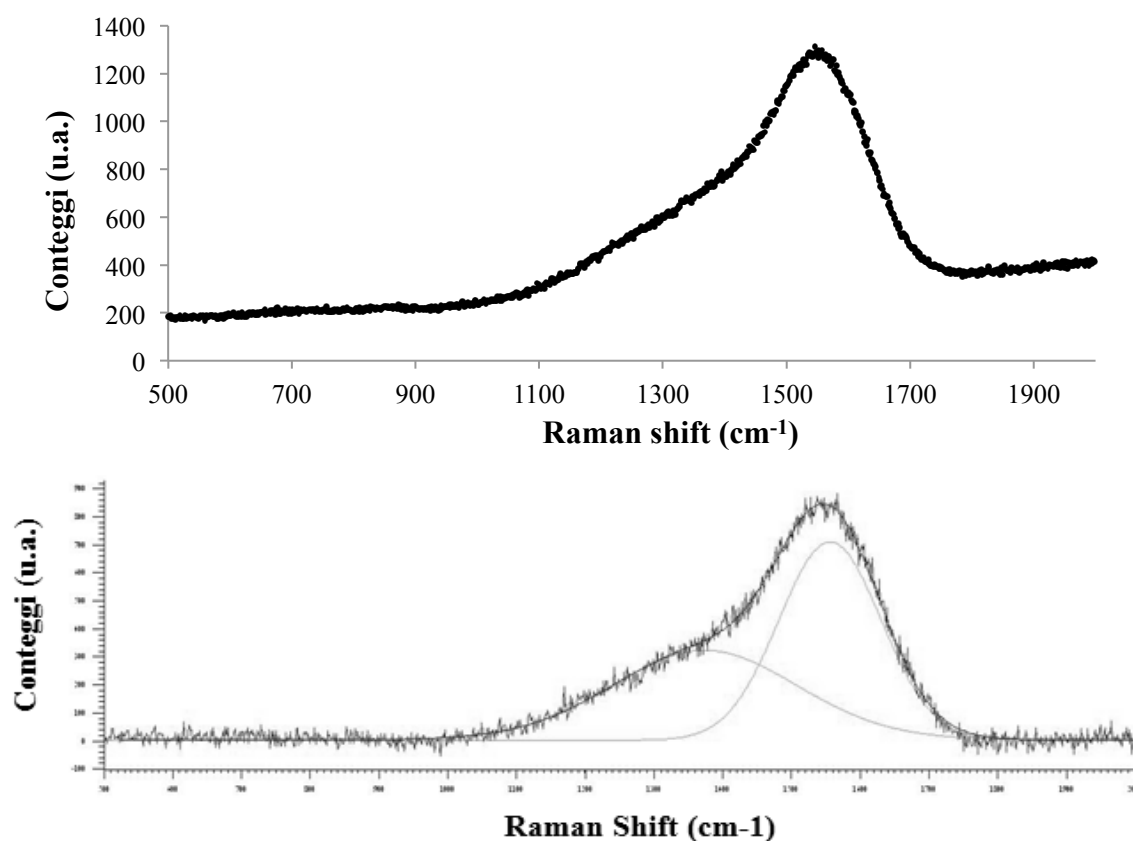


Figura 61, spettri Raman del rivestimento a-C:H del campione H: media di tutti gli spettri (sopra) e spettro singolo con deconvoluzione (sotto).

Dai risultati ottenuti dalle analisi Raman dello strato in carbonio amorfo (Tabella 14) si è potuto osservare, ancora una volta, come non vi siano particolari differenze tra i rivestimenti dei campioni cementati e quelli dei campioni non trattati. Si può però notare come il picco G sia spostato di circa 10 cm^{-1} per la seconda serie di campioni: questo indica uno stato tensionale residuo di diversa entità per il rivestimento, dovuto probabilmente al maggior spessore con cui è stato depositato. Inoltre, il valore medio di ampiezza a metà altezza (*Full Width Half Maximum*, FWHM) risulta maggiore per la seconda serie di strati in carbonio amorfo: questo indica un maggior grado di disordine strutturale [24]. Da ultimo, il confronto fra i valori del rapporto $I(D)/I(G)$ mostra che

nella seconda serie la percentuale di C ibridato sp^3 è leggermente superiore [24] [31]. Entrambe queste informazioni strutturali sono correlabili all'aumento di durezza rivelato dalle analisi di nanoindentazione (vedi paragrafo 6.3.3).

Serie	Campione	Picco	Dev.	Ampiezza	Dev.	Rapporto	Dev.
		G	Standard	a metà	standard	di	standard
		(cm^{-1})	(cm^{-1})	altezza	(cm^{-1})	I(D) / I(G)	
1a	2 (Nt)	1559	1	169	6	0,9	0,2
	8 (LTC)	1557,4	0,9	169	5	0,82	0,09
2a	H (Nt)	1548	1	183	3	0,66	0,06
	N (LTC)	1548	1	183	3	0,66	0,07

Tabella 14, risultati delle analisi Raman sulla superficie dei rivestimenti a-C:H dei campioni 2, 8, H ed N.

Dai dati ottenuti dagli spettri Raman si può trarre un'indicazione sul contenuto di carbonio sp^3 e di idrogeno dei rivestimenti mediante interpolazione rispetto a modelli specifici (Figura 62), dai quali risulta per entrambe le serie un contenuto di carbonio sp^3 di circa il 10 – 15 % e di idrogeno di circa il 15 – 20 % [24], in linea con i valori tipici per questa classe di rivestimenti.

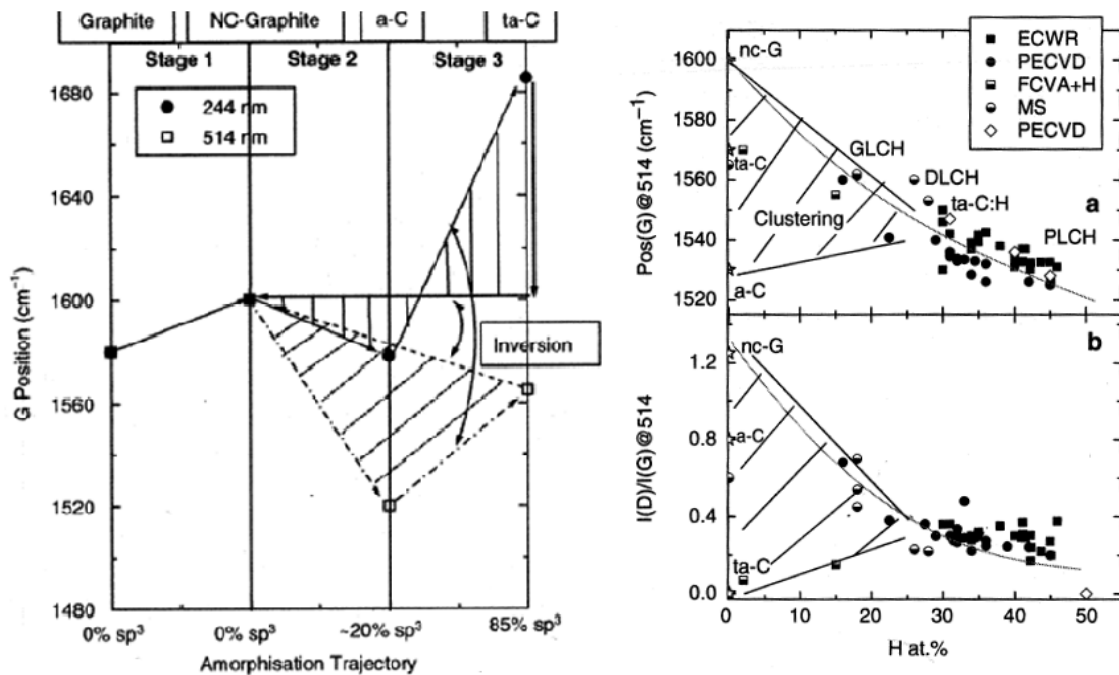


Figura 62, andamento del contenuto di carbonio sp^3 in funzione della posizione del picco G (a sinistra) ed andamento della percentuale di idrogeno in funzione della posizione del picco G e del rapporto I(D)/I(G). [24]

6.4 Prove di strisciamento non lubrificato

Grazie ai dati raccolti in continuo dal tribometro, per ogni prova, è stato identificato l'andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza percorsa, con lo scopo di evidenziare transizioni ad alto attrito ed alta usura che possono essere indicative di un eventuale cedimento del rivestimento [32]. Di seguito verranno esposti i dati relativi alla seconda serie di campioni, più rappresentativi grazie alla scelta della nuova procedura di preparazione, volta ad evitare che la lucidatura intermedia rimuovesse lo strato cementato (vedi paragrafi 5.1.1 e 6.2). Per i campioni della prima serie, già trattati in un altro lavoro di tesi [23], si sono comunque riportati tutti i dati delle prove in appendice B, insieme alla documentazione completa delle prove della seconda serie.

6.4.1 Misure di attrito ed usura contro antagonista cementato (LTC)

Sono qui riportati i grafici di attrito ed usura di sistema in funzione della distanza percorsa relativi al campione G cementato e rivestito di carbonio amorfo (LTC a-C:H) contro il cilindro cementato K0 (LTC) per carichi crescenti (Figura 63). Da essi si nota come il coefficiente di attrito, nelle prove a basso carico (5 e 20 N), rimanga quasi sempre nell'intorno di 0,1 mentre aumenta leggermente per carichi maggiori senza però mai oltrepassare 0,2. Nella prova effettuata a 40 N, a circa 900 metri, si nota un innalzamento del coefficiente di attrito che si porta sino a valori superiori a 0,7: questa transizione corrisponde al cedimento del rivestimento a-C:H e l'innalzamento del coefficiente di attrito è dovuto al successivo contatto acciaio-acciaio. Si può inoltre notare come il coefficiente di attrito, che si presenta con una maggior variabilità nelle prove a basso carico, si stabilizzi entro un intervallo di valori più ristretto per carichi maggiori, presentandosi come una linea molto più netta. Nella prova a 40 N, infine, si può osservare che il coefficiente di attrito presenti un andamento crescente fino a circa 4-500 metri per poi ridiscendere: tale comportamento è tipico per i rivestimenti a-C:H [32] e corrisponde alla formazione di uno strato di trasferimento a base di grafite,

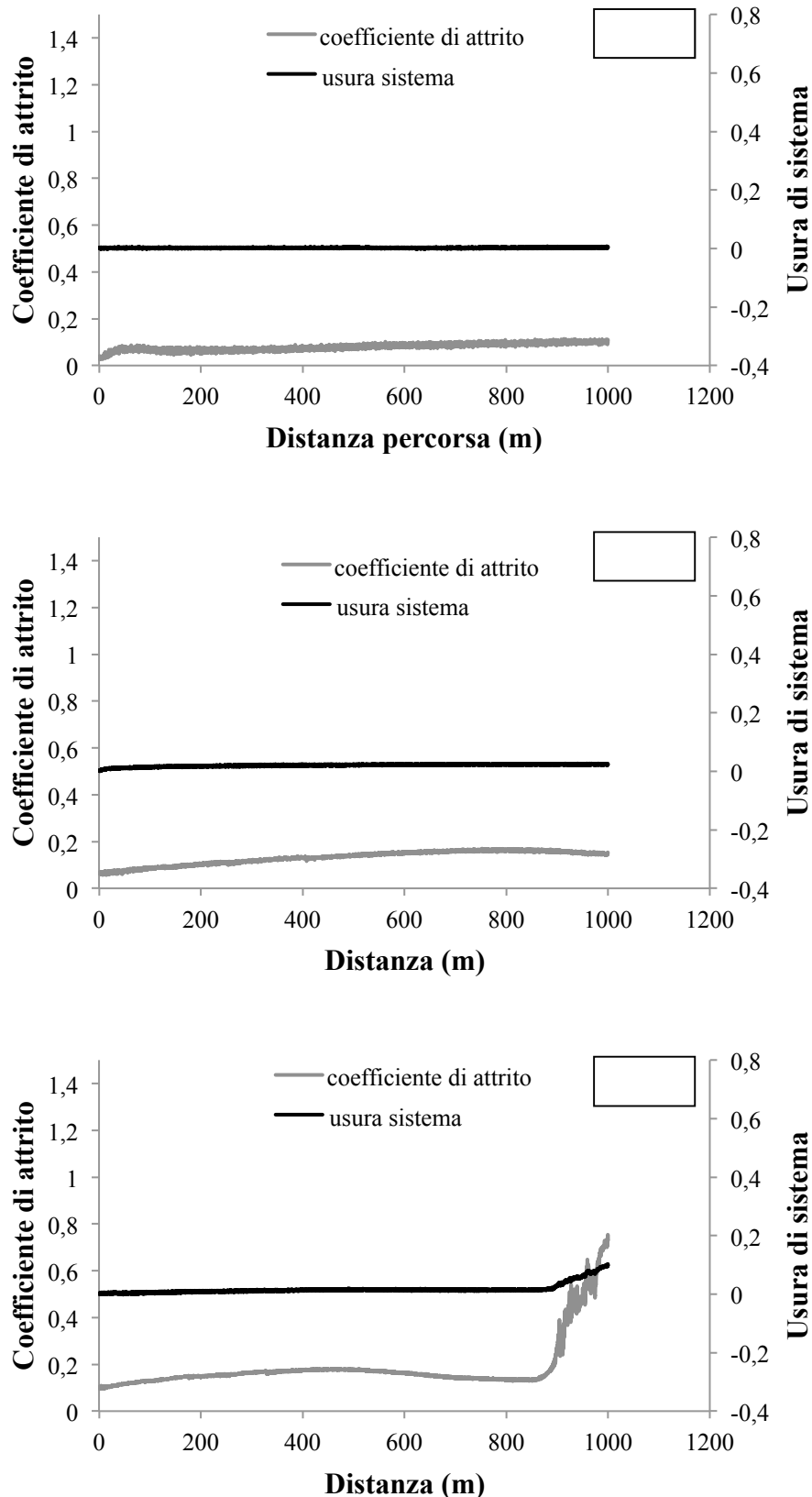


Figura 63, andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove a 5 N (sopra), 20 N (al centro) e 40 N (in basso) per il campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

favorito a carichi più elevati, sufficiente a lubrificare il contatto tra i due materiali. L'usura di sistema viene qui misurata come la posizione del trasduttore, solidale con il sistema di applicazione del carico, che poggia sul pattino posto in strisciamento contro il cilindro, vedi appendice A.7. Nelle prove a basso carico essa raggiunge valori molto vicini allo zero, mentre presenta valori più elevati aumentando il carico. Nelle prove in cui avviene la transizione, è possibile vedere come l'usura di sistema aumenti in maniera notevole dopo il cedimento del rivestimento a-C:H. Infatti, proprio in corrispondenza dell'aumento del coefficiente di attrito, l'usura di sistema aumenta sensibilmente, a fronte di un'usura più severa sia del cilindro che del campione.

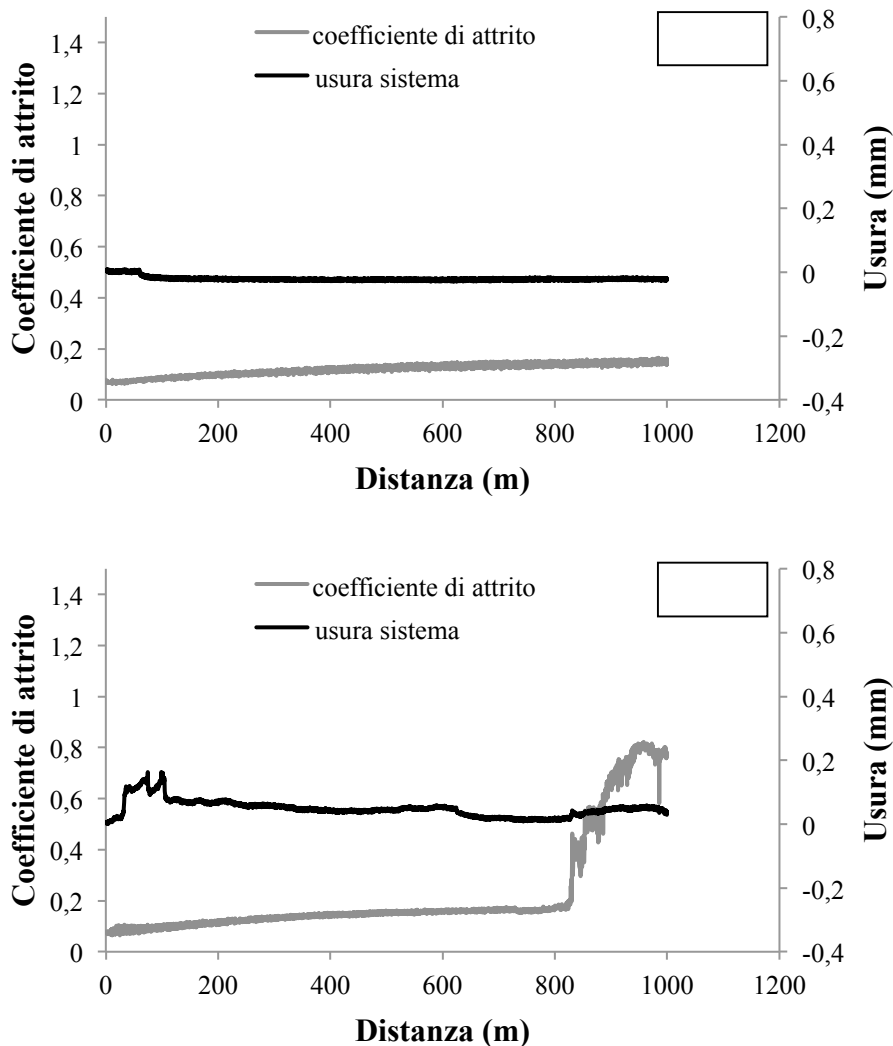


Figura 64, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra) e 20 N (sotto) per il campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

Conclusioni del tutto analoghe a quelle precedenti possono essere espresse anche per il campione Q (Nt, a-C:H) posto contro il cilindro K0 (LTC) (Figura 64). L'unica differenza tra i due casi è che la transizione avviene ad un carico di 20 N invece che a 40 N. Tale comportamento è dovuto alla minor durezza del substrato, che non riesce a supportare adeguatamente il rivestimento, per la mancanza del trattamento LTC.

6.4.2 Misure di attrito ed usura contro antagonista non trattato 20 N

Di seguito sono riportate le prove a 10 N ed al carico di transizione per i campioni C (Nt a-C:H, Figura 65) ed F (LTC a-C:H, Figura 66) contro il cilindro L0 (Nt). Anche per

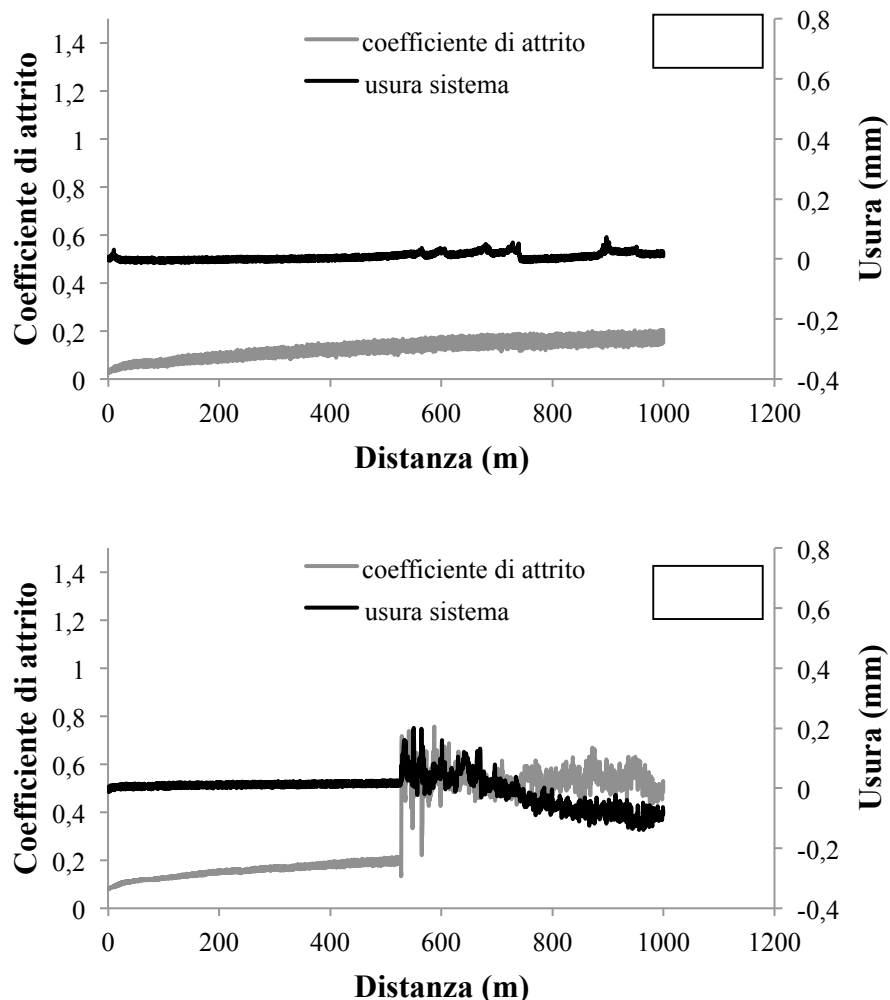


Figura 65, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra) e 20 N (sotto) per il campione C (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

l'andamento di attrito ed usura di questi campioni si possono trarre conclusioni simili a quelle tratte per i campioni precedenti. Si deve però sottolineare come l'usura di sistema dopo la transizione diminuisca anziché aumentare: questo effetto è in realtà dovuto alla frapposizione tra pattino e cilindro di frammenti di usura in quantità significativa, dato che l'antagonista di bassa durezza è a sua volta coinvolto nel processo di usura.

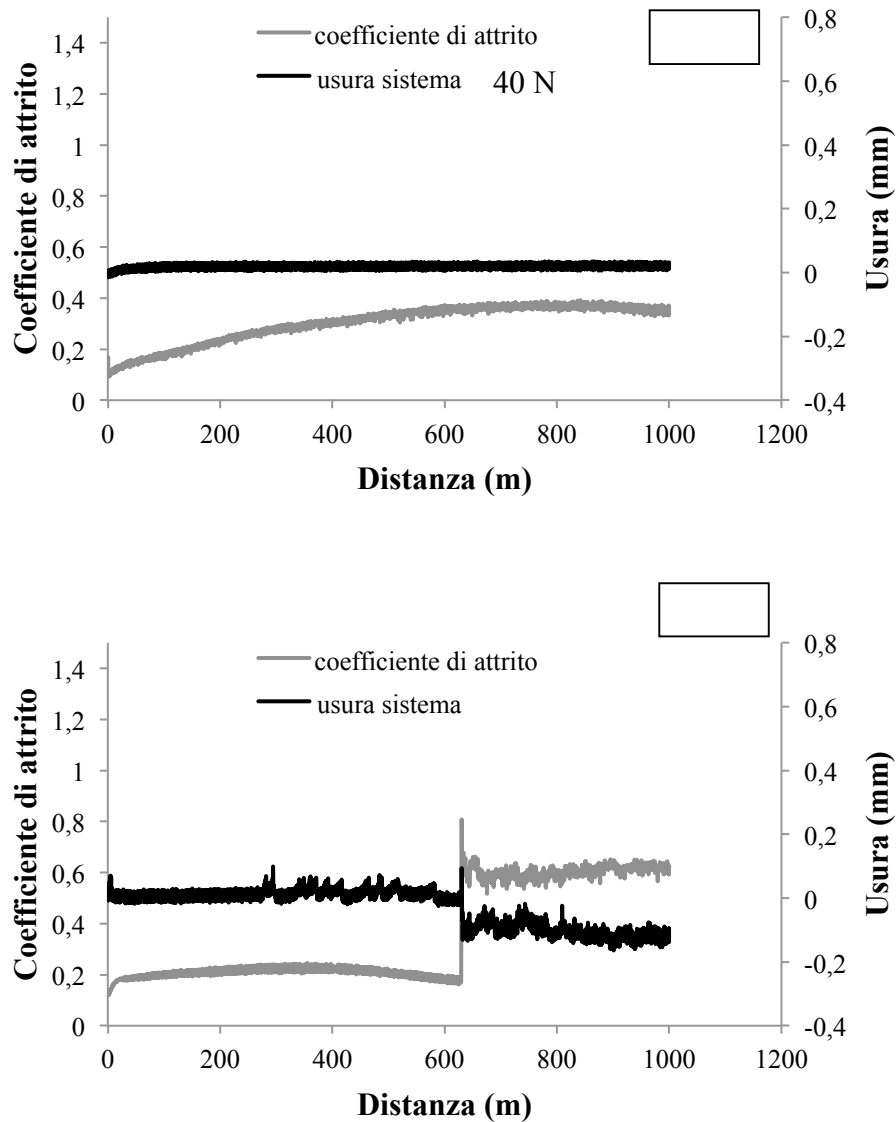


Figura 66, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra) e 40 N (sotto) per il campione F (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

Anche in questo caso la transizione ad alto attrito ed usura si verifica ad un carico inferiore (20 N contro 40 N) per il campione in cui il rivestimento a-C:H non è supportato dallo strato cementato.

In sintesi le prove tribologiche eseguite, sulla prima e sulla seconda serie, hanno portato a carichi di transizione (Tabella 15) pari a 40 N per tutti i campioni cementati (LTC) contro entrambi gli antagonisti, e pari a 20 N per tutti i campioni non trattati contro entrambi gli antagonisti, eccetto per il campione Nt della prima serie contro il cilindro cementato, che ha avuto transizione solo a 40 N. La prima serie di campioni, quindi, ha un comportamento, in termini di carico di transizione, del tutto analogo alla seconda serie, segno questo che la differente rugosità, dei campioni LTC della prima e seconda serie (vedi paragrafo 6.1), è ininfluente o compensa la diminuzione di durezza dovuta alla lucidatura intermedia nella prima serie (vedi paragrafo 6.2). Inoltre, i carichi di transizione ottenuti sono in accordo con i carichi limite ottenuti dagli scratch test (vedi paragrafo 6.3.2).

Antagonista	Carico di transizione		
	Serie	Trattamenti	
		Nt a-C:H	LTC a-C:H
L0 (316L)	1	20	40
	2	20	40
K0 (316L LTC)	1	40	40
	2	20	40

Tabella 15, carichi di transizione dei campioni della prima e della seconda serie contro i due antagonisti.

6.4.3 Comparazione dei risultati ottenuti contro i due antagonisti

Osservando i coefficienti di attrito pre-transizione (Figura 67), ottenuti per i campioni della seconda serie, si può notare come essi siano leggermente superiori contro il cilindro non trattato (la cui bassa durezza favorisce fenomeni di deformazione plastica che contribuiscono ad innalzare la componente abrasiva dell'attrito [17] [33]), rispetto a

quello cementato (LTC) e presentino anche una maggior variabilità, mostrata da elevati valori di deviazione standard.

Osservando i volumi di usura in funzione del carico normale (Figura 68), sempre per i campioni della seconda serie, si può notare come essi aumentino all'aumentare del carico contro entrambi gli antagonisti, ma si presentino mediamente più alti contro il

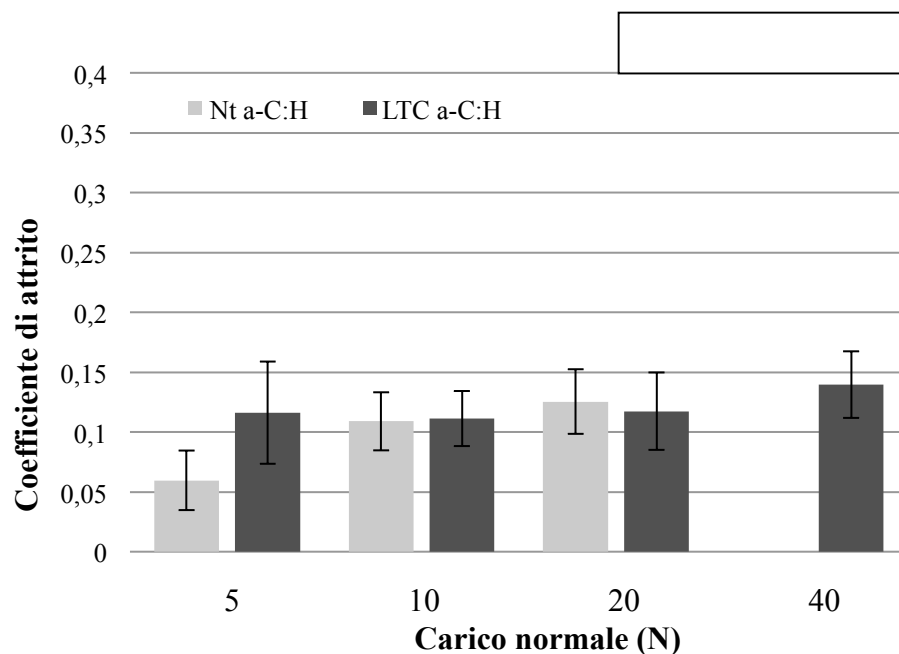
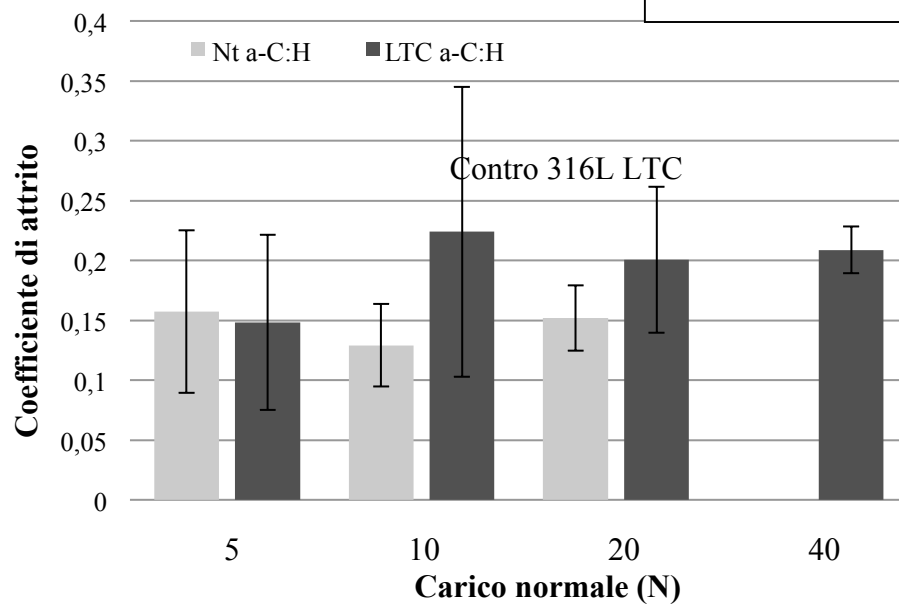


Figura 67, andamento dei coefficienti di attrito pre-transizione in funzione dei carichi normali per i campioni della seconda serie contro i due antagonisti.

cilindro non trattato. Tale comportamento appare poi molto evidente dopo il cedimento del rivestimento a-C:H (valori nei riquadri), quando il volume di usura cresce significativamente. Questo tipo di andamento può essere spiegato in base alla morfologia delle piste di usura (vedi paragrafo 6.4.4).

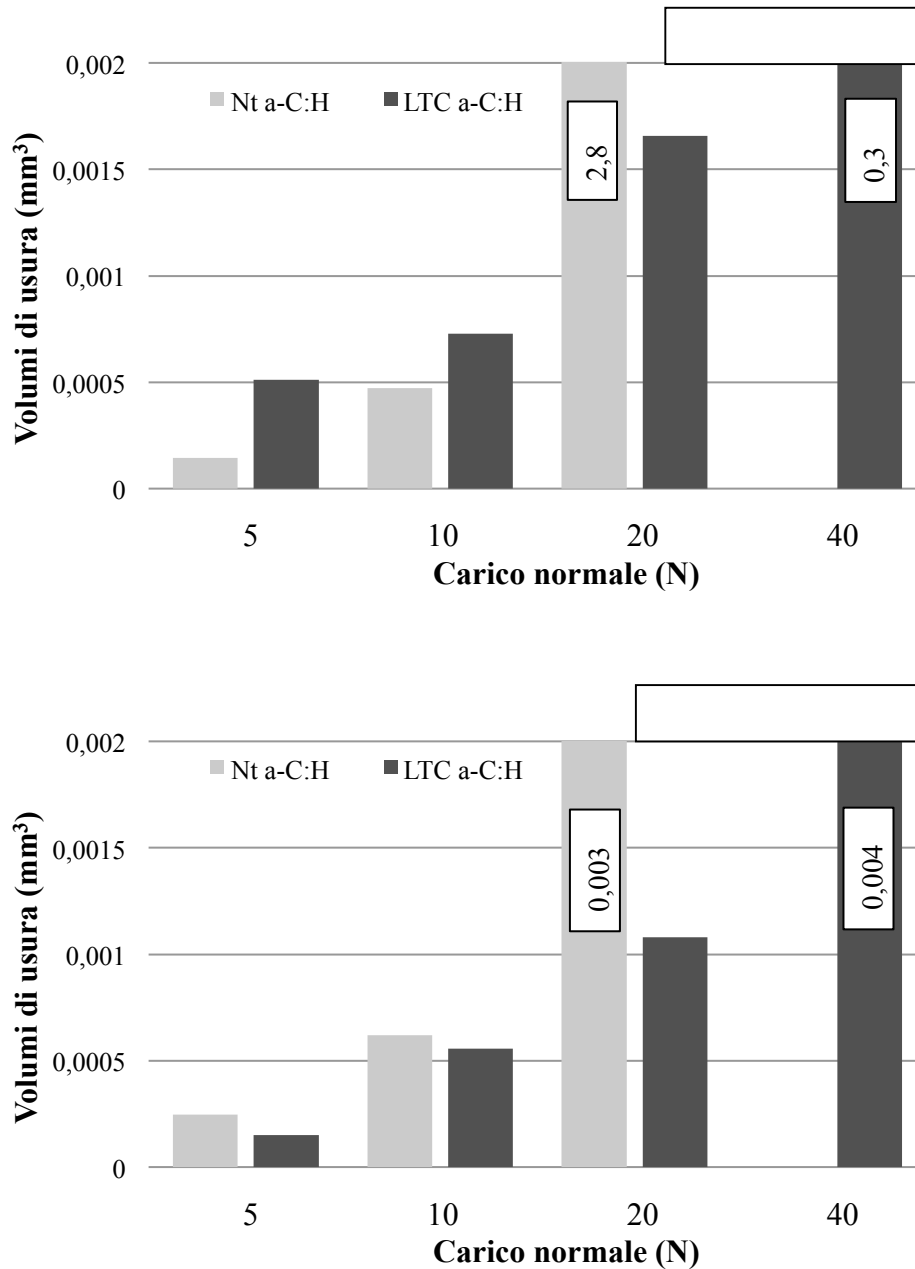


Figura 68, volumi di usura in funzione del carico normale per i campioni della seconda serie contro i due antagonisti.

6.4.4 Osservazione delle piste di usura

Ogni prova di strisciamento non lubrificato produce sul campione una pista di usura, in corrispondenza del punto in cui esso viene in contatto con il cilindro volvente e lo stesso accade anche sul cilindro. L'osservazione della morfologia delle piste prodotte sui campioni tramite SEM aiuta a comprendere i meccanismi di usura e le modalità di cedimento del rivestimento a-C:H. Tali piste di usura si presentano con morfologie differenti a seconda che la prova presenti o meno una transizione di attrito:

- piste delle prove senza transizione: sono quelle svolte ai carichi minori e mostrano solamente tracce di usura abrasiva moderata, con micro-lucidatura (*micropolishing*) della superficie rivestita;
- piste delle prove con transizione: corrispondono al carico maggiore adottato per ogni campione e mostrano meccanismi di usura che coinvolgono anche la superficie del substrato, che affiora a seguito del cedimento del rivestimento.

A bassi carichi (5 – 10 N), **prima della transizione**, il campione C (Nt a-C:H) sottoposto a strisciamento contro il cilindro L0 (Nt) ed il campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC) presentano piste di usura di piccole dimensioni. In queste condizioni i campioni hanno subito solamente un fenomeno di micro-lucidatura (Figura 69 A e Figura 70 A), anche se la prima pista a 10 N di C e la seconda a 10 N di Q presentano aree di piccole dimensioni dalle quali il rivestimento si è staccato, visibili come zone chiare (Figura 69 B e Figura 70 B).

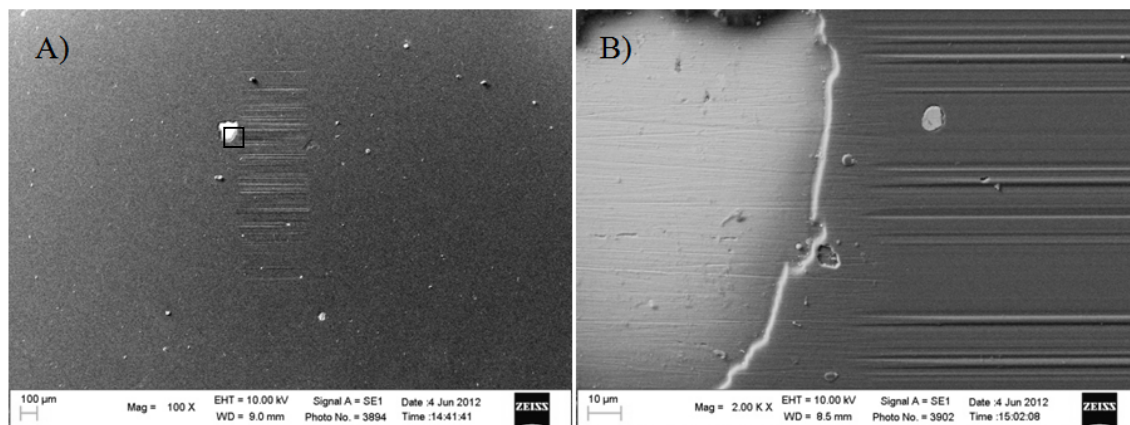


Figura 69, pista di usura a 10 N del campione C (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt): vista generale (A) e dettaglio del distacco riquadrato (B).

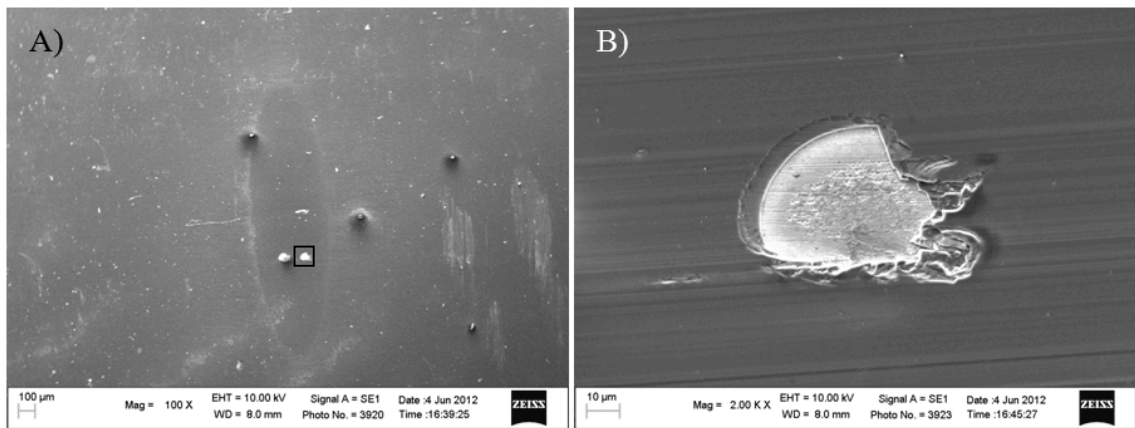


Figura 70, pista di usura a 10 N del campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC): vista generale (A) e dettaglio del distacco riquadrato (B).

Anche i campioni F (LTC a-C:H), contro L0, e G (LTC a-C:H), contro K0, presentano solo micro lucidatura prima della transizione, ma non sono osservabili zone di distacco del rivestimento (Figura 71 A e Figura 72 A). Osservando le piste ad alto ingrandimento sono ancora visibili le bande di scorrimento prodotte dal trattamento LTC, non modificate morfologicamente per via della bassissima usura (Figura 71 B e Figura 72 B).

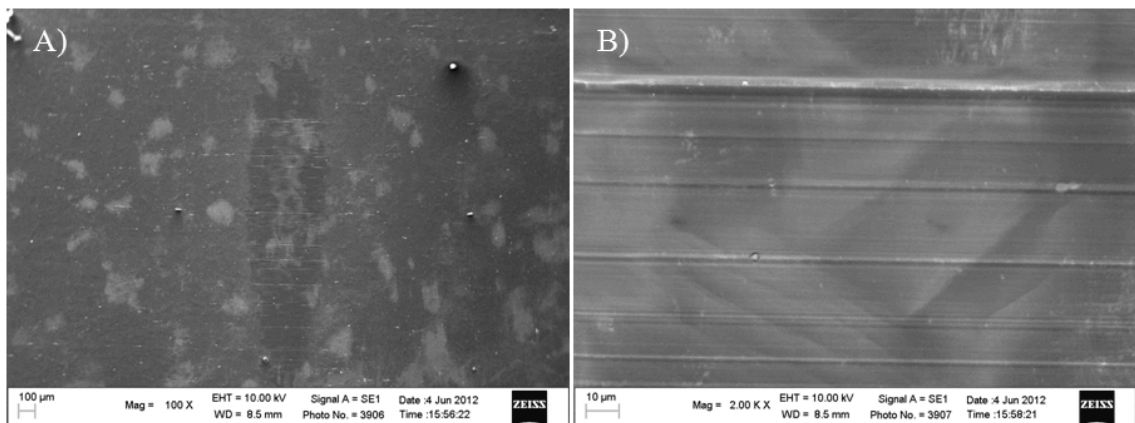


Figura 71, pista di usura a 10 N del campione F (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt) a 100 (A) e 2000 (B) ingrandimenti.

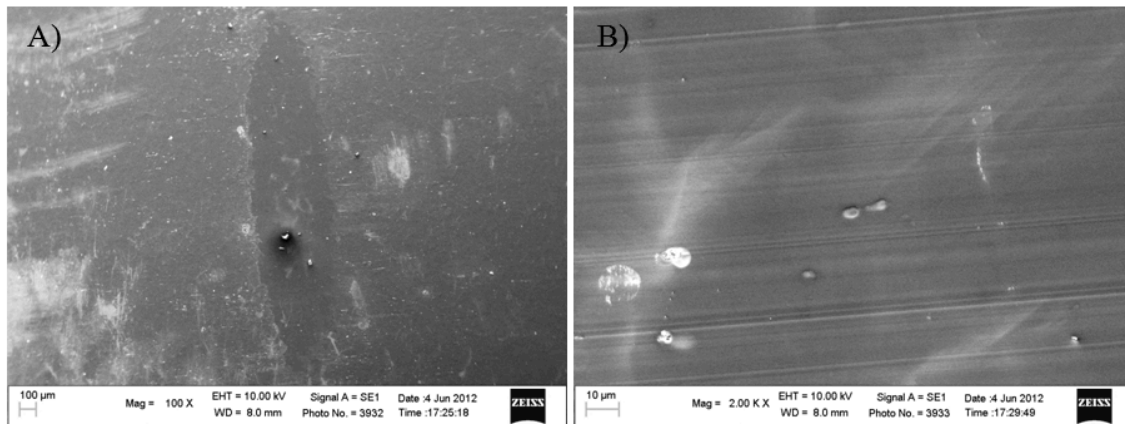


Figura 72, pista di usura a 20 N del campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC) a 100 (A) e 2000 (B) ingrandimenti.

Ad alti carichi, dove è avvenuta la transizione di attrito, che corrisponde al cedimento del rivestimento, l'usura si presenta più severa e la pista risulta di dimensioni maggiori. In questo caso si ha un differente comportamento dei campioni a seconda dell'antagonista contro cui sono posti:

- contro il cilindro non trattato L0 (Nt) le piste di usura sono molto ampie e coinvolgono l'intera larghezza della barretta (Figura 73 B),
- contro il cilindro cementato K0 (LTC) le piste di usura si presentano invece di dimensioni inferiori (Figura 73 A).

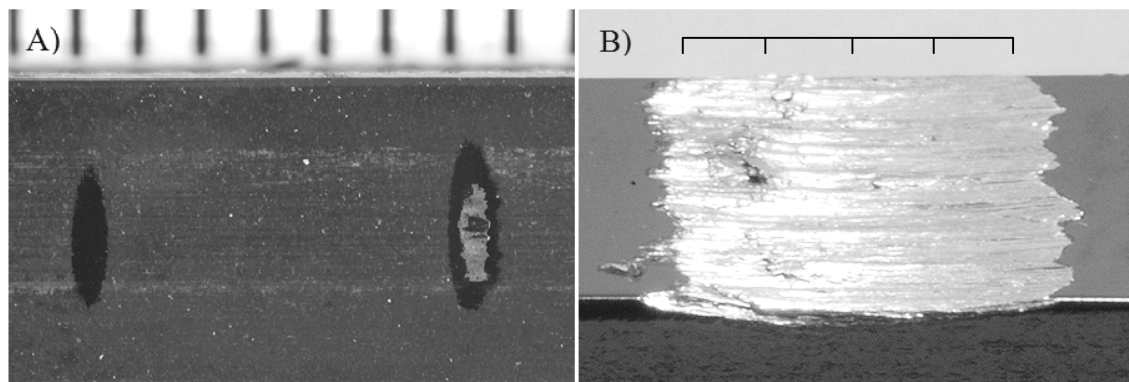


Figura 73, piste di usura da 20 N a sinistra e 40 N a destra su G (LTC a-C:H) contro K0 (LTC) (A) e da 20 N su C (Nt a-C:H) contro L0 (Nt) (B). Le tacche in alto corrispondono ad 1 millimetro.

Al carico di transizione, pari a 20 N per il campione C (Nt a-C:H), esso presenta un'usura di tipo spiccatamente adesivo al centro della pista, dove il substrato è esposto al contatto con l'antagonista (Figura 74 A), mentre i bordi frastagliati indicano che il rivestimento a-C:H si è fratturato fragilmente. Ad ulteriore conferma di ciò, si notino le

cricche conformi, tipiche di un rivestimento duro e fragile su substrato deformabile [34], visibili ad ingrandimenti maggiori (Figura 74 B). I frammenti di usura duri, generati dal rivestimento, tendono a fissarsi sia sul substrato esposto che sul cilindro L0, entrambi molto teneri perché non trattati, generando così un meccanismo di usura abrasiva a due corpi [33] che porta a tassi di usura molto elevati.

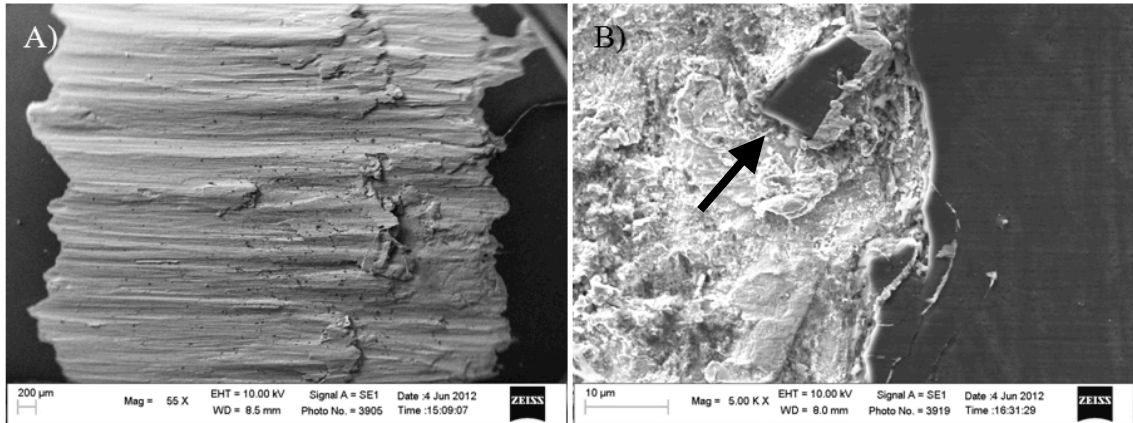


Figura 74, pista di usura a 20 N del campione C (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt) a 55 (A) e 5000 (B) ingrandimenti. La freccia indica un frammento del rivestimento a-C:H fissato sul substrato.

Anche nelle piste di usura di F (LTC a-C:H) contro L0, relative alle prove in cui è avvenuta la transizione (40 N), troviamo una morfologia riconducibile a fenomeni di usura adesiva, meno marcati, e cricche conformi in prossimità del bordo (Figura 75 B) come nel caso precedente. In generale la pista si presenta però di dimensioni inferiori (Figura 75 A) e meno profonda, grazie alla maggiore durezza del substrato, che non permette ai frammenti di usura di fissarsi sul substrato e di realizzare il meccanismo di abrasione a due corpi precedentemente descritto.

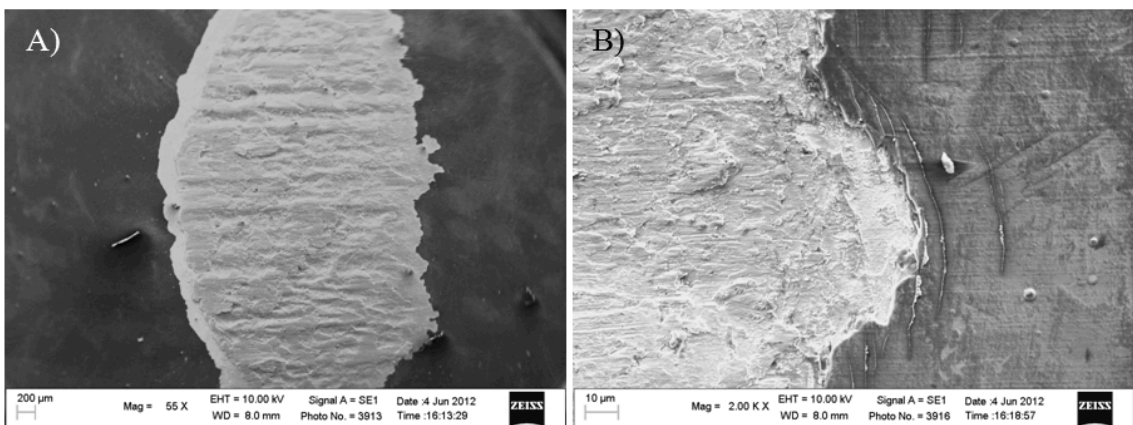


Figura 75, pista di usura a 40 N del campione F (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt) a 55 (A) e 2000 (B) ingrandimenti.

Il campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC) alla transizione (20 N) mostra una pista di usura di dimensioni inferiori se confrontata con le precedenti. La sua morfologia rivela un'usura di tipo adesivo poco marcata ed i bordi appaiono meno frastagliati (Figura 76 A). Aumentando l'ingrandimento sono comunque visibili le cricche conformi (Figura 76 B) ma, anche se il substrato del campione risulta deformabile, non essendo stato sottoposto al trattamento LTC, non sono visibili frammenti di rivestimento fissati sulla superficie del substrato. Questo può essere spiegata per via della maggior durezza del cilindro K0, che può contribuire alla frammentazione dei detriti provenienti dal rivestimento, trasformandoli in granuli di piccole dimensioni e di forme meno angolose, liberi di rotolare all'interfaccia tra i corpi a contatto (usura abrasiva a tre corpi, meno gravosa di quella a due corpi [33]).

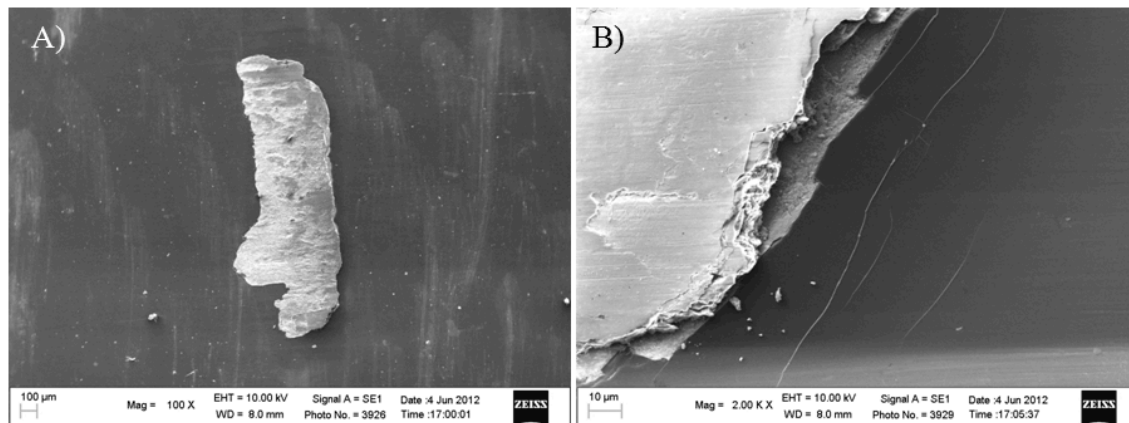


Figura 76, pista di usura a 20 N del campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC) a 100 (A) e 2000 (B) ingrandimenti.

Le considerazioni già espresse possono essere applicate anche alla pista di usura di transizione del campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 avvenuta a 40N. In questo caso troviamo accoppiati i materiali più duri e la pista che ne risulta è la più piccola riscontrata (Figura 77 A). Osservando questa pista si può notare come la parte centrale, nella quale il rivestimento ha ceduto, sia contornata da un alone più scuro nella quale il rivestimento si è consumato senza però cedere. Ad alti ingrandimenti, nella zona a centro pista dove affiora il substrato (Figura 77 B), si osserva un'usura moderata di tipo tribossidativo che non era stata riscontrata nei casi precedenti.

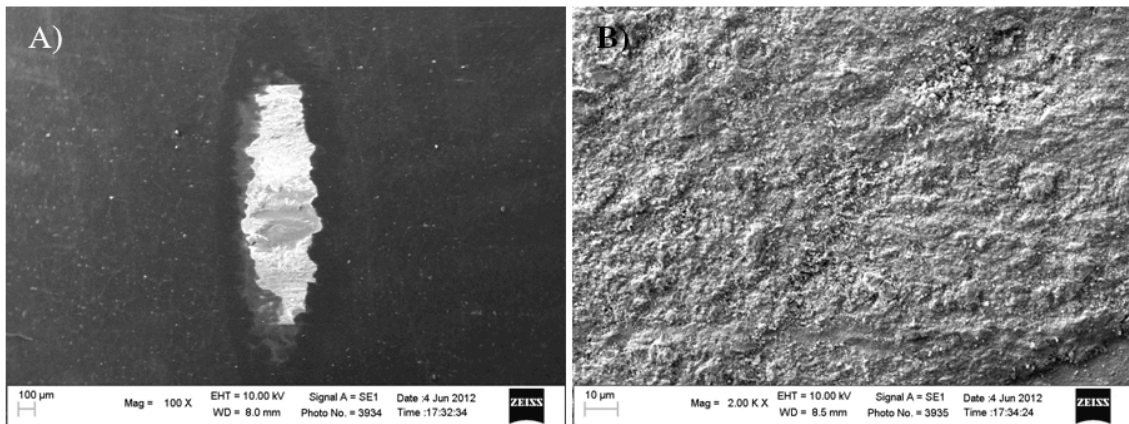


Figura 77, pista di usura a 40 N del campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC) a 100 (A) e 2000 (B) ingrandimenti.

Andando ad osservare i bordi della pista di usura (Figura 78) si può notare come essi presentino un andamento meno frastagliato, in conseguenza di una minore incidenza dei fenomeni di frattura fragile del rivestimento, ed una transizione più graduale dal rivestimento al substrato, indice di assenza di fenomeni di cedimento del rivestimento. Osservando il bordo di entrata (A), ovvero quello in cui il cilindro entra per primo a contatto con il pattino, possiamo notare delle cricche conformi, tuttavia è visibile come il rivestimento non ceda lungo queste cricche ma si consumi gradualmente lasciando un bordo arrotondato. L'analisi EDS (Tabella 16), eseguita nei punti 1, 2 e 3, mostra che il consumo della superficie è avvenuto in maniera graduale mettendo in risalto anche lo strato di CrN nella zona 2. Osservando, infine, il bordo di uscita (B) non si notano cricche conformi ed anche qui il rivestimento risulta consumato gradualmente. L'analisi EDS (Tabella 17) mostra come nella zona 2 sia stato messo in risalto l'interstrato ricco in silicio presente all'interfaccia con il CrN (vedi paragrafo 5.1.1). Questa tipologia di usura del rivestimento risulta essere la migliore: usurandosi in maniera graduale, infatti, il rivestimento mantiene le sue funzioni antiattrito/antiusura e ritarda il più a lungo possibile il contatto metallo-metallo, evitando un brusco innalzamento del coefficiente di attrito (Figura 63) e portando a volumi di usura più bassi (Figura 68).

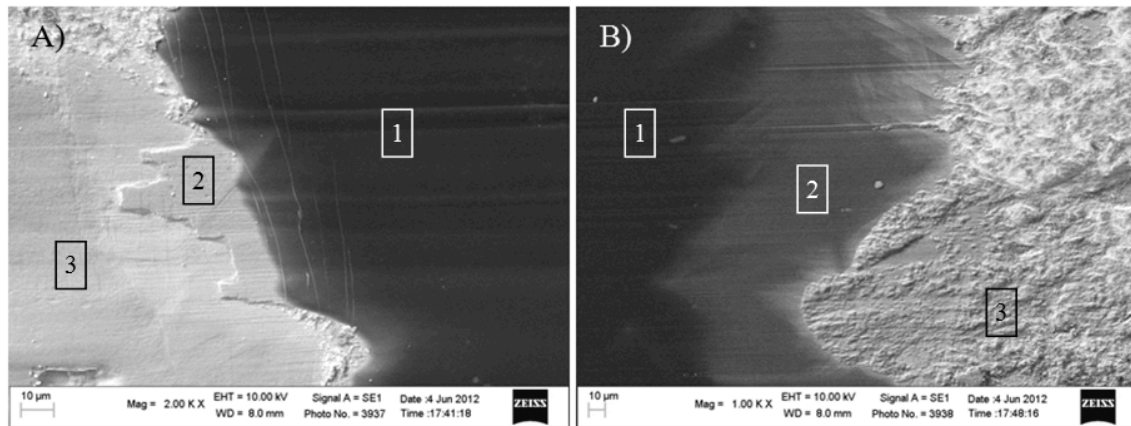


Figura 78, pista di usura a 40 N del campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC) a 2000 (A) e 1000 (B) ingrandimenti.

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3
	% in peso	% in peso	% in peso
C	96,2	2,5	1,9
Si	1,8	0,8	-
O	2,0	10,0	32,9
N	-	10,9	-
Cr	-	57,6	6,0
Fe	-	18,2	50,8
Ni	-	-	8,4
Totale	100,0	100,0	100,0

Tabella 16, risultato dell'analisi EDS nei punti 1, 2 e 3 indicati in Figura 78 (A).

Elemento	Punto 1	Punto 2	Punto 3
	% in peso	% in peso	% in peso
C	97,4	52,1	4,7
Si	0,3	47,9	0,4
O	2,3	-	34,0
Cr	-	-	4,5
Fe	-	-	48,2
Ni	-	-	6,8
Mo	-	-	1,4
Totale	100,0	100,0	100,0

Tabella 17, risultato dell'analisi EDS nei punti 1, 2 e 3 indicati in Figura 78 (B).

6.4.5 Comparazione dei risultati ottenuti con altri campioni

In questo paragrafo i dati tribologici ottenuti analizzando la seconda serie di campioni, dove lo strato LTC non è stato compromesso dalla lucidatura intermedia (vedi paragrafo 6.2), vengono confrontati con quelli ottenuti dalla prima serie di campioni (studiati nell'ambito di una tesi precedente [23]) e quelli ottenuti con gli stessi materiali ma in assenza del rivestimento a-C:H [35].

Confrontando tra loro la prima e la seconda serie di campioni in termini di coefficiente di attrito (Figura 79) emergono comportamenti sostanzialmente simili contro entrambi gli antagonisti, con valori che presentano una maggiore dispersione per carichi bassi, ma che tendono a stabilizzarsi all'aumentare del carico normale.

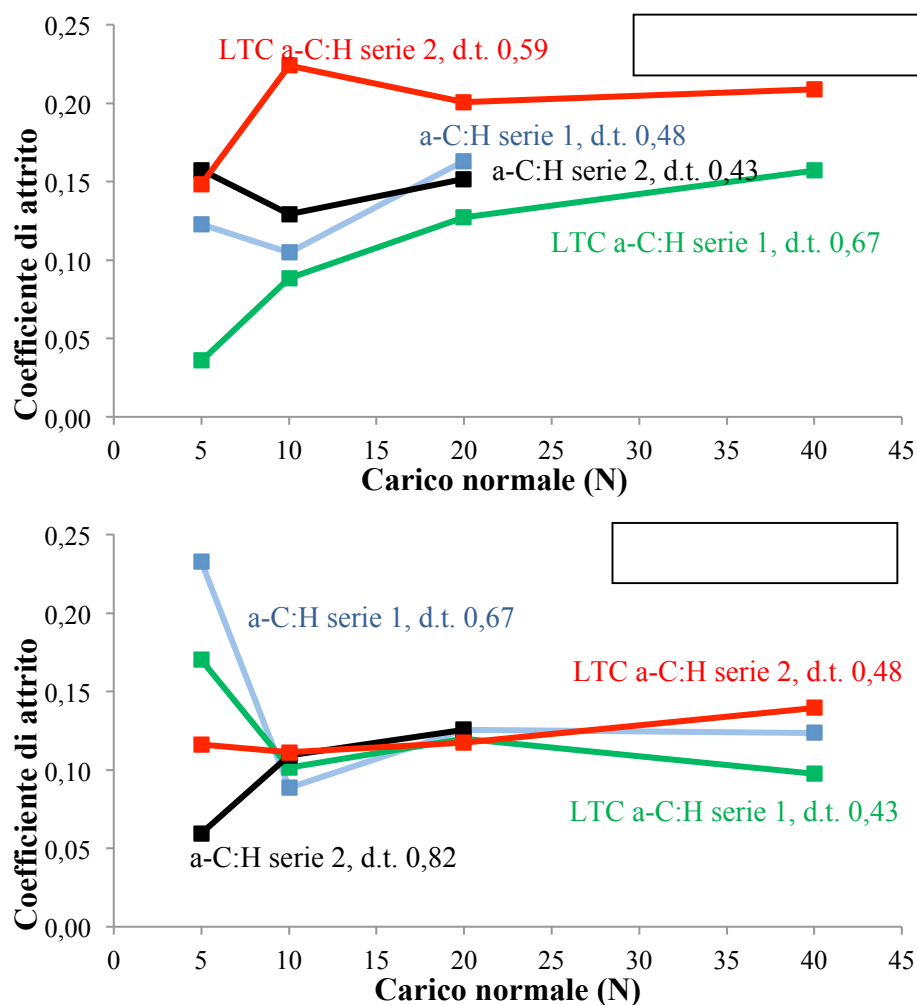


Figura 79, confronto tra prima e seconda serie del coefficiente di attrito in funzione del carico normale contro antagonista in 316L (sopra) ed in 316L LTC (sotto). Sono riportati numericamente i valori di attrito dopo transizione (d.t.).

Confrontando i tassi di usura dopo transizione emerge come questi siano più elevati nel caso della seconda serie rispetto alla prima, a parità di trattamento, contro entrambi gli antagonisti (Figura 80). La giustificazione di tale comportamento è probabilmente dovuta alla maggiore durezza dei detriti provenienti dai campioni rivestiti della seconda serie (Tabella 13), che porta ad un maggior consumo del materiale non rivestito dopo il cedimento del rivestimento. Nel caso dei campioni Nt a-C:H contro il cilindro in 316L LTC, si osserva non solo un maggiore tasso di usura a parità di carico di transizione, ma anche un carico di transizione inferiore. Anche in questo caso, probabilmente, il cedimento anticipato del rivestimento è dovuto all'incremento di durezza dello strato a-C:H, che risulta sfavorevole se non associato ad un incremento di capacità di supporto del carico da parte del substrato deformabile [30] [36] [32].

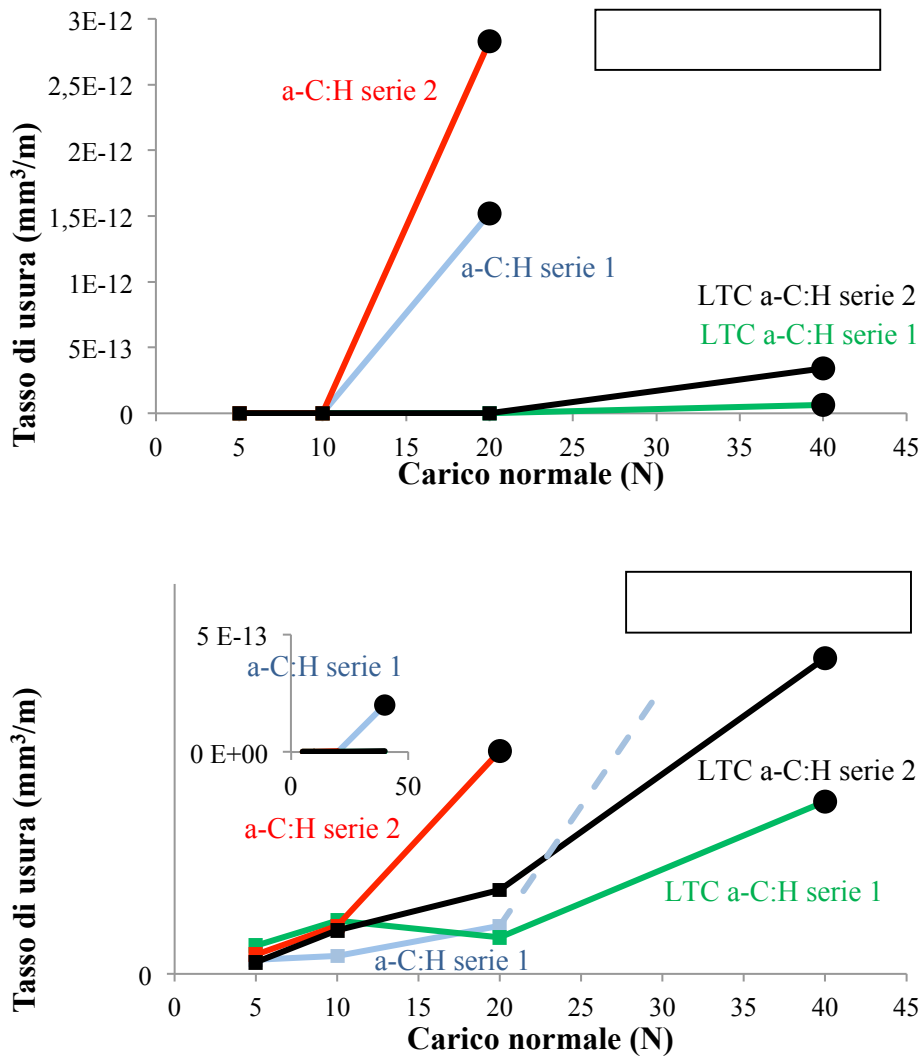


Figura 80, tassi di usura in funzione del carico normale, per i campioni della prima e della seconda serie, contro antagonista in 316L (sopra) ed in 316L LTC (sotto). Sono evidenziati con un disco nero i tassi di usura delle prove in cui è avvenuta la transizione.

I risultati delle prove tribologiche contro substrati non rivestiti, invece, mostrano come il rivestimento a-C:H faccia diminuire fortemente il coefficiente di attrito sia contro l'antagonista in 316L (L0) che contro l'antagonista in 316L LTC (K0) (Figura 81) rispetto ai corrispondenti materiali non rivestiti analizzati in una tesi precedente [35]. Contro L0 il coefficiente di attrito passa da valori compresi tra 0,6 ed 1,1 per gli acciai 316L LTC e non trattato, a valori di circa 0,2 per i rispettivi campioni con rivestimento a-C:H. Nel caso in cui anche l'antagonista sia cementato a bassa temperatura, la differenza aumenta ulteriormente, poiché gli acciai non rivestiti presentano coefficienti di attrito ancora più alti compresi tra 1,0 ed 1,4 mentre i campioni rivestiti a-C:H si attestano comunque intorno a circa 0,2. Dopo la transizione

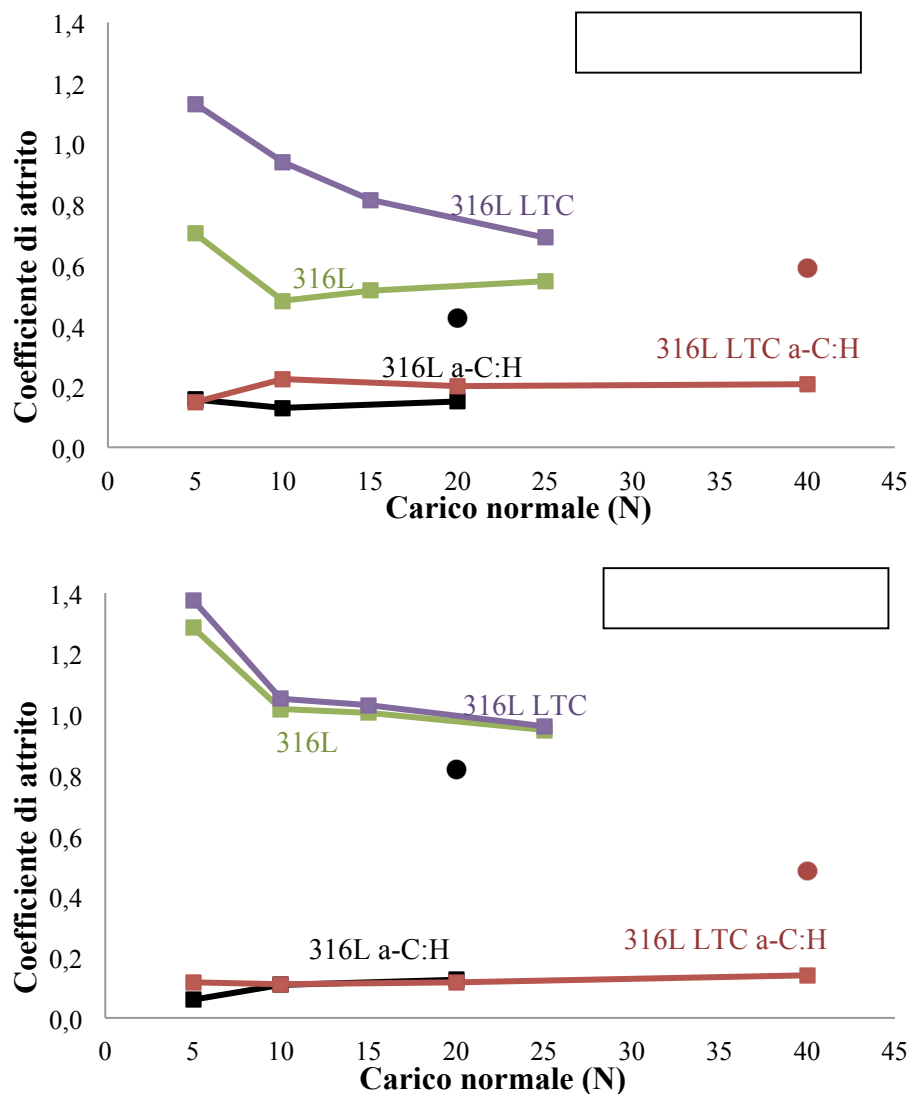


Figura 81, effetto del rivestimento a-C:H sull'andamento del coefficiente di attrito in funzione del carico normale contro l'antagonista in 316L (sopra) ed in 316L LTC (sotto). I punti isolati corrispondono ai valori di coefficiente di attrito dopo la transizione che corrisponde a fine vita del rivestimento a-C:H.

(cedimento del rivestimento a-C:H) il valore di attrito si innalza bruscamente portandosi al livello dei campioni non rivestiti, mantenendosi tutta via leggermente più basso, probabilmente a causa dell'effetto parzialmente lubrificante dei detriti grafitizzati provenienti dall'usura del rivestimento a-C:H. Si può infine notare come la transizione avvenga a 20 N per i campioni non trattati, mentre quest'ultima si manifesta soltanto a 40 N per i campioni LTC, indice questo che lo strato cementato a bassa temperatura svolge una funzione di supporto per lo strato a-C:H, estendendone la vita utile ad un più ampio intervallo di carico.

Analizzando le piste di usura prodotte sulle barrette da ogni prova si è potuto risalire ai tassi di usura che, per i campioni rivestiti a-C:H, si presentano circa di dieci ordini di grandezza inferiori sia contro l'antagonista L0 che contro K0 (Figura 82). Nel caso dei campioni con rivestimento a-C:H l'ultimo punto è frutto di un comportamento ad usura misto: l'usura prima della transizione, infatti, è molto minore rispetto a quando il rivestimento a-C:H viene completamente asportato. Il motivo per cui si manifesta un così alto tasso di usura nella prova a 20 N dell'acciaio 316L a-C:H contro 316L è da ricercarsi proprio nel fatto che la transizione è avvenuta dopo un percorso inferiore rispetto alle altre prove, e quindi il contatto acciaio-acciaio si è protratto per un tempo maggiore. Occorre infine notare come l'usura risulti sempre minore contro il cilindro in 316L LTC: questo comportamento può essere spiegato per via della maggiore durezza di questo materiale che porta ad una fine frammentazione dei detriti di usura abrasivi provenienti dal rivestimento a-C:H, diminuendone così il potere abrasivo.

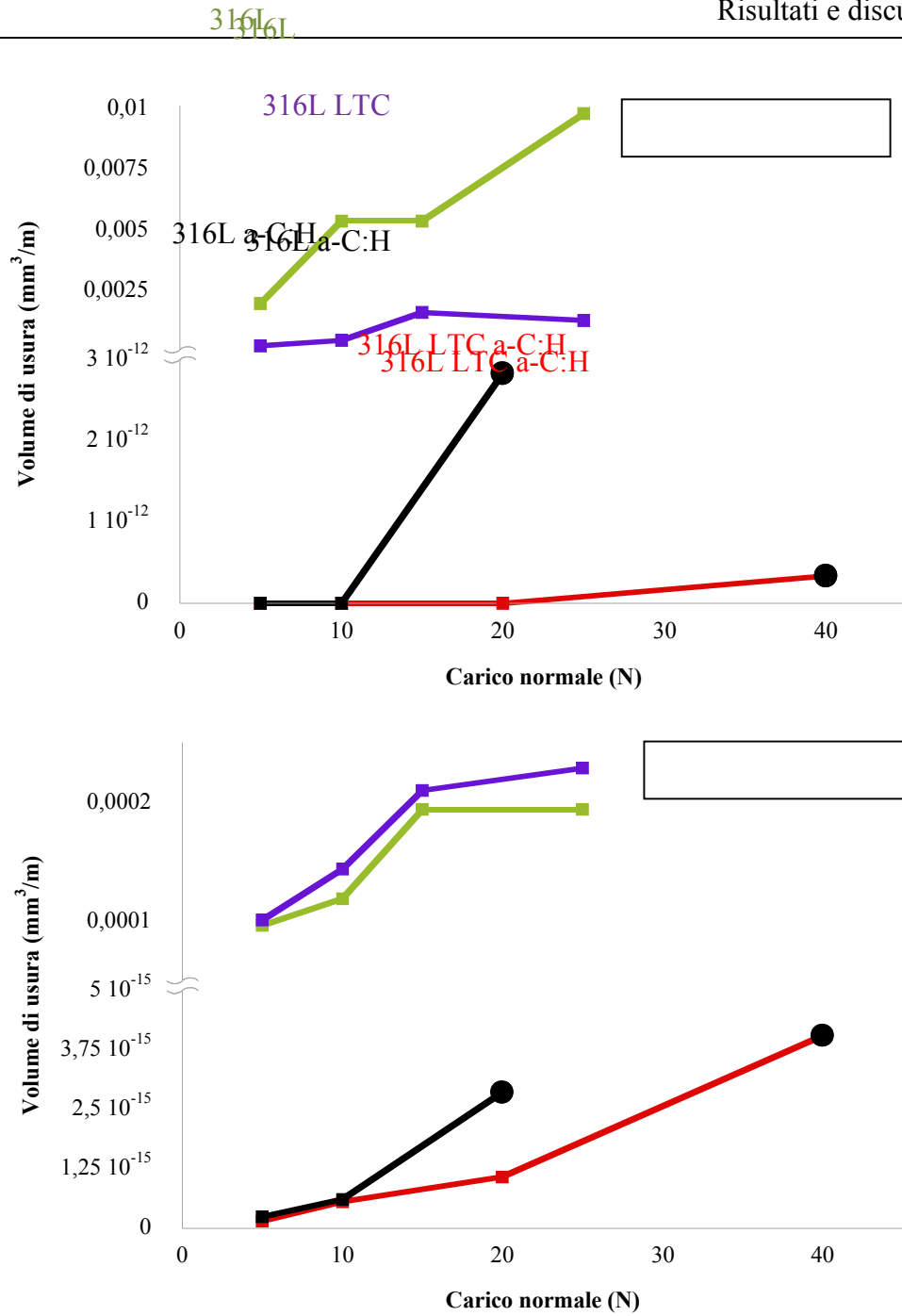


Figura 82, effetto del rivestimento a-C:H sui tassi di usura in funzione del carico normale contro l'antagonista in 316L (sopra) ed in 316L LTC (sotto). Sono evidenziati con un cerchio i tassi di usura delle prove in cui è avvenuta la transizione.

Capitolo 7: CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Grazie agli studi compiuti nell'ambito di questo progetto di tesi, in termini sia di caratterizzazione dei campioni che di analisi del comportamento tribologico, sull'acciaio AISI 316L cementato a bassa temperatura (LTC) con rivestimento a base di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H), si sono potute trarre le seguenti conclusioni:

- La lucidatura dei campioni, necessaria a diminuire la rugosità superficiale per minimizzare la componente abrasiva dell'attrito durante le prove di strisciamento non lubrificato, deve essere effettuata prima del trattamento di cementazione a bassa temperatura. Tale passaggio infatti, volto a prevenire un eccessivo aumento di rugosità durante il trattamento LTC, non può essere effettuato dopo la cementazione per non comprometterne lo spessore efficace, a causa dell'impossibilità di controllare accuratamente la quantità di materiale asportato.
- Il trattamento di cementazione a bassa temperatura (LTC) risulta utile per migliorare la capacità del substrato di supportare il rivestimento a base di carbonio (a-C:H). Questo avviene grazie all'incremento di durezza del substrato stesso, dovuto alla formazione della fase di austenite espansa (*S-phase*) a seguito della sovrasaturazione con carbonio. La miglior capacità di supportare il rivestimento si ripercuote in un miglior comportamento tribologico, in termini di aumento del carico limite e di gradualità nell'usura del rivestimento, rispetto ai campioni non cementati. L'accoppiamento, inoltre, di campioni cementati con cilindri antagonisti cementati a loro volta, porta ad un ulteriore miglioramento delle caratteristiche descritte.
- L'utilizzo del rivestimento a base di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H) si è dimostrato efficiente nel ridurre l'attrito (di oltre 5 volte) e l'usura (di circa 10 ordini di grandezza) rispetto ai rispettivi campioni non rivestiti.

In futuro sarà opportuno effettuare uno studio sullo spessore ottimale dello strato a-C:H, per determinare il miglior rapporto spessore/stress residuo, dato che, nelle prove

tribologiche si osservano cedimenti adesivi a basso carico imputabili ad uno stress residuo troppo elevato.

Inoltre si potranno effettuare prove tribologiche contro cilindri cementati (LTC) e rivestiti con carbonio amorfo (a-C:H), in vista di ulteriori miglioramenti sia in termini di attrito ed usura che in termini di morfologia di cedimento del rivestimento.

Ringraziamenti

Innanzitutto desidero ringraziare il Professor Franco Magelli, in qualità di presidente della facoltà di Chimica Industriale di Bologna, ed il Professor Adamo Fini, quale direttore del Gruppo di Scienza dei Metalli e Metallurgia, per avermi concesso l'utilizzo dei laboratori e delle apparecchiature necessari alla preparazione di questo lavoro di tesi. In particolare ringrazio la Dottoressa Carla Martini che, dopo avermi già seguito nella preparazione dell'elaborato finale per la tesi triennale, ha acconsentito ad assistermi nuovamente per la preparazione di questo lavoro di tesi, rispondendo pazientemente ad ogni mia domanda. Vorrei poi ringraziare la Professoressa Lorella Ceschini, il Dottor Iuri Boromei ed il Dottor Alessandro Marconi che mi hanno assistito durante la parte sperimentale del mio tirocinio, donandomi un aiuto prezioso. Un grazie va anche al Dottor Juri Barbieri, che ha svolto insieme a me la prima parte delle prove qui riportate, ed a tutto il personale della facoltà ed ai ragazzi che direttamente o indirettamente hanno reso possibile la mia esperienza.

Desidero ringraziare il Dottor Vittorio Bordiga (Bodycote SpA) per l'esecuzione dei trattamenti di cementazione a bassa temperatura ed il Dottor Denis Romagnoli (STS Service and Tools) per i rivestimenti a base di carbonio amorfo idrogenato e gli *scratch test*. Inoltre vorrei ringraziare il Dr. Stefano Guicciardi ed il Sig. Cesare Melandri del CNR- Faenza per l'esecuzione delle prove di nano indentazione.

Vorrei ringraziare anche la Professoressa Lilia Pellizzari, la Professoressa Nicoletta Ripani e tutti i professori dell'Istituto Tecnico Industriale Statale Nullo Baldini di Ravenna, è grazie a loro che è potuta nascere in me la passione per la Chimica.

Infine vorrei ringraziare la mia famiglia ed i miei amici, che hanno saputo starmi vicino, comprendermi e sostenermi durante questi anni.

Bibliografia

- [1] Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé, *The Science and Engineering of Materials*, Toronto: Thomson, 2006.
- [2] G. Di Caprio, *Gli Acciai Inossidabili "quarta edizione"*, Milano: Hoepli Editore S.p.a., 2003.
- [3] Unione Europea, *UNI EN 10088, Acciai inossidabili - Parte 1: Lista degli acciai inossidabili*, 2005.
- [4] G. Ubertalli, G.M.M. Mortarino, F. Rosalbino, D. Firrao, «Indurimento superficiale di acciai inossidabili austenitici mediante TIN-PVD e Kolsterizzazione e loro caratterizzazione,» *La metallurgia italiana*, pp. 15-20, Aprile 2008.
- [5] S. Lampman, «Introduction to surface hardening of steels, heat treating,» *ASM Handbook*, vol. IV, pp. 256 - 267, 1991.
- [6] G. Krauss, «Microstructures and Properties of Carburized Steels, Heat Treating,» *ASM handbook*, vol. IV, pp. 363 - 375, 1991.
- [7] R. Foreman, «Pack Carburizing of Steels,» *ASM Handbook*, vol. IV, pp. 325 - 328, 1991.
- [8] C. A. Stickels, «Gas carburizing of steels, heat treating,» *ASM Handbook, ASM International*, pp. 312 - 324, 1991.
- [9] L. Ceschini, E. Lanzoni, G. Sambogna, V. Bordiga, T. Schild, «Tribological behaviour and corrosion resistance of Kolsterised austenitic stainless steel: existing applications in the automotive industry,» *Journal of ASTM international*, vol. 3, n. 2, pp. 1 - 9, 2006.
- [10] L. Ceschini, C. Martini, «Kolsterising», *Encyclopedia of Tribology*, Springer, Editors-in-Chief: J. Wang and Y.W. Chung, In press.
- [11] J. Fontaine, C. Donnet, A. Erdemir, «Fundamentals of the tribology of DLC Coatings,» in *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [12] Verein Deutscher Ingenieure, *VDI 2840, Kohlenstoffschichten Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*, 2005.
- [13] A. Grill, «Diamond-like carbon: state of the art,» *Diamond and related materials*, n. 8, pp. 428-434, 1999.

- [14] S. Neuville, A. Matthews, «A perspective in the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications,» *Thin solid Films*, pp. 6619-6653, 2007.
- [15] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [16] J. Robertson, «Diamond-like amorphous carbon,» *Reports: a review journal*, n. 37, pp. 129-281, 2002.
- [17] G. Straffelini, *Attrito e usura, metodologie di progettazione e controllo*, Milano: Tecniche nuove Editore, 2005.
- [18] ASTM international, «ASTM G77-05(2010), Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test».
- [19] H. Ronkainen, K. Holmberg, «Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings,» in *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [20] T.W. Scharf, I.L.Singer, «Third bodies and tribochemistry of DLC coatings,» in *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [21] Unione Europea, «UNI EN ISO 10028-7, Prodotti piani di acciai per recipienti a pressione, parte 7: acciai inossidabili,» 2008.
- [22] M. Kano, «Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil,» *Tribology international*, n. 39, pp. 1682 - 1685, 2006.
- [23] J. Barbieri, *Cementazione a bassa temperatura e deposizione PACVD di carbonio amorfo (a-C:H) su AISI 316L: studio della microstruttura e del comportamento tribologico*, Ingegneria meccanica, Bologna, 2012.
- [24] A. C. Ferrari, «Non-destructive Characterisation of Carbon Films,» in *Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and Applications*, New York, Springer, 2009, pp. 25-82.
- [25] W. C. Oliver, G. M. Pharr, «Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology,» *Journal of material research*, n. 19, pp. 3-20, 2004.
- [26] M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, G. A. Collins, «The nature of expanded austenite,» *Surface and Coatings Technology*, n. 131, pp. 300 - 306, 2000.

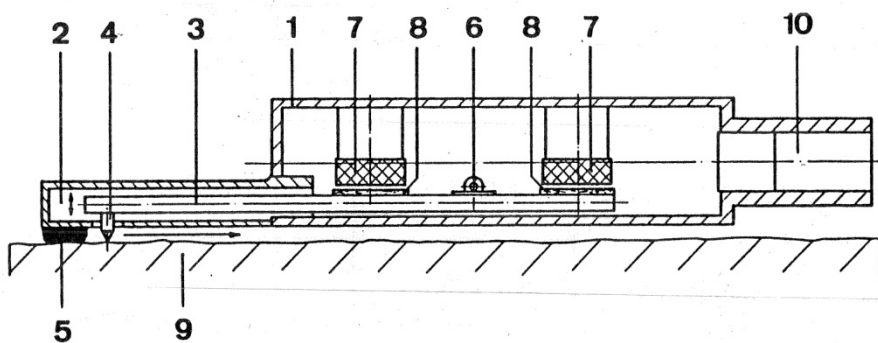
- [27] P. J. Kelly, R. D. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications,» *Vacuum*, n. 56, pp. 159 - 172, 2000.
- [28] T. Bell, «Surface engineering of austenitic stainless steel,» *Surface engineering*, vol. 18, n. 6, pp. 415 - 422, 2002.
- [29] International Organization for Standardization, ISO 20502 (2005), Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing.
- [30] K. Holmberg, A. Matthews, Coatings tribology, properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering; Second edition, Elsevier, 2009.
- [31] W. Gou, G. Li, X. Chu, B. Zhong, «Effect of negative self-bias voltage on microstructure and properties of DLC films deposited by RF glow discharge,» *Surface and coatings technology*, n. 201, pp. 5043-5045, 2007.
- [32] C. Martini, L. Ceschini, B. Casadei, I. Boromei, J. B. Guion, «Dry sliding behaviour of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) coatings on Ti-6Al-4V,» *Wear*, vol. 271, pp. 2025 - 2036, 2011.
- [33] I. M. Hutchings, Tribology: friction and wear of engineering materials, Edward Arnold, 1992.
- [34] S. J. Bull, E.G. Berasetegui, «An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing,» *Tribology international*, n. 39, pp. 99 - 114, 2006.
- [35] V. D. Palumbo, *Cementazione a bassa temperatura di acciai inossidabili austenitici*, Tesi di laurea, Facoltà di ingegneria meccanica, 2010.
- [36] R. P. C. C. Statuti, P. A. Radi, L. V. Santos, V. J. Trava-Airoldi, «A tribological study of the hybrid lubrication of DLC films with oil and Water,» *Wear*, vol. 267, pp. 1208-1213, 2009.
- [37] HommelWerke, Manuale d'istruzione del Tester T2000.
- [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.
- [40] W. Nicodemi, Metallurgia, principi generali, Zanichelli, 2000.

- [41] V. L. Mironov, Fondamenti di microscopia a scansione di sonda, Accademia russa delle scienze, Istituto di fisica delle microstrutture, 2004.
- [42] W. D. Callister Jr. , Fundamentals of materials science and engineering, John Wiley and sons, Inc, 2001.
- [43] P. Vandenabeele, G.M.E. Howell, L.Moens, «A decade of Raman spectroscopy in art and Archaeology,» *Chemical Reviews*, vol. 107, n. 3, 2007.
- [44] R. Cozzi et al, Analisi chimica - moderni metodi strumentali, Zanichelli, 1996.
- [45] L. Nasdala, D. C. Smith, R. Kaindl, M. A. Ziemann, «EMU notes in mineralogy,» vol. 6, n. 7, 2004.
- [46] H. H. Willard, L. L. Merrit Jr., J. A. Dean, F. A. Settle Jr., Instrumental method of analysis, 7th Edition, 1998.

Appendice A: TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE

A.1 Profilometro

Il modello di profilometro utilizzato per la raccolta dati in questo lavoro di tesi è il Tester T2000 HommelWerke, collegato al trasduttore di corsa induttivo TKL 300 (Figura 83). In questo sistema una punta in diamante viene tralata sulla superficie del campione da analizzare, essa è solidale ad un asta che oscilla, 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 ad una distanza nota dalle due bobine che le sovrastano. Nelle bobine circola una corrente alternata ad alta frequenza. Variando la distanza tra piastrine e bobine, a seguito dei movimenti della punta sul campione, 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 [37].



1 Tastatore
2 Avancorpo
3 Asta tastatrice
4 Punta in diamante
5 Pattino

6 Asse di rotazione
7 Coppia di bobine
8 Piastrine in ferrite
9 Pezzo
10 Connettore

Figura 83, schema di funzionamento del trasduttore di corsa induttivo. [37]

Grazie al profilometro si può quantificare la finitura superficiale del campione in diversi parametri: Ra, Rz-I, Rq ed Rt.

Ra è la rugosità media aritmetica, 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 84).

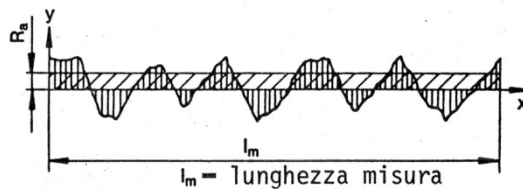


Figura 84, rappresentazione grafica della rugosità media aritmetica. [37]

Rz-I (ISO/DIS 4287/1) rappresenta la media delle profondità, essa corrisponde alla media delle cinque elevazioni maggiori e delle cinque profondità maggiori entro la lunghezza di misura (Figura 85).

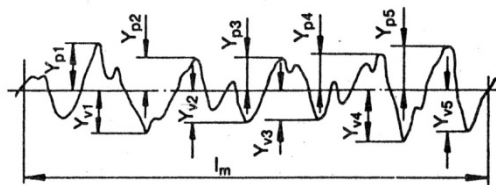


Figura 85, rappresentazione grafica della media delle profondità. [37]

Rq (ISO/DIS 4287/1) è la rugosità media quadratica di tutte le ordinate del profilo, filtrato, entro la lunghezza di misura (Figura 86).

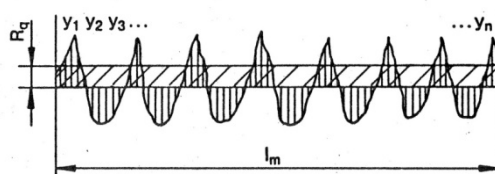


Figura 86, rappresentazione grafica della rugosità media quadratica. [37]

R_t (ISO/DIS 4287/1) rappresenta 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 87) [37].

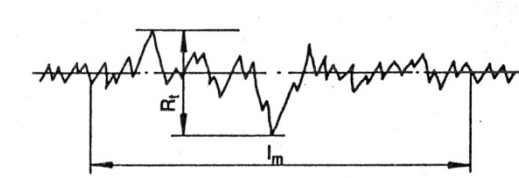


Figura 87, rappresentazione grafica della profondità massima. [37]

A.2 Microscopio elettronico a scansione corredato di microsonda elettronica

Il microscopio elettronico utilizzato per le prove presentate è il modello EVO 50 della Carl Zeiss. Ogniqualevolta occorra osservare particolari di dimensioni inferiori al potere risolutivo del microscopio ottico ci si avvale della microscopia elettronica a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). Tale tecnica, infatti, consente di raggiungere poteri risolutivi dell'ordine di alcuni Angstrom ed ingrandimenti dell'ordina di 10^5 . Dato che, 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. Grazie a queste sue caratteristiche il microscopio elettronico è molto apprezzato per lo studio della morfologia di campioni di piccole e piccolissime dimensioni.

Il microscopio elettronico è composto essenzialmente da (Figura 88):

- un cannone elettronico in cui, un filamento di tungsteno, genera un fascio di elettroni che viene attratto dall'anodo,
- una colonna nella quale il fascio è collimato tramite un sistema di lenti magnetiche e di bobine che lo guidano sulla superficie del campione,
- una camera, posta sotto vuoto, contenente il campione e diversi rivelatori,
- un computer in grado di analizzare l'elevata quantità di dati fornita dal sistema e che permette la "visione" del campione [38].

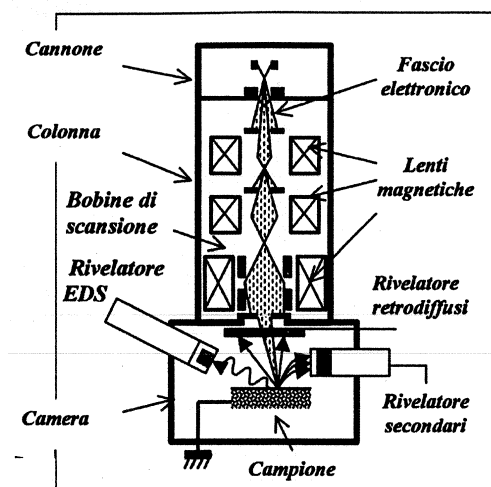


Figura 88, rappresentazione schematica del SEM-EDS. [38]

Quando la superficie del campione è investita dagli elettroni ad elevata energia emessi dalla sorgente, detti elettroni primari, si verificano diversi effetti dovuti alla loro interazione con la materia. In particolare tre segnali sono molto importanti nella microscopia elettronica a scansione:

- gli elettroni secondari,
- gli elettroni retrodiffusi,
- i raggi X.

Ognuno di questi segnali è ottenuto da una parte diversa del campione: quando il fascio elettronico colpisce il campione vi penetra all'interno con una forma detta "a goccia", la parte più superficiale della goccia genera gli elettroni Secondari, scendendo troviamo poi i retrodiffusi ed infine i raggi X che riescono a penetrare maggiormente il campione (Figura 89).

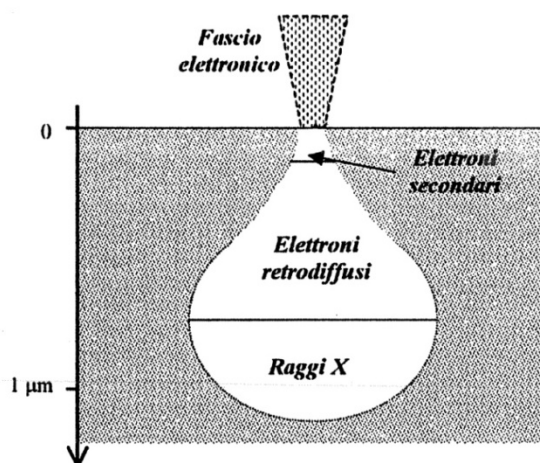


Figura 89, volumi di provenienza dei vari segnali dovuti all'interazione elettroni-campione.

Gli elettroni secondari forniscono informazioni di tipo morfologico e sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dalla superficie con energia inferiore ai 50 eV. Vengono generati ad una profondità di pochi nanometri e scaturiscono dall'interazione del fascio primario con gli elettroni delle orbite più esterne degli atomi del campione.

Gli elettroni 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 un'informazione compositiva permettendo la

visione di un'immagine in bianco e nero, dove gli elementi più chiari sono più pesanti, mentre quelli più scuri sono più leggeri.

La rilevazione e la misura dei raggi X emessi dal campione permette di identificare qualitativamente e semi-quantitativamente gli elementi presenti nelle diverse aree del campione. Generalmente questa tecnica permette di ottenere una risoluzione di circa 1 μm fornendo così preziose informazioni sulla composizione locale del campione. Una delle tecniche utilizzate per la rivelazione dei fotoni X caratteristici è la spettroscopia a dispersione di energia (EDS, *Energy Dispersion Spectroscopy*) [39].

A causa dell'interazione con il fascio elettronico, i campioni da sottoporre ad osservazione tramite SEM, devono essere conduttivi, campioni non conduttivi non permetterebbero al fascio di scaricarsi sul campione e poi, attraverso il supporto, a terra. Pertanto i campioni non conduttivi vengono resi tali rivestendoli con un sottile strato di oro o grafite. La preparazione necessaria a rendere conduttivo il campione non è sempre possibile, inoltre è irreversibile e dispendiosa. Per eliminare questo passaggio, nell'analisi di campioni non conduttivi, sono stati sviluppati più recentemente apparecchi a pressione variabile (VP-SEM) o atmosferica (E-SEM) all'interno dei quali solo il cannone elettronico si trova in alto vuoto [40].

A.3 Microscopio a forza atomica

Il microscopio a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscope*, Figura 90) è uno strumento che permette un'accurata indagine della topografia di piccole superfici. Esso è composto da una leva elastica con una punta (Figura 91) fissata all'estremità libera che viene posta a contatto con il campione. Un laser viene focalizzato sulla parte superiore della punta e, da lì, verso un fotodiodo. Quando il campione viene fatto muovere lateralmente, la punta oscillerà seguendone la morfologia superficiale, ogni oscillazione sposterà il fascio laser dal centro del fotodiodo che invierà un segnale al piezo attuatore, che supporta il campione, facendolo spostare sino a ripristinare la centratura del fascio laser. La misura della corrente necessaria a rifocalizzare il fascio laser è proporzionale allo spostamento della punta dovuto alle asperità presenti sul campione. Misurando l'altezza di una serie di punti disposti a griglia sul campione si riesce a tracciare una mappa topografica della superficie indagata [41].

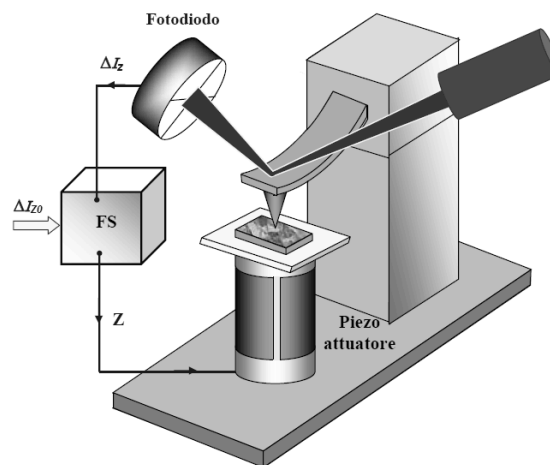


Figura 90, Schema semplificato di funzionamento di un microscopio AFM. [41]

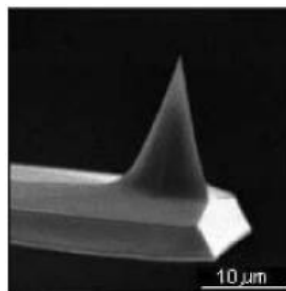


Figura 91, immagine SEM della punta di un microscopio AFM. [41]

A.4 microdurometro e nanoindentazione

Per le prove di durezza si sono utilizzati un microdurometro Wolpert Testor Amsler modello D6700 ed un nanoindentatore XP della ditta MTS.

Entrambi gli strumenti seguono il medesimo principio di funzionamento: 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. Anche la costruzione è la medesima, entrambi comprendono un porta campione mobile, un indentatore di diamante che può essere abbassato fino alla superficie del campione per eseguire la misura ed un microscopio per osservare le impronte effettuate. Nel caso del microdurometro la misura della durezza viene ricavata osservando, tramite microscopio, le impronte lasciate dall'indentatore (di tipo Vickers, Figura 92) e misurandone le diagonali da inserire poi nella formula: $HV = 1.854 \times g / d^2$, dove g corrisponde al peso in Kg applicato alla punta e d alla media delle due diagonali in mm [42].

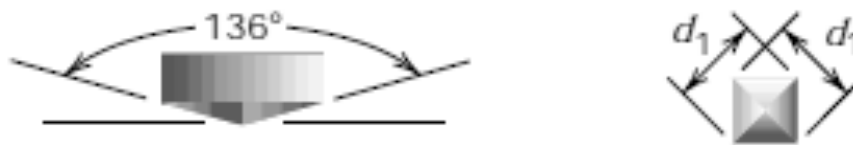


Figura 92, geometria dell'indentatore Vickers. [42]

Nel caso della prova di nanoindentazione, invece, si misura direttamente lo spostamento della punta, di tipo Berkovich, che penetra nel materiale. Dato che la penetrazione è dovuta sia alla deformazione plastica del campione, che alla deformazione elastica, si riescono così a calcolare sia la durezza che il modulo di Young del materiale in esame. In particolare durante la penetrazione della punta, nella fase di carico, viene misurata la massima penetrazione raggiunta, una volta rimossa la punta l'impronta, risentendo dell'elasticità del campione, si rimpicciolirà permettendo così di misurare una seconda profondità dovuta solo alla deformazione plastica (Figura 93) [25].

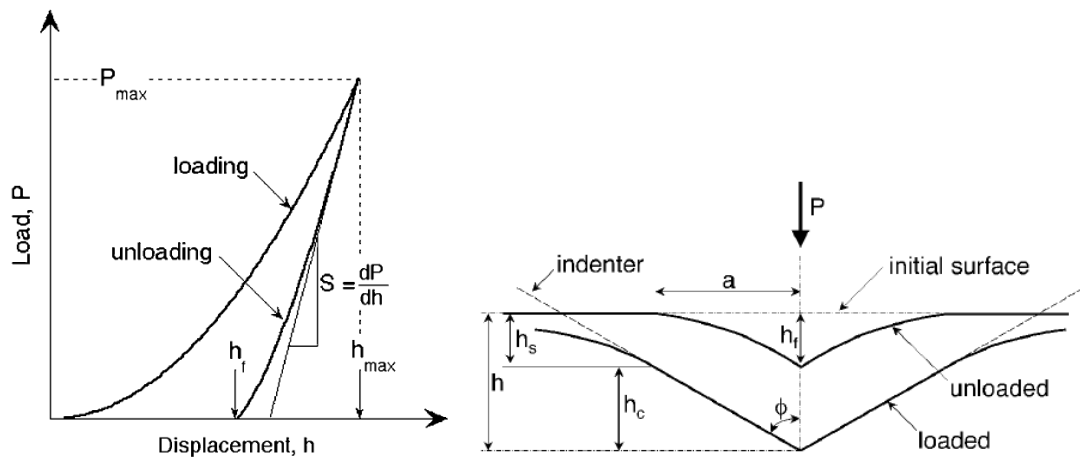


Figura 93, andamento della profondità di penetrazione in funzione del carico applicato (sinistra) ed impronta risultante con e senza carico applicato (destra). [25]

A.5 Scratch test

Lo *scratch test* è una prova che permette di valutare l'adesione di un rivestimento, generalmente ceramico, al substrato che ne è stato rivestito. L'apparecchio utilizzato per queste prove è il modello Scratch Tester Millennium 200 della ditta Tribotechnic. Esso si compone un supporto porta campione, che può essere mosso lungo le coordinate XY, e di un asta con punta in diamante Rockwell C 120 (punta conica con angolo di 120°) che va a sfregare contro la superficie del campione sotto ad un carico noto crescente producendovi un graffio (Figura 94).

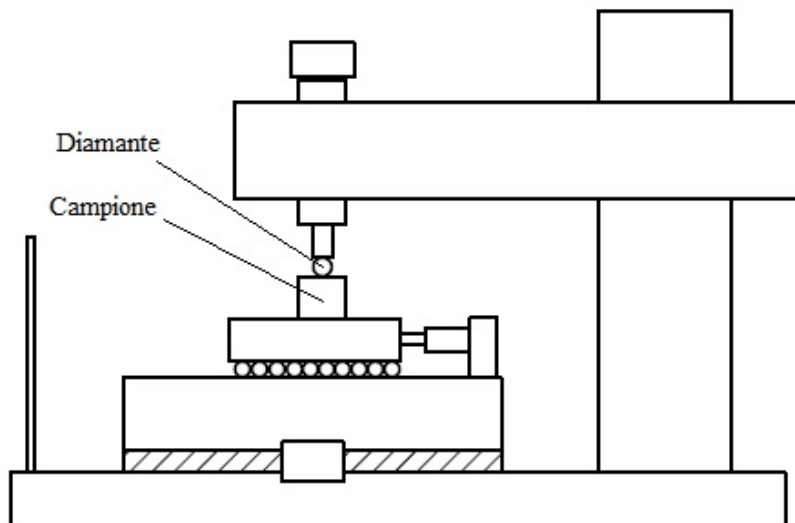


Figura 94, schema generico di uno *scratch tester*. [29]

Il graffio prodotto durante lo *scratch test* viene poi osservato tramite microscopio per osservare le tipologie di cedimento e determinare i carichi corrispondenti. Si identificano pertanto tre carichi critici (Figura 95):

- L_{C1} , oltre il quale si ha cricatura del rivestimento,
- L_{C2} , al quale si ha il primo distacco del rivestimento,
- L_{C3} , oltre il quale il rivestimento è completamente distaccato.

Per ognuno di questi carichi critici sono riportate dalla normativa ISO 20502 (2005) molteplici varianti di distacco, che indicano diversi tipi di comportamento del rivestimento [29].

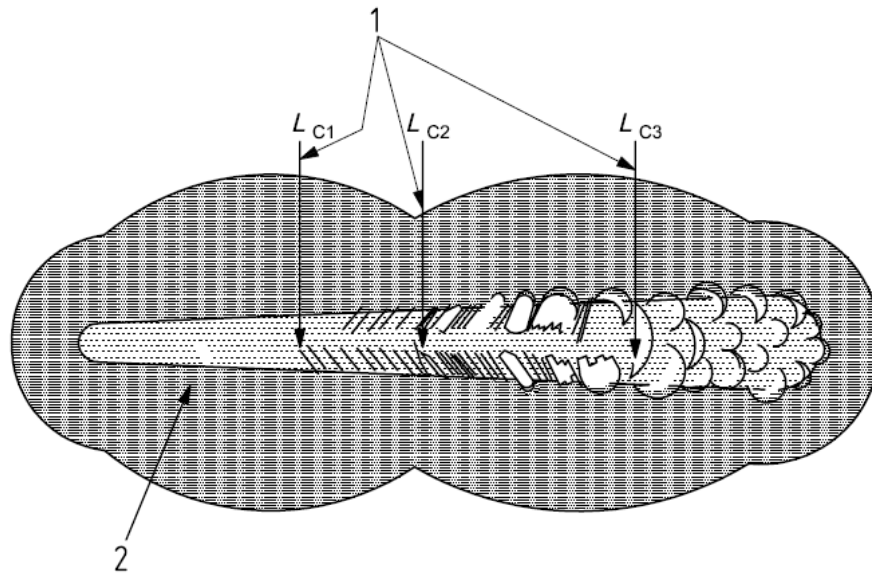


Figura 95, carichi critici di distacco, osservabili su di un graffio, prodotto durante *scratch test*. [29]

A.6 Spettroscopia micro-Raman

L'apparecchio che si è utilizzato per questo lavoro di tesi è il Renishaw inVia abbinato al microscopio Leica DMLM. La spettroscopia Raman è una particolare tecnica spettroscopica che permette un'indagine strutturale dei campioni analizzandone il comportamento vibrazionale e rotazionale delle molecole, i vari legami, l'ambiente chimico, la fase e la struttura cristallina. Particolarmente degna di nota è la sua capacità di registrare spettri molecolari ad alta risoluzione spaziale (fino ad $1\mu\text{m}$). La Spettroscopia Raman permette l'indagine non distruttiva degli oggetti nonché l'esame di campioni inglobati. [43]

Il principio su cui si basa la tecnica Raman è la diffusione di una radiazione monocromatica incidente sul campione in esame. Quando una radiazione elettromagnetica incide su di un campione si possono verificare diversi fenomeni di interazione i quali sono tutti interpretabili come un iniziale trasferimento di energia dalla radiazione alla materia, seguito da una completa remissione dell'energia sotto varie forme. Questi fenomeni comprendono:

- assorbimento, se la radiazione incidente ha energia pari ad una possibile transizione elettronica all'interno degli atomi del campione,
- riflessione o trasmissione: se non interagisce con la materia,
- diffusione: se interagisce senza causare transizioni energetiche.

I meccanismi di diffusione possono essere classificati a loro volta sulla base della differenza tra l'energia dei fotoni incidenti e quella dei fotoni diffusi. Si distinguono, allora:

- l'effetto Rayleigh in cui una piccola parte del fascio incidente (meno dell'1%) viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza di incidenza, l'intensità della diffusione risulta direttamente proporzionale alla quarta potenza della v della luce incidente, questo fenomeno costituisce l'evento più frequente;
- l'effetto Raman in cui una percentuale di luce ancora minore (meno di 1 ppm) subisce diffusione anelastica, viene cioè diffusa con una frequenza più alta o più bassa di quella originaria; la differenza di energia tra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticsearchamente corrisponde ai livelli energetici vibrazionali della molecola diffondente [44].

Sia nelle interazioni elastiche, che generano la diffusione Rayleigh (Figura 96 a), sia in quelle anelastiche, si può immaginare che le molecole colpite passino ad uno stato energetico “virtuale” $h\nu_0$, da cui decadono emettendo fotoni. L’interazione anelastica ha due possibilità:

- la molecola decade ad uno stato vibrazionale eccitato $h\nu_0 - h\nu_1$, emettendo un fotone ad energia minore di quello incidente (b),
- la molecola già presente in uno stato vibrazionale eccitato $h\nu_1$ decade dallo stato virtuale allo stato fondamentale emettendo un fotone ad energia $h\nu_0 + h\nu_1$, maggiore di quella incidente (c).

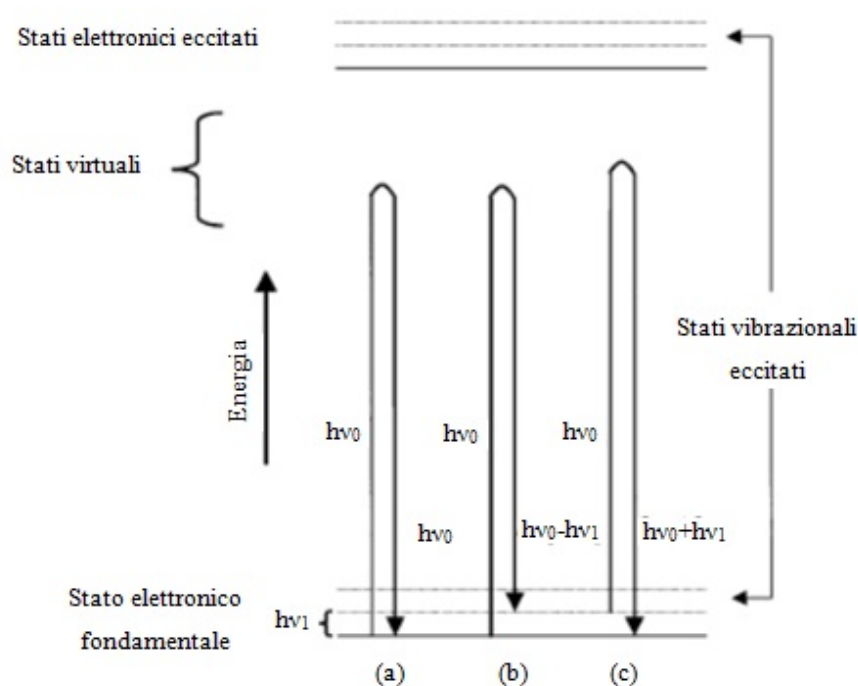


Figura 96, scambi di energia coinvolti nella diffusione Rayleigh (a) e nella diffusione Raman (di tipo Stokes (b) e anti-Stokes (c)).

Lo spettro Raman di una molecola irraggiata da luce monocromatica sarà quindi caratterizzato da tre tipi di segnali (Figura 97):

- la radiazione Rayleigh, nettamente la più intensa dello spettro, avente la stessa lunghezza d’onda della radiazione incidente ed energia $h\nu_0$,
- i segnali corrispondenti alle interazioni anelastiche in cui sono emessi fotoni ad energia minori di quelli incidenti: le cosiddette linee Stokes, con energia $h\nu_0 - h\nu_1$,

- i segnali corrispondenti alle interazioni anelastiche in cui sono emessi fotoni ad energia maggiore di quelli incidenti: le così dette linee anti-Stokes, con energia $h\nu_0 + h\nu_1$.

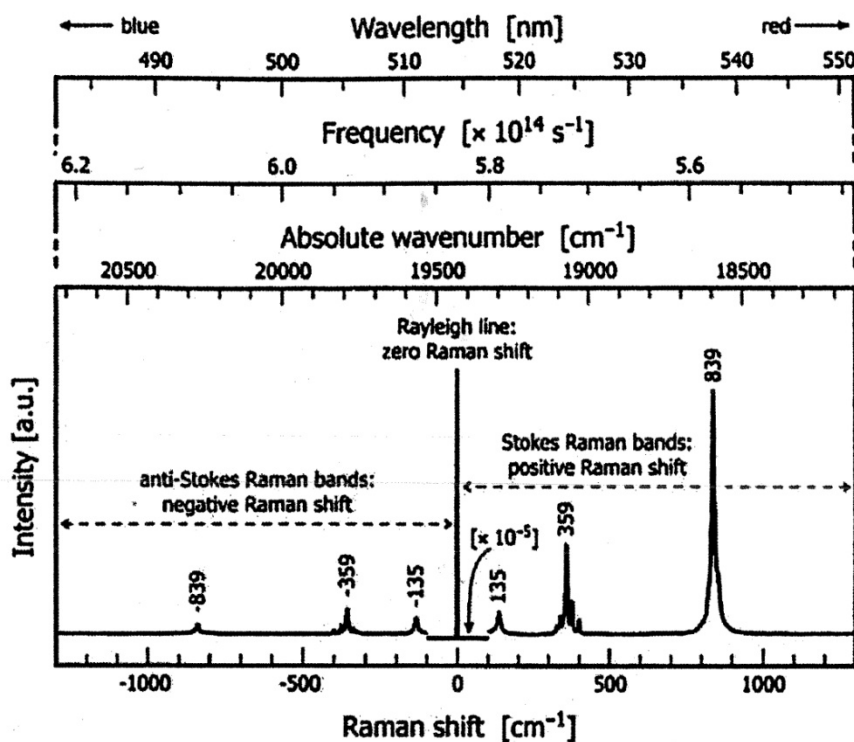


Figura 97, spettro Raman: linee Rayleigh, Stokes ed anti-Stokes. [45]

A temperatura ambiente il livello vibrazionale fondamentale è più popolato rispetto ai livelli eccitati, quindi le linee Stokes sono generalmente più intense delle anti-Stokes.

Inoltre le linee Stokes e quelle anti-Stokes sono simmetriche alla linea Rayleigh (differendo entrambe di $h\nu_1$ rispetto alle Rayleigh).

Le informazioni che lo spettro Raman di una molecola può dare discendono quasi esclusivamente dalle righe Stokes. La radiazione Rayleigh non fornisce alcuna informazione, dato che mostrano la stessa energia in ogni campione (cioè quella del laser con cui vengono colpite) mentre le righe anti-Stokes sono generalmente di intensità troppo bassa per essere rilevate e possono essere sfruttate soltanto per indicare la temperatura del campione, in base al rapporto con l'intensità delle righe Stokes. Le righe Stokes invece, sono legate ai gruppi funzionali della molecola del campione ed ai loro modi di vibrazione, sono quindi sfruttate a scopo diagnostico per identificare qualitativamente i composti presenti nel campione.

In un tipico esperimento Raman un laser viene focalizzato sul campione attraverso una serie di obiettivi (5x, 10x, 20x, 50x), grazie ai quali si può raggiungere una risoluzione spaziale di $\sim 1 \mu\text{m}^2$. La radiazione raggiunge il campione con una potenza settata tramite una serie di filtri a differente densità ottica, per evitare modificazioni dello stesso dovute a surriscaldamenti. La microscopia Raman adotta essenzialmente la configurazione dello spettrofotometro a dispersione (con monocromatore). In questi strumenti, la luce diffusa è raccolta attraverso un filtro *notch* e focalizzata in un monocromatore che separa le differenti energie dello *scattering* Raman. Quindi la radiazione è focalizzata su un sensore CCD che la tramuta in un segnale elettrico che può essere gestito tramite computer (Figura 98).

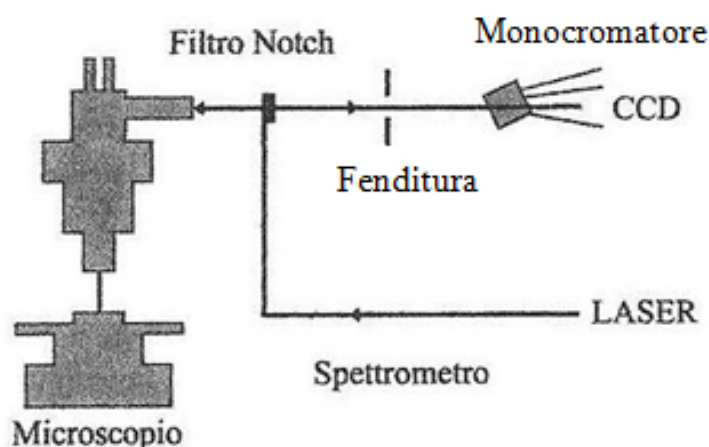


Figura 98, schema di un microscopio interfacciato con sonda Raman.

Il filtro *notch* ha il compito di separare l'emissione Rayleigh da quella diffusa per effetto Raman perché altrimenti la diffusione di Rayleigh, più intensa di quella Raman, coprirebbe totalmente quest'ultima. Il filtro, quindi, blocca la luce con la stessa frequenza del laser utilizzato e fa passare le altre frequenze. Caratteristiche importanti della Spettroscopia Raman sono:

- specificità dei risultati, ciascuno spettro Raman è una sorta di impronta digitale della molecola esaminata,
- grande diffusione di banche dati spettrali, che permettono un veloce confronto con i risultati sperimentali,
- il campione non richiede nessuna manipolazione particolare,

- possibilità di analizzare con successo sia campioni organici che campioni inorganici,
- uso combinato di apparecchiature standard con microscopi ottici che ha sviluppato la branca del micro-Raman, particolarmente adatta all'analisi di micro-campioni [43] [44].

A.7 Tribometro pattino su cilindro

Il tribometro utilizzato in questo lavoro di tesi è stato costruito dall'istituto di metallurgia riadattando un tornio. Al mandrino viene fissato solidalmente il cilindro che fungerà da antagonista e verrà poi posto in rotazione dal motore del tornio. Un braccio porta campione permette l'afferraggio dei campioni e li porta a contatto con il cilindro volvente, permettendo al contempo la regolazione del carico normale (Figura 99).

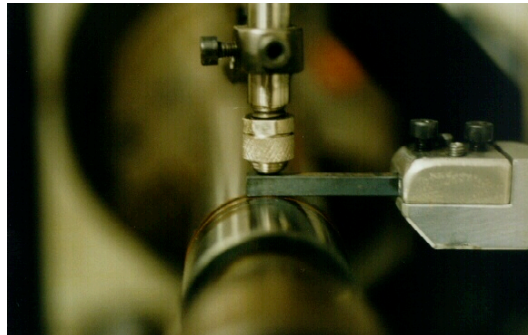


Figura 99, particolare del braccio porta campione del tribometro utilizzato.

Durante la prova una cella di carico misura la forza tangenziale da cui si risale al coefficiente di attrito ed un trasduttore di spostamento (LVDT) determina lo spostamento del campione verso il cilindro dovuto all'usura di sistema (Figura 100).

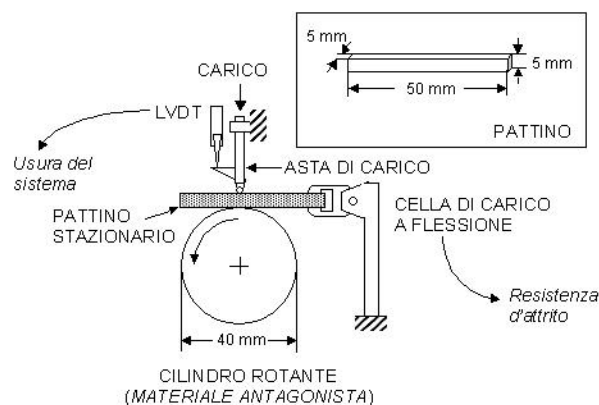


Figura 100, schema di funzionamento del tribometro.

Un computer, infine, raccoglie ed elabora i dati in continuo permettendo di ricostruire l'andamento di attrito ed usura per l'intera durata della prova.

A.8 Stereomicroscopio abbinato a videocamera

Lo stereomicroscopio utilizzato in questo lavoro è il modello SMZ-10 di Nikon con abbinata una videocamera Panasonic GP-KR222E. Lo stereomicroscopio è un microscopio che permette la visione binoculare del campione in esame grazie all'utilizzo di due obiettivi distinti. Il risultato è la percezione dei rilievi degli oggetti, quindi, una visione stereoscopica del campione in esame. Lo stereomicroscopio permette la visione degli oggetti in luce riflessa ed a vari ingrandimenti.

I campioni possono essere osservati allo stereomicroscopio senza alcun tipo di preparazione preliminare, pertanto questo strumento risulta molto utile quando:

- si deve osservare inizialmente il campione per averne una visione immediata d'insieme prima di passare a tecniche che permettono maggiori ingrandimenti,
- si deve poter manipolare il campione durante l'osservazione per visionarlo completamente,
- si devono vedere rilievi e concavità presenti nel campione,
- si deve documentare per via fotografica quanto osservato.

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.

B.1 Risultati della prima serie

B.1.1 Campione 3 (Nt a-C:H) contro cilindro L0 (Nt)

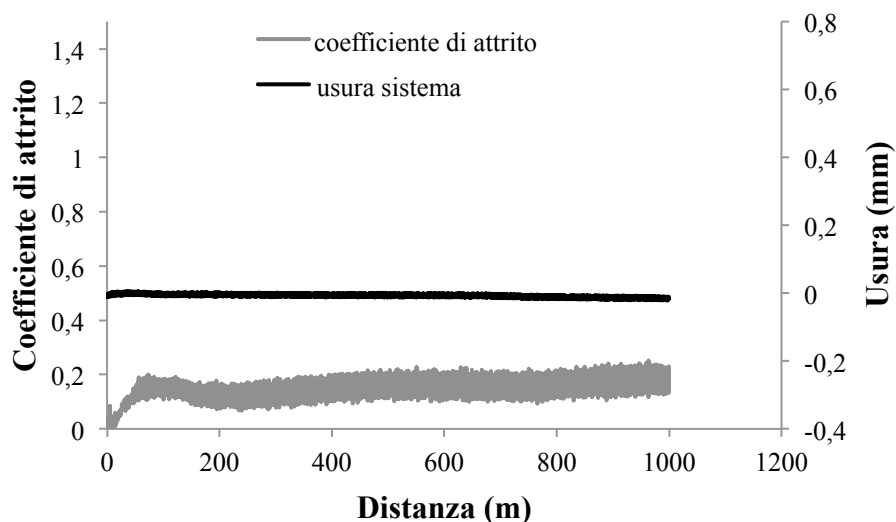


Figura 101, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N per il campione 3 (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

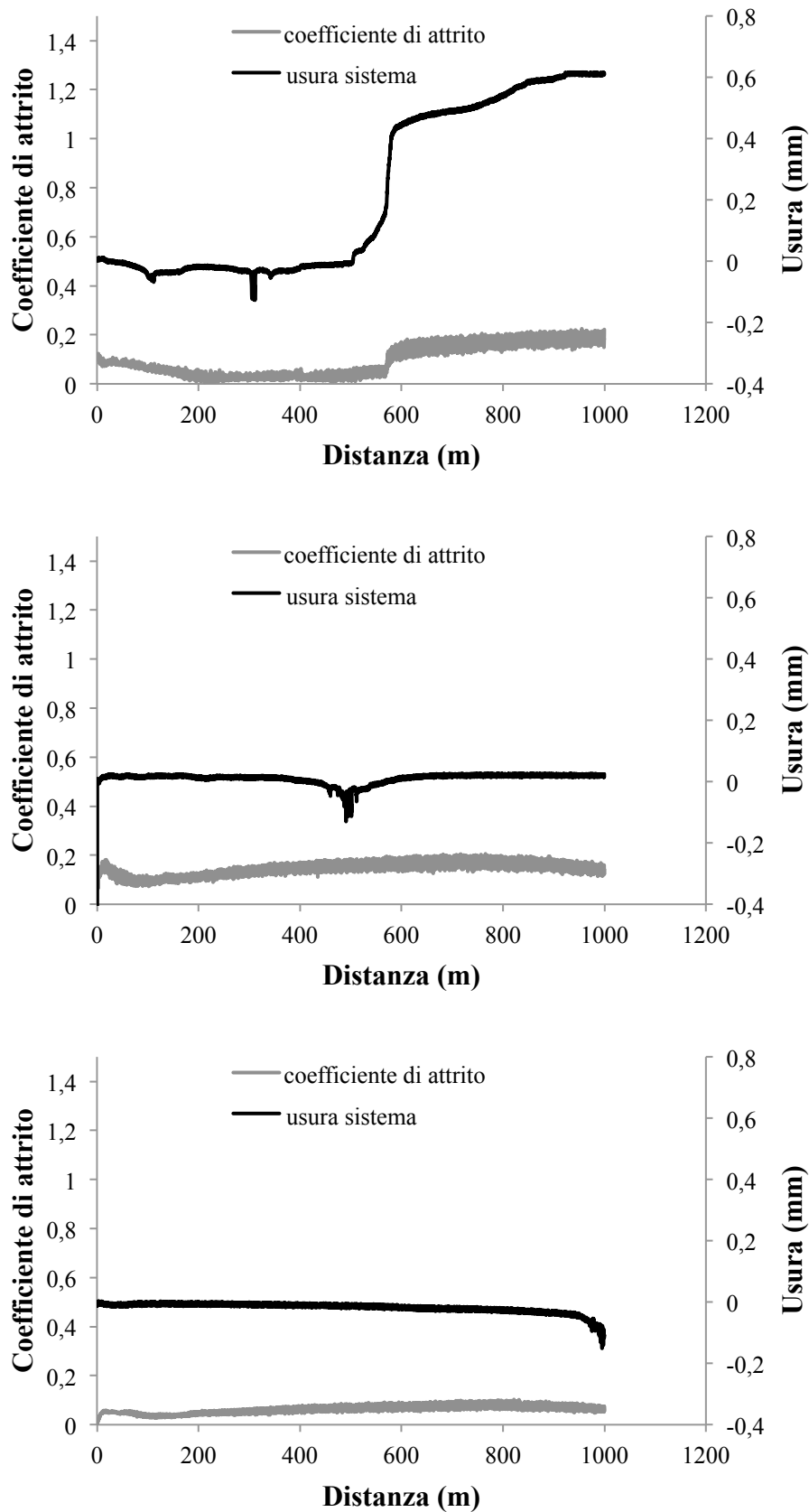


Figura 102, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra) e 10 N (al centro e sotto) per il campione 3 (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

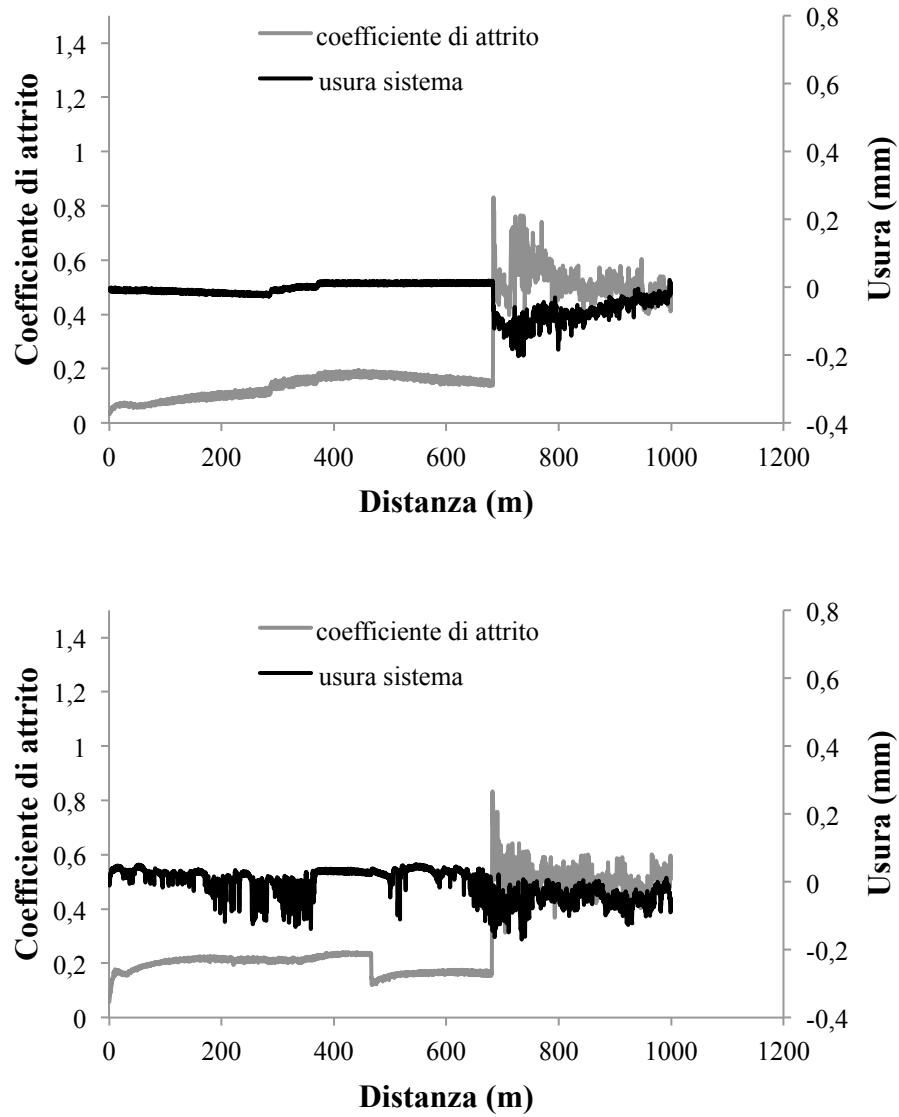


Figura 103, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N (sopra e sotto) per il campione 3 (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

B.1.2 Campione 7 (LTC a-C:H) contro cilindro L0 (Nt)

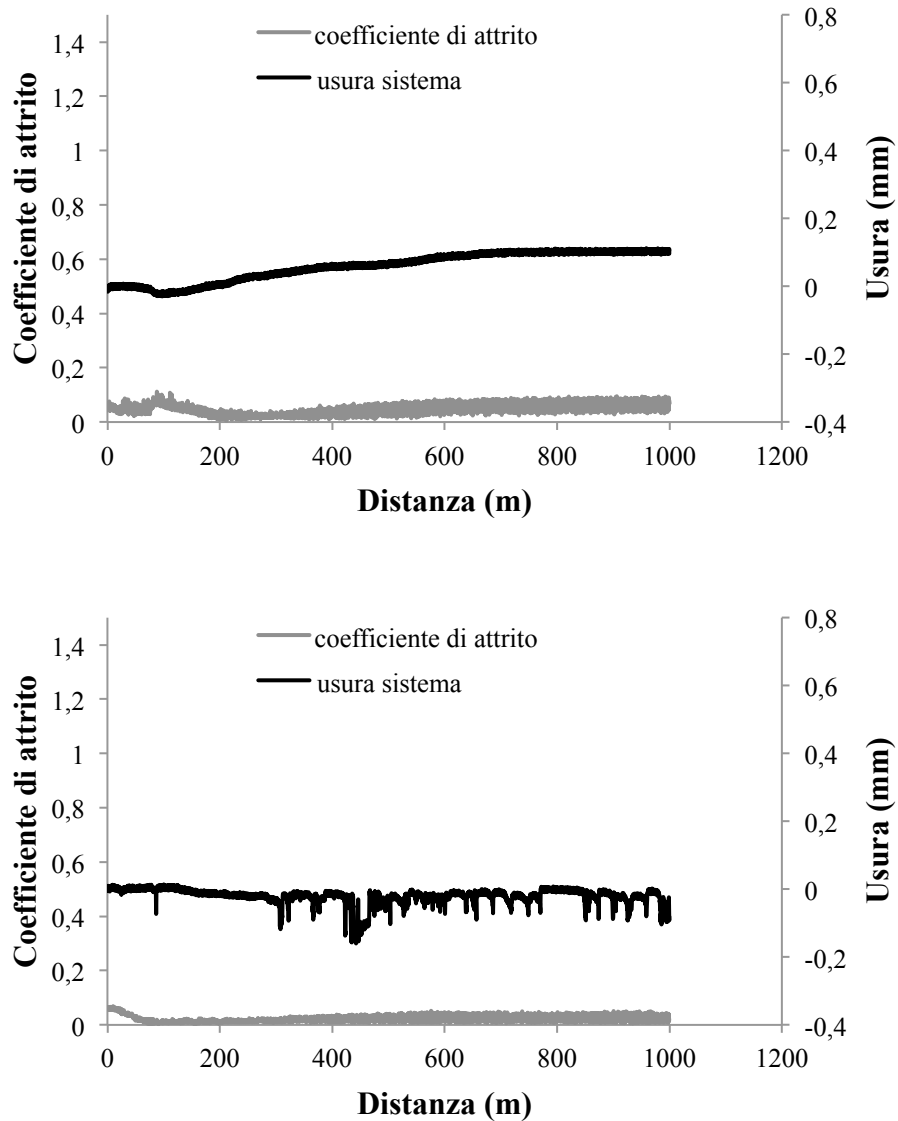


Figura 104, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione 7 (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

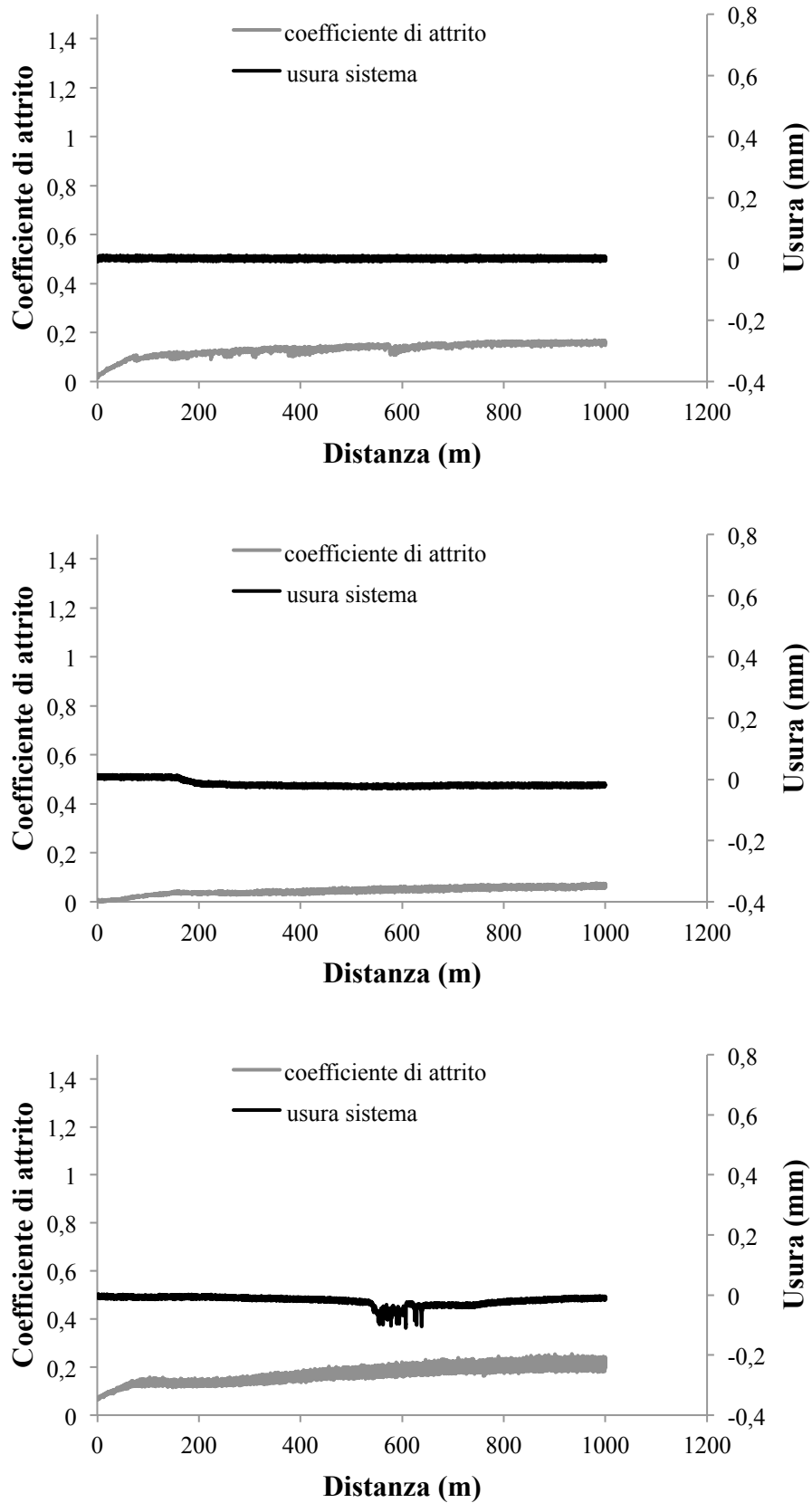


Figura 105, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra e al centro) e 20 N (sotto) per il campione 7 (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

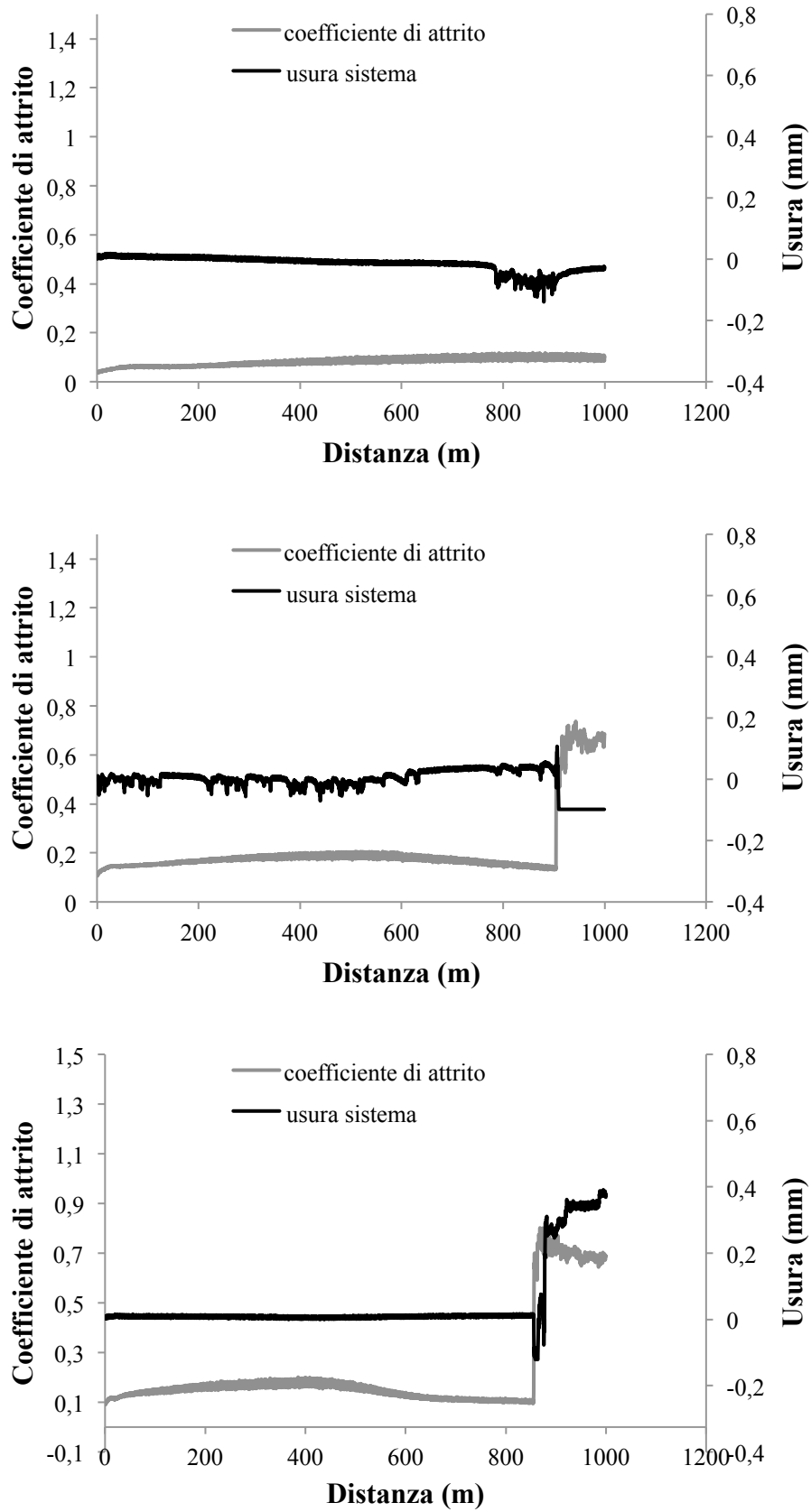


Figura 106, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N (sopra) e 40 N (al centro e sotto) per il campione 7 (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

B.1.3 Campione 2 (Nt a-C:H) contro cilindro K0 (LTC)

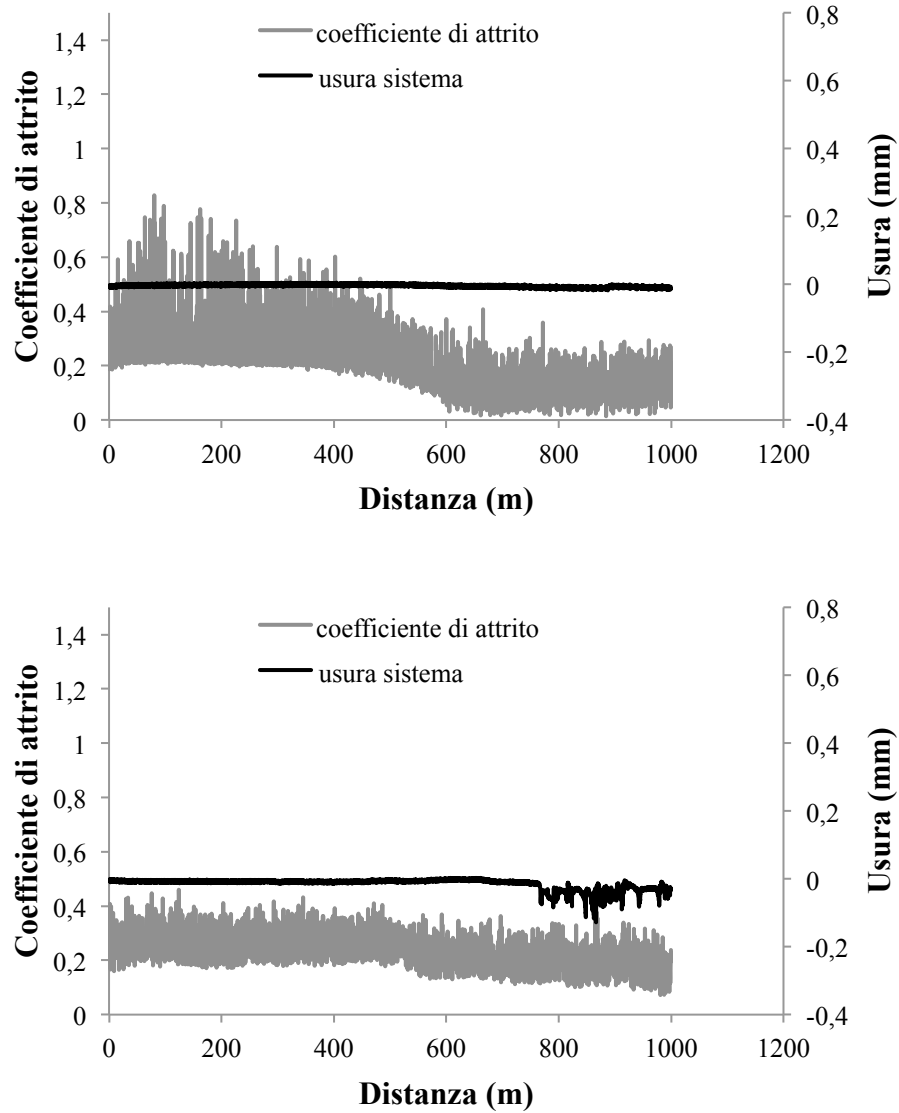


Figura 107, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione 2 (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

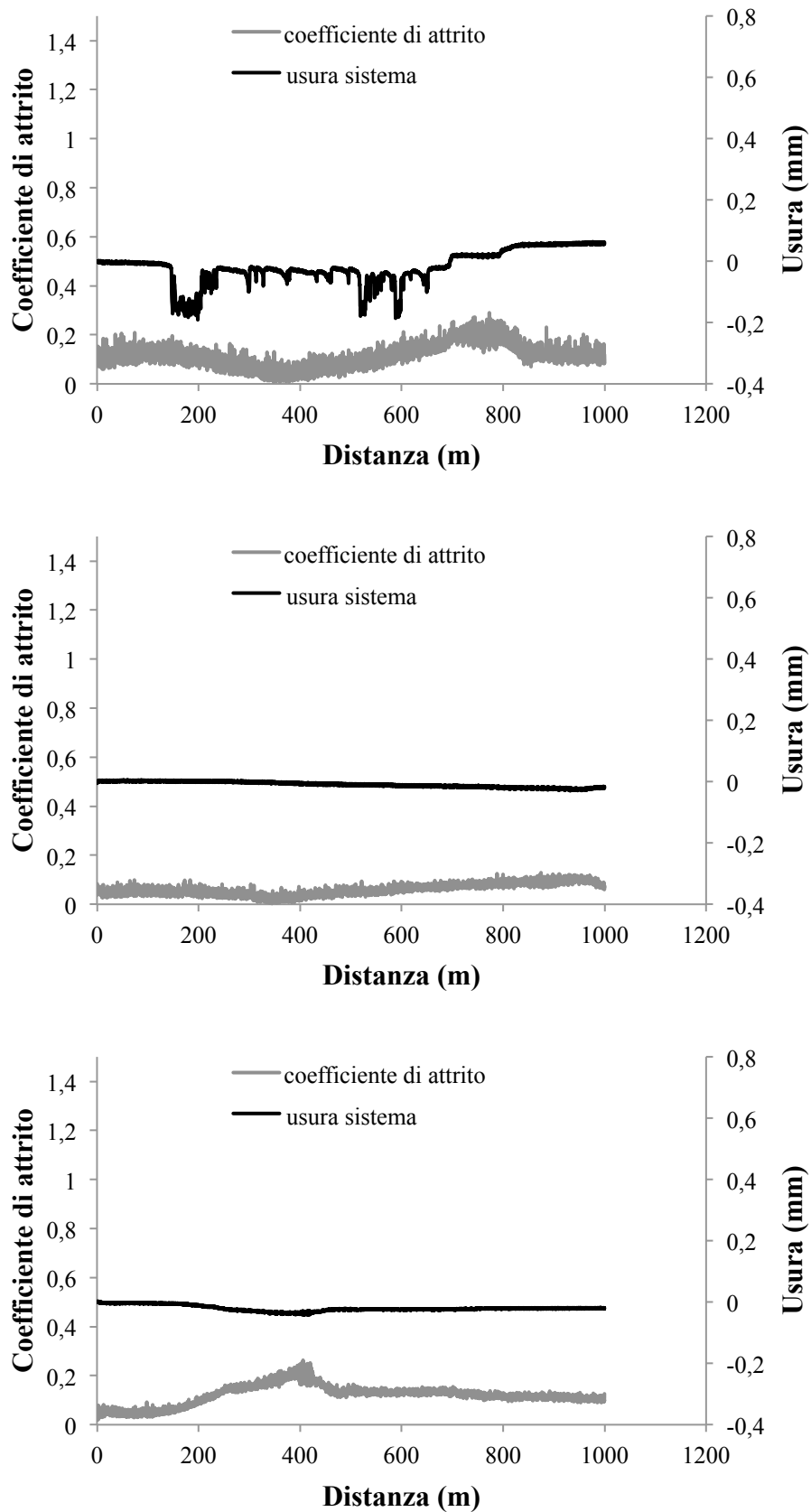


Figura 108, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra ed al centro) e 20 N (sotto) per il campione 2 (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

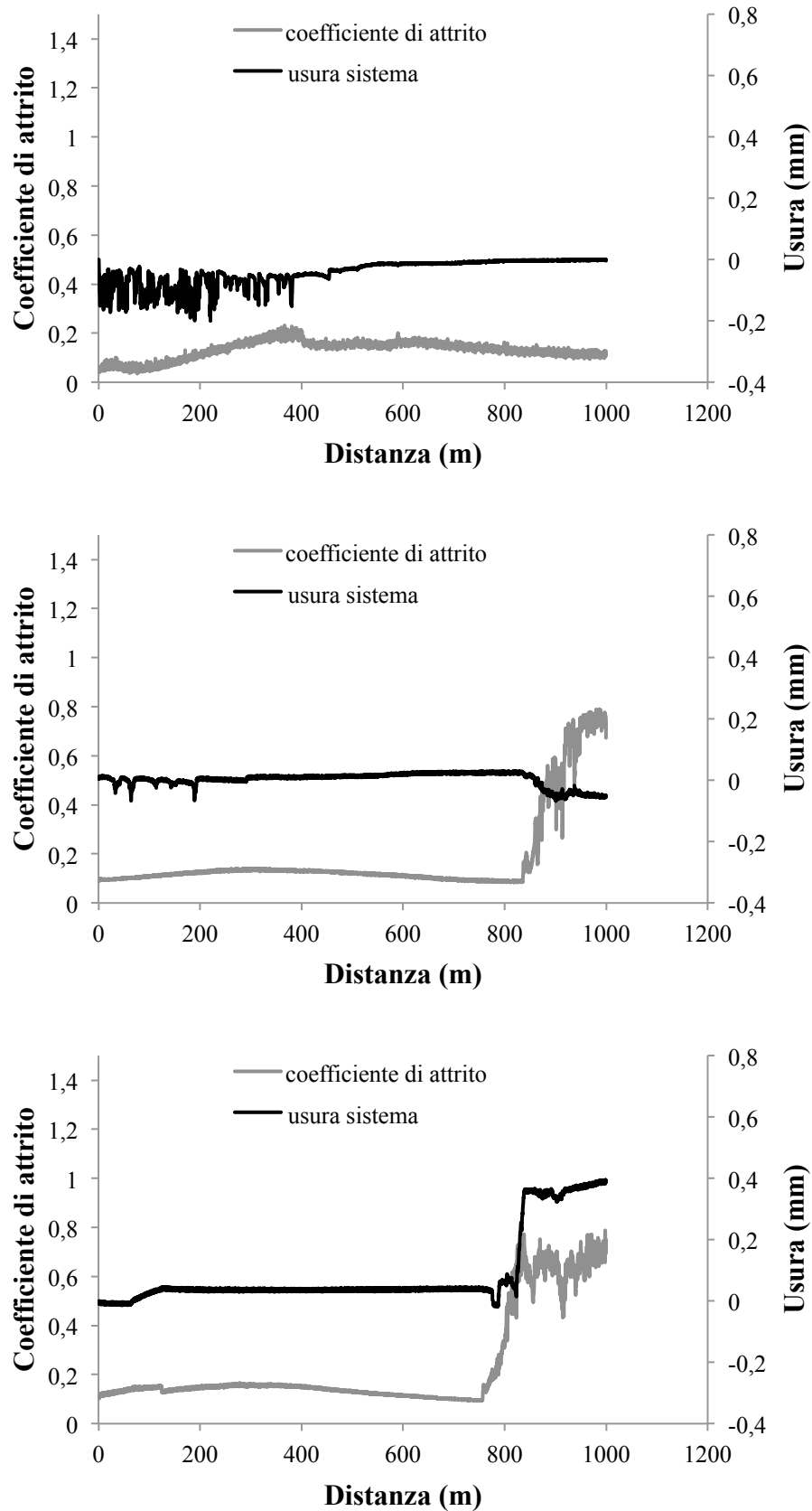


Figura 109, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N (sopra) e 40 N (al centro e sotto) per il campione 2 (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

B.1.4 Campione 8 (LTC a-C:H) contro cilindro K0 (LTC)

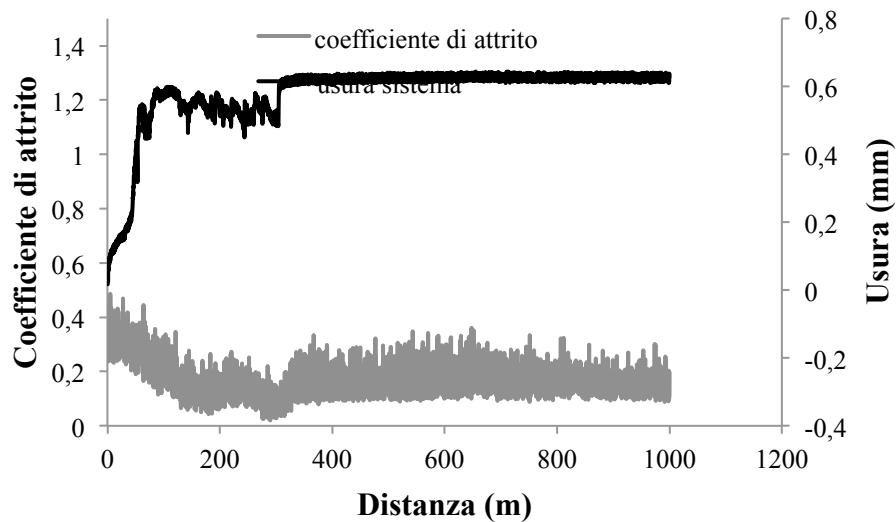
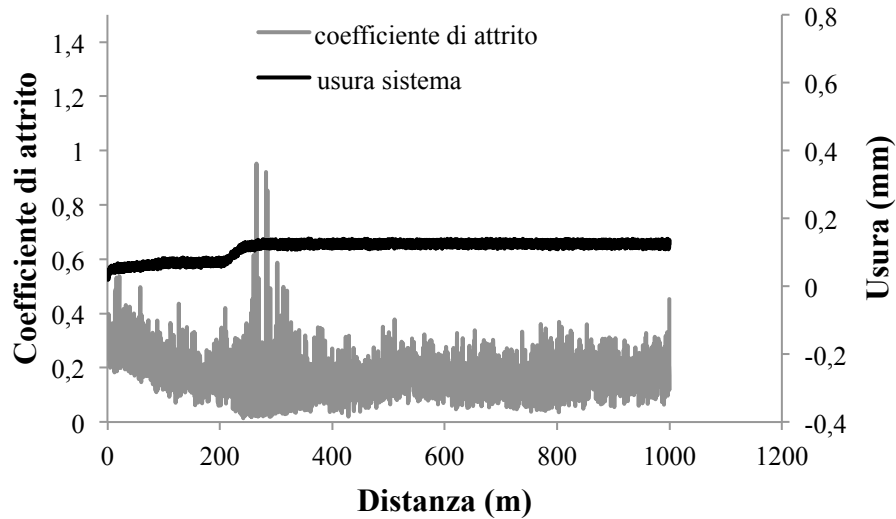


Figura 110, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione 8 (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

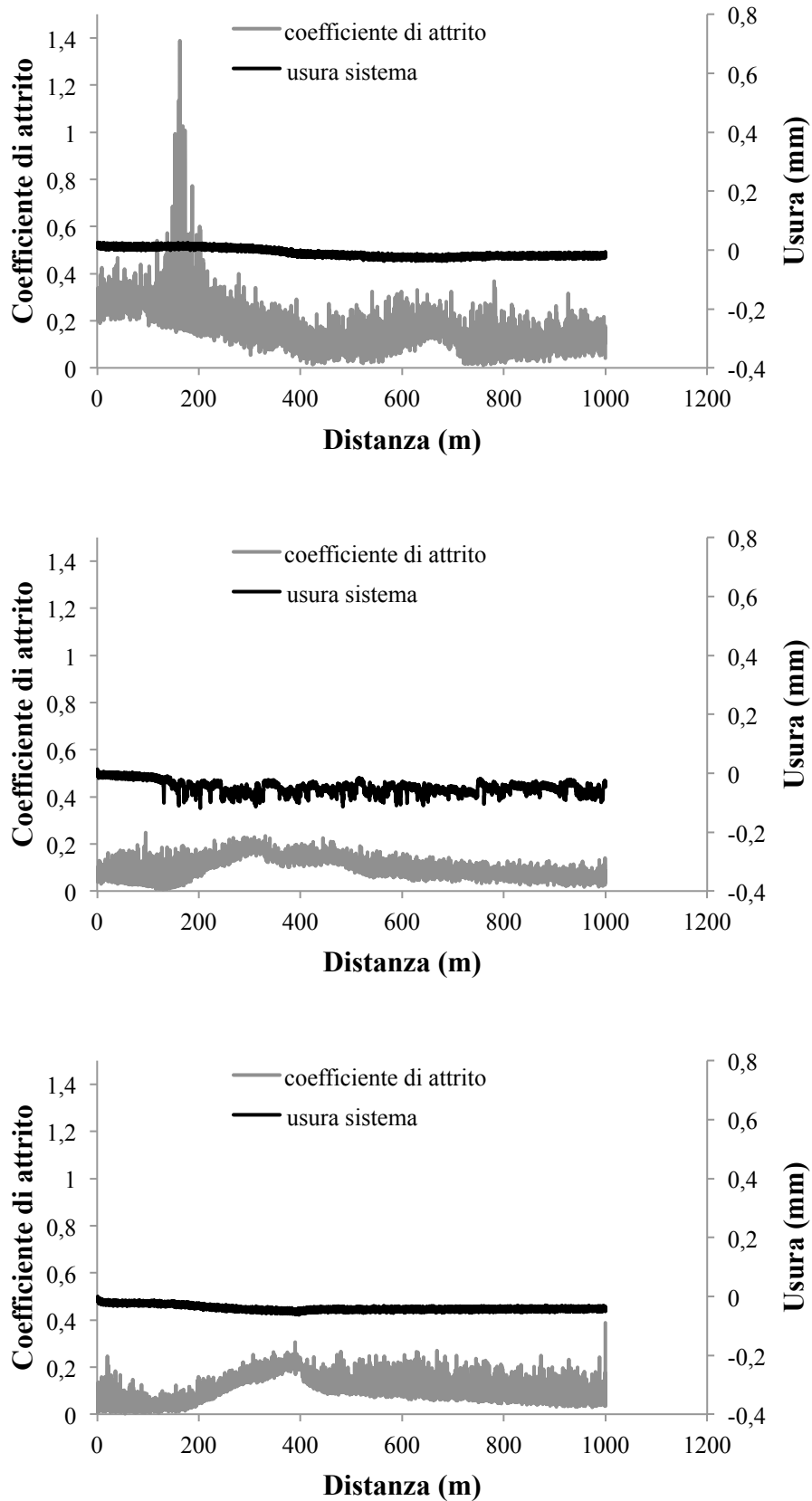


Figura 111, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra) e 10 N (al centro e sotto) per il campione 8 (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

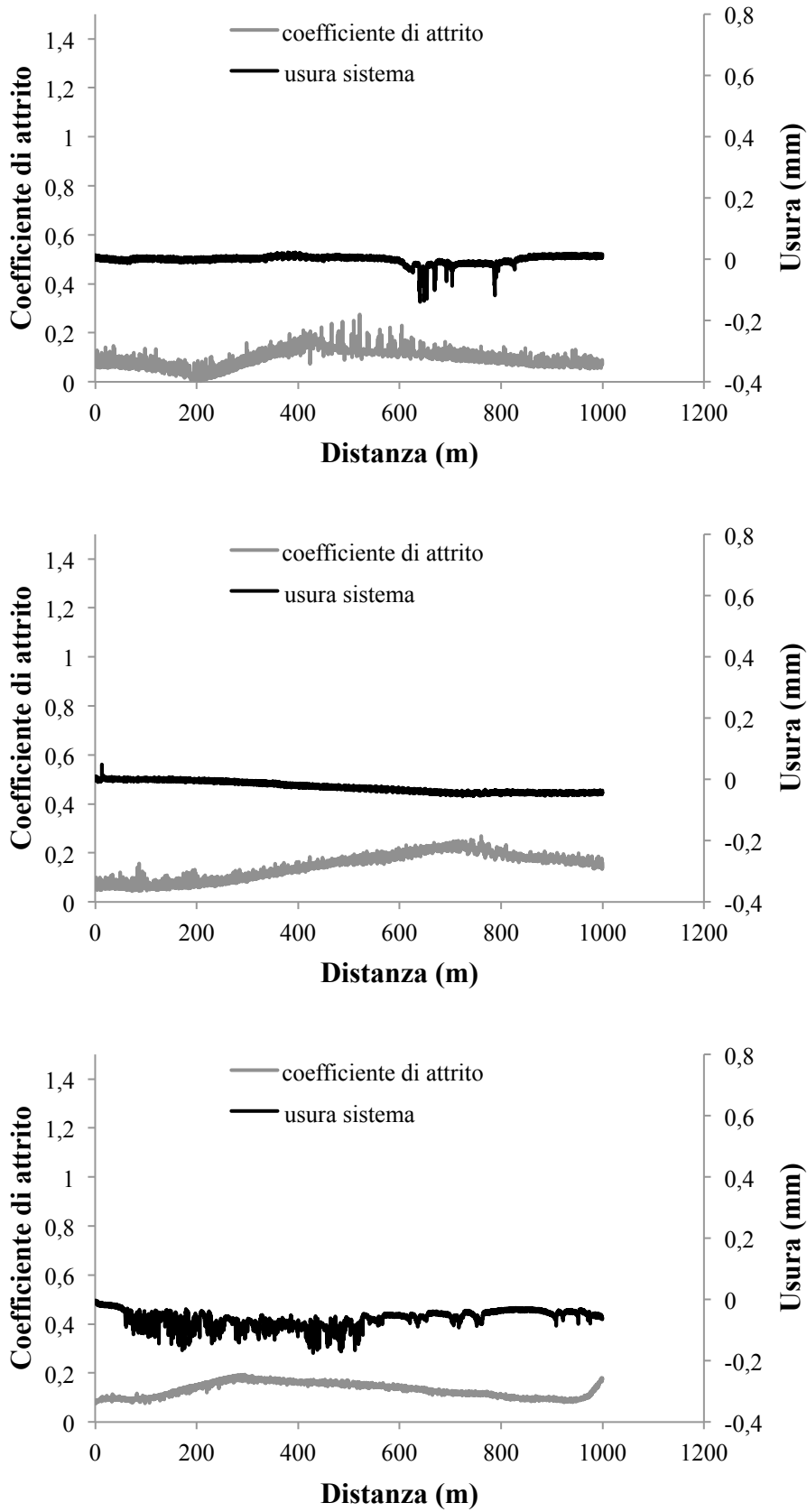


Figura 112, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N (sopra ed al centro) e 40 N (sotto) per il campione 8 (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

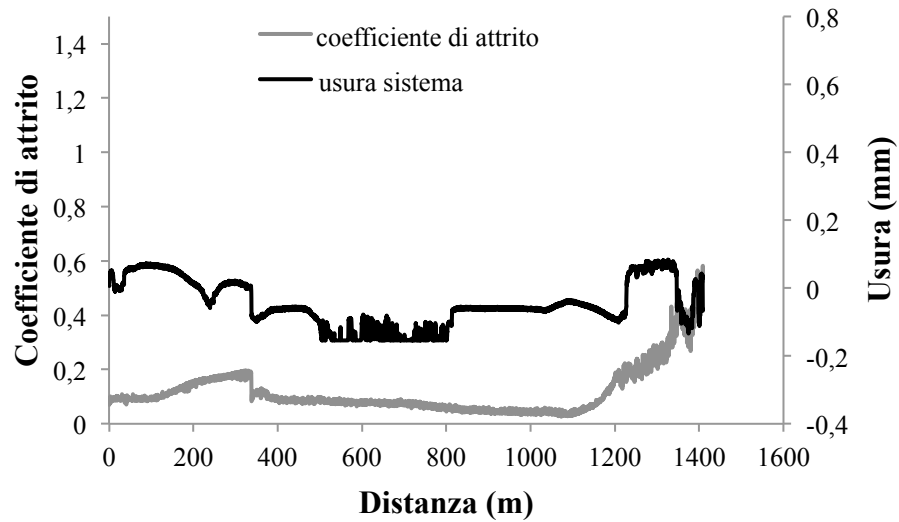
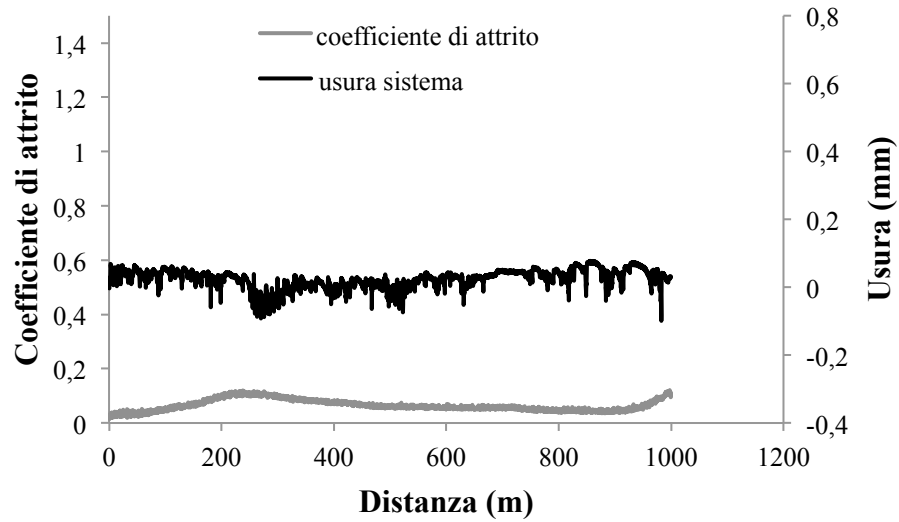


Figura 113, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N (sopra e sotto) per il campione 8 (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC). La figura sotto si riferisce all'unica prova con percorso maggiorato a 1400m per poter vedere la transizione che si presentava solo accennata nelle prove a 1000m.

B.2 Risultati della seconda serie

B.2.1 Campione C (Nt a-C:H) contro cilindro L0 (Nt)

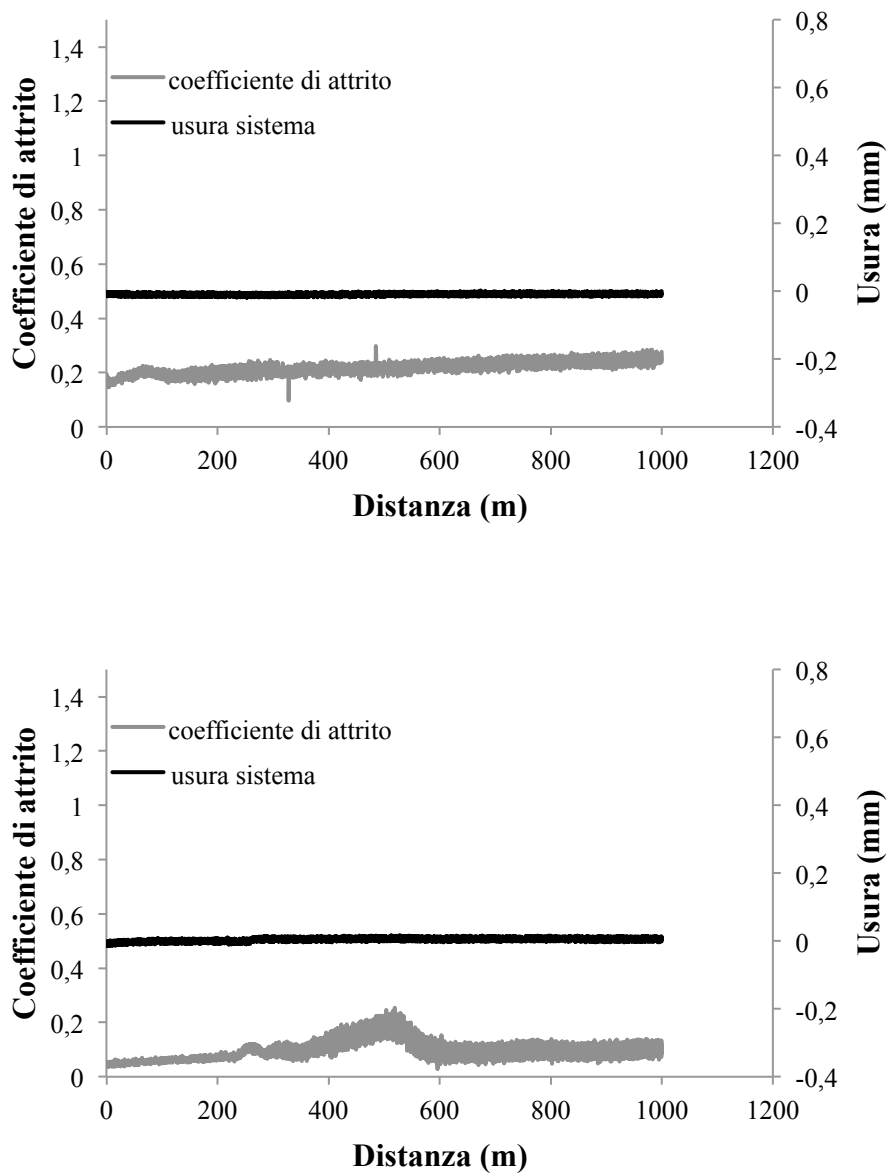


Figura 114, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione C (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

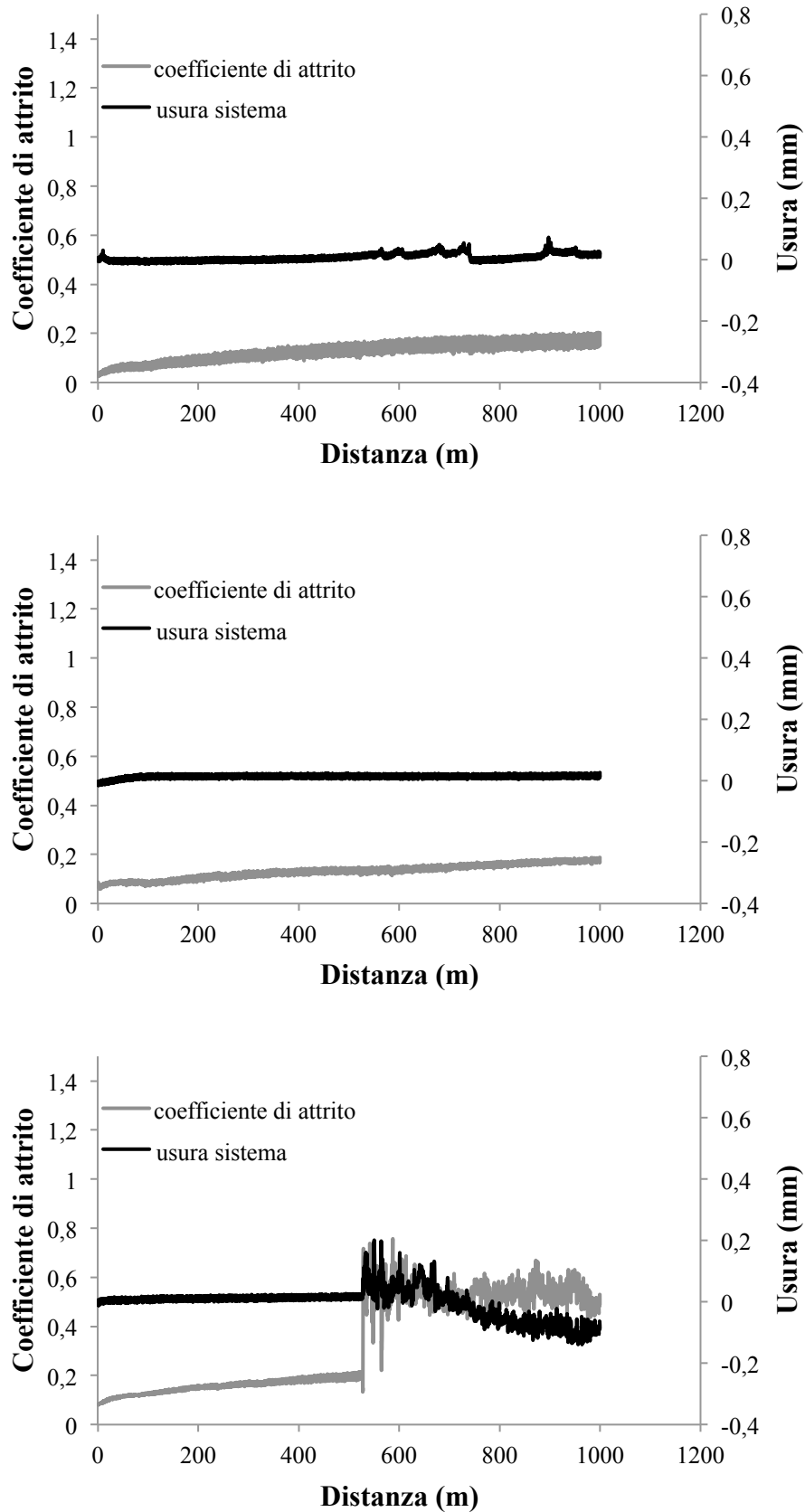


Figura 115, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra ed al centro) e 20 N (sotto) per il campione C (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

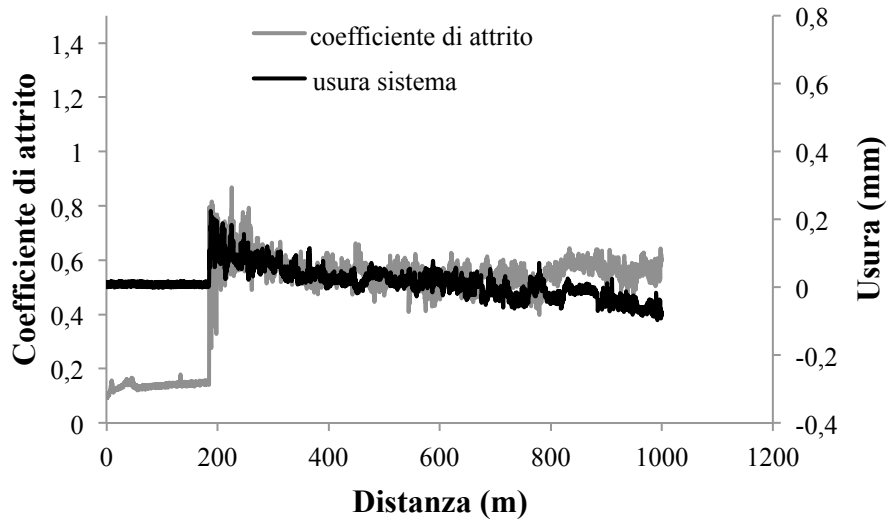


Figura 116, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione C (Nt a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

B.2.2 Campione F (LTC a-C:H) contro cilindro L0 (Nt)

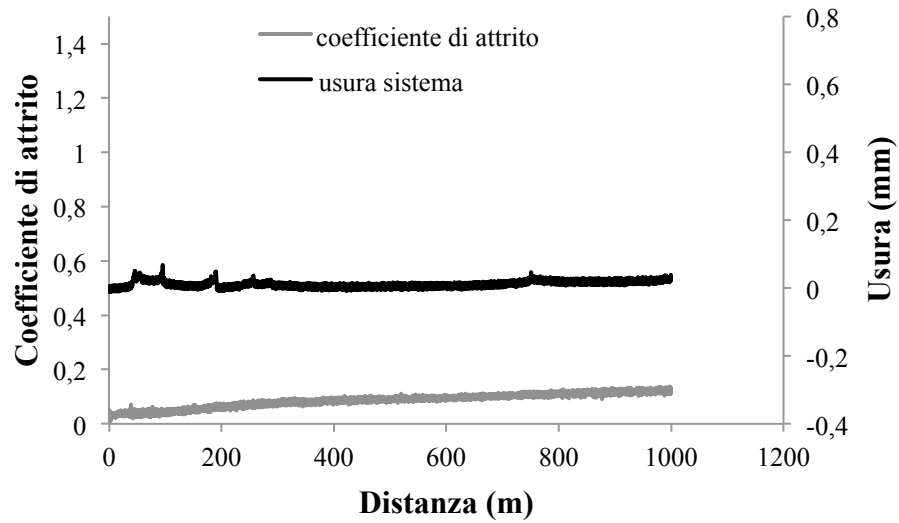
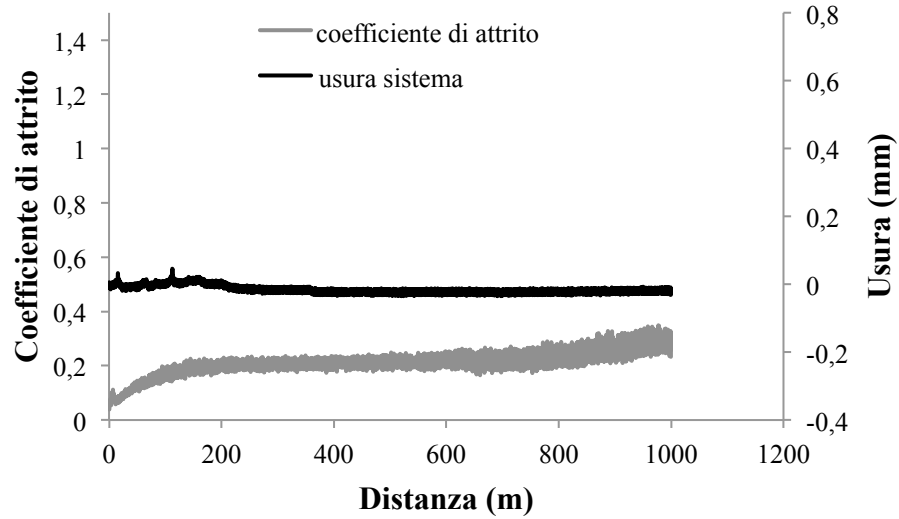


Figura 117, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione F (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

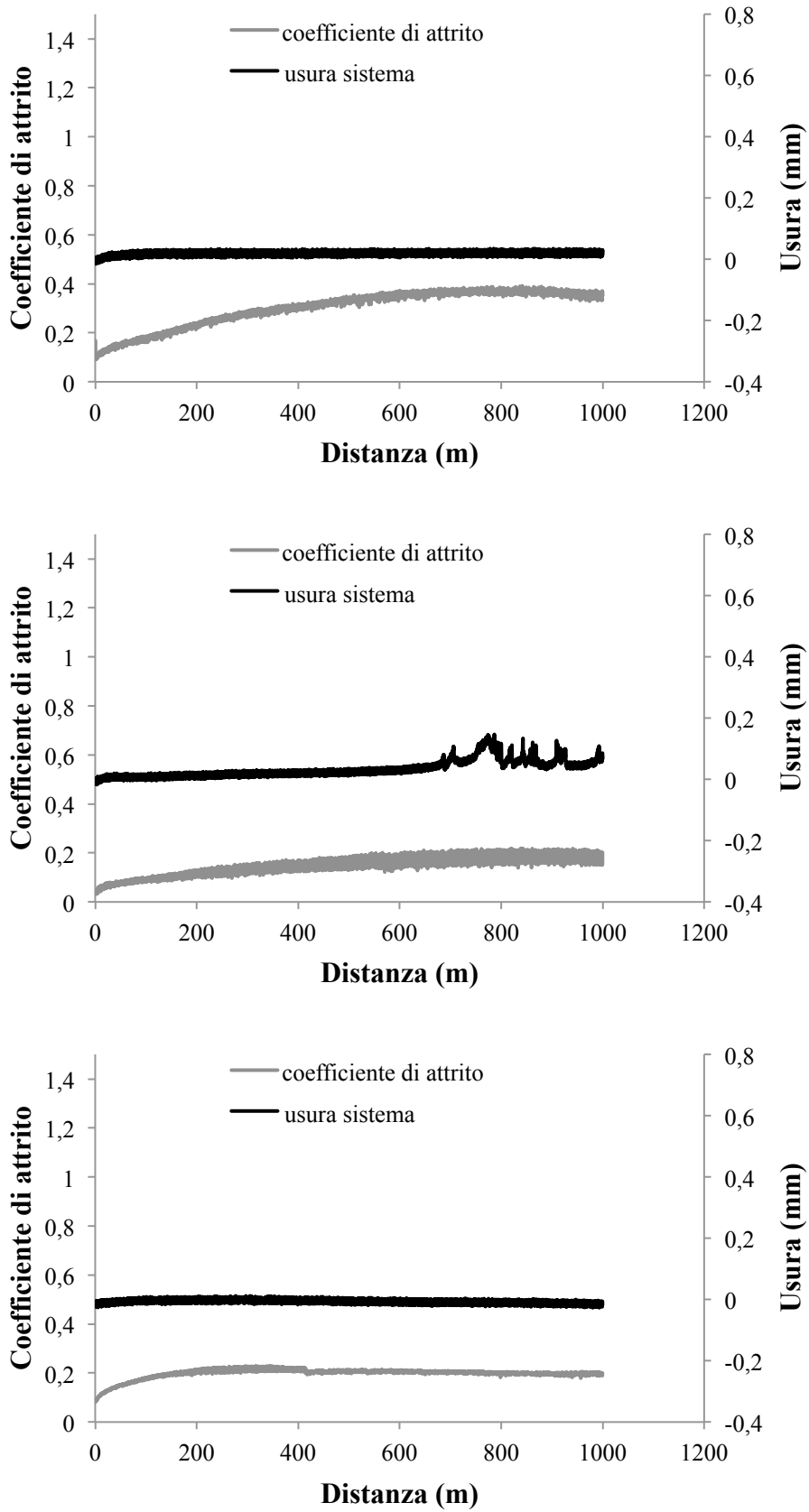


Figura 118, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra ed al centro) e 20 N (sotto) per il campione F (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

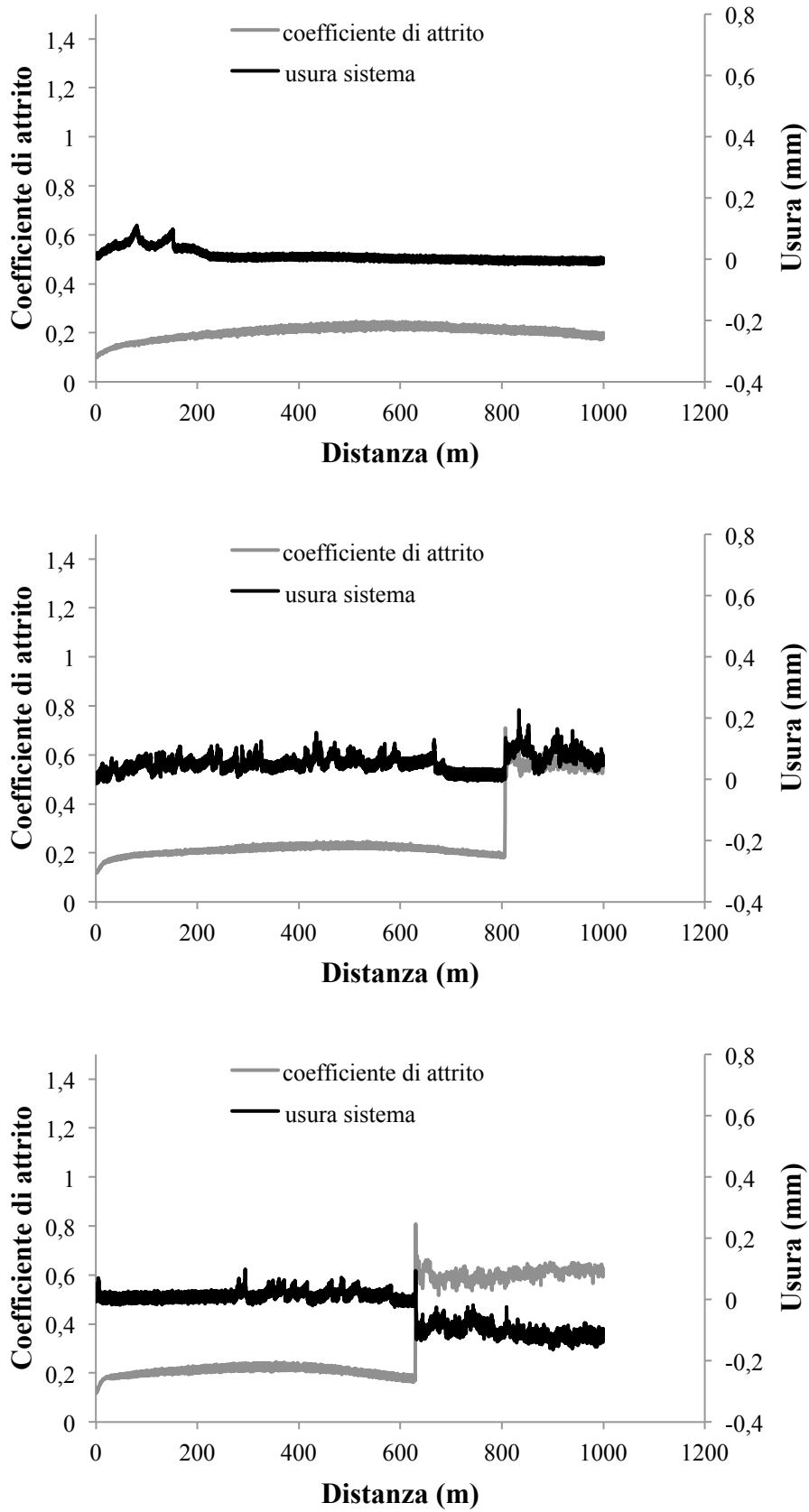


Figura 119, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N (sopra) e 40 N (al centro e sotto) per il campione F (LTC a-C:H) contro il cilindro L0 (Nt).

B.2.3 Campione Q (Nt a-C:H) contro cilindro K0 (LTC)

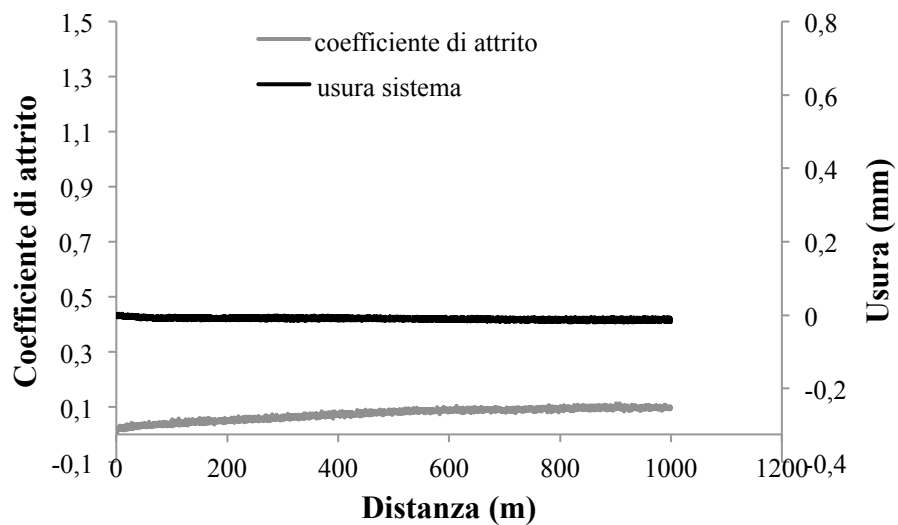
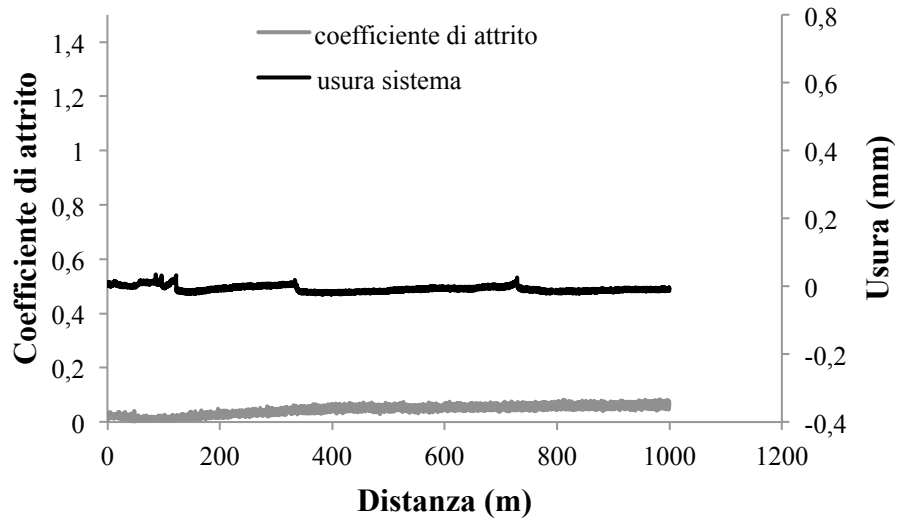


Figura 120, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

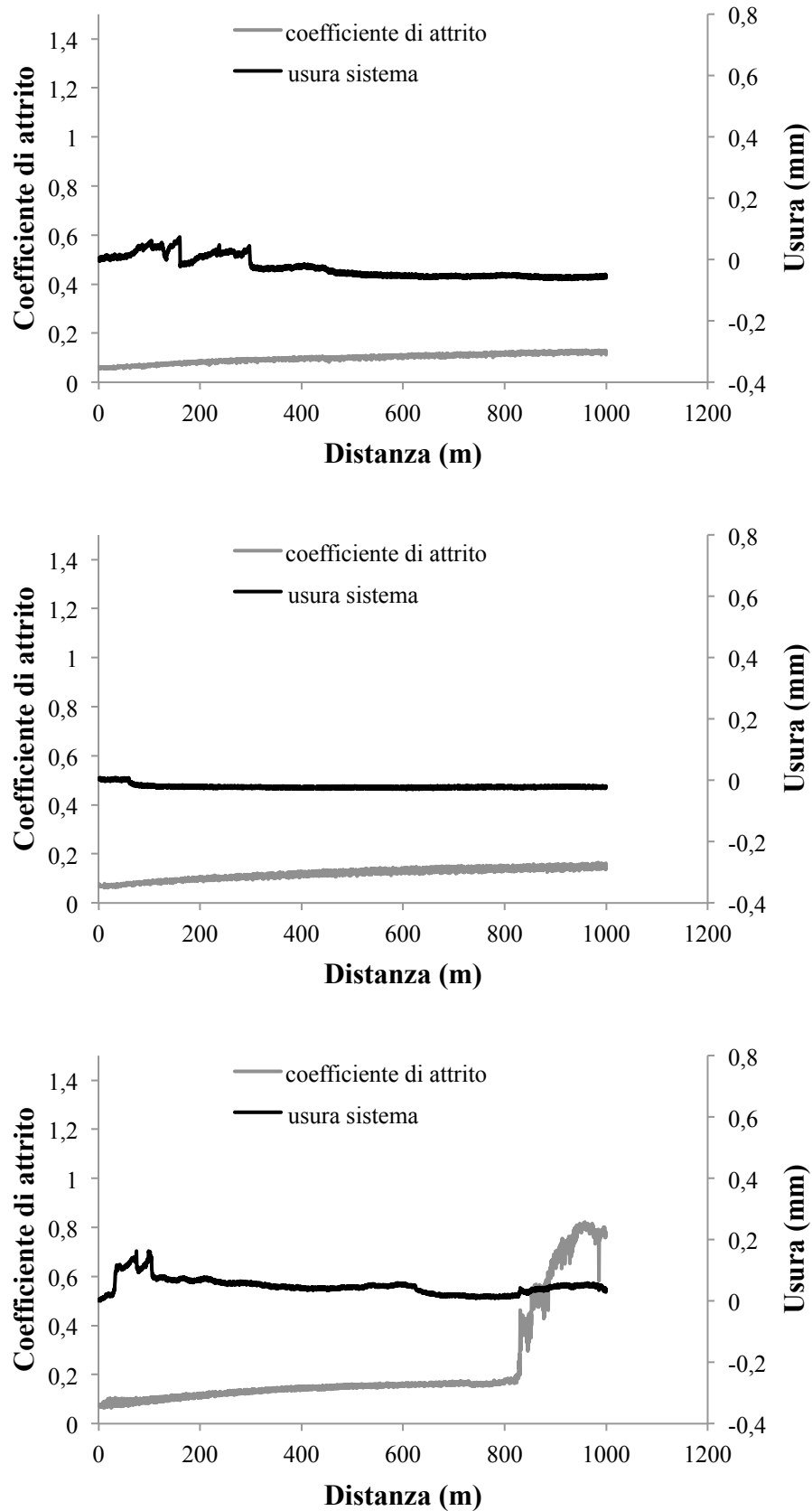


Figura 121, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra ed al centro) e 20 N (sotto) per il campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

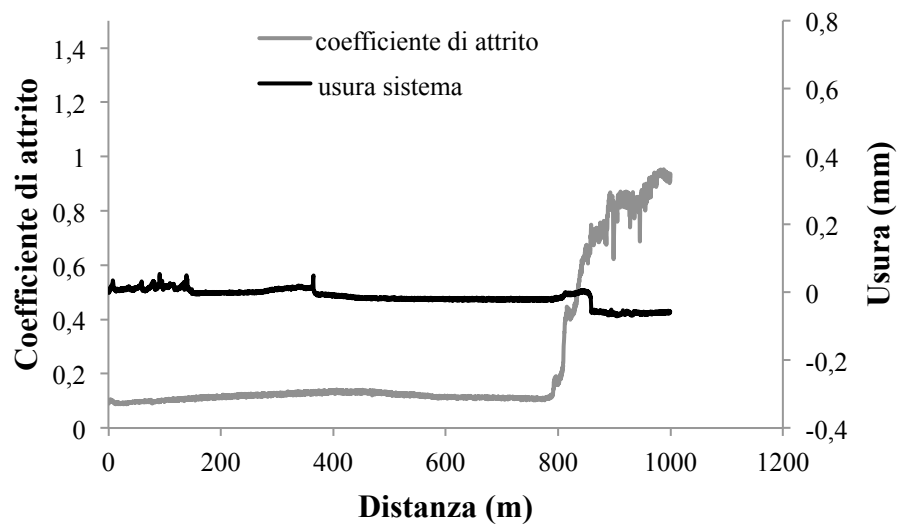


Figura 122, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione Q (Nt a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

B.2.4 Campione G (LTC a-C:H) contro cilindro K0 (LTC)

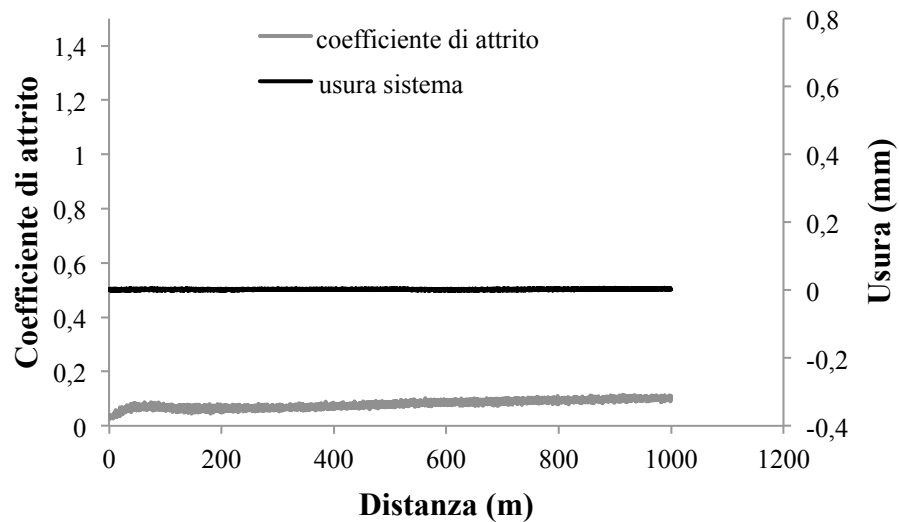
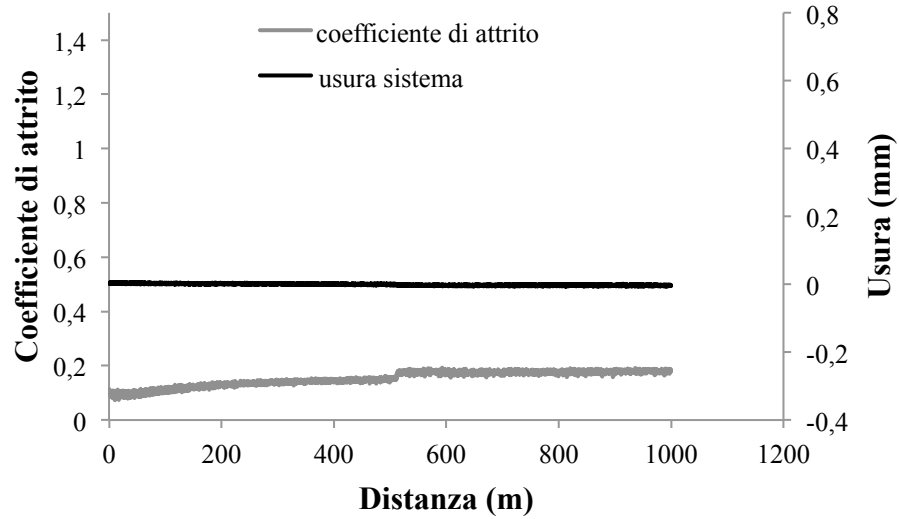


Figura 123, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 5 N (sopra e sotto) per il campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

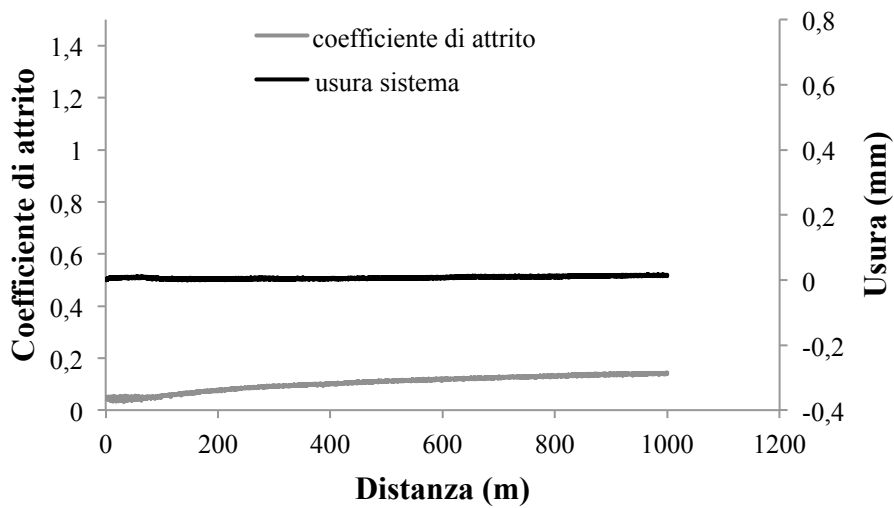
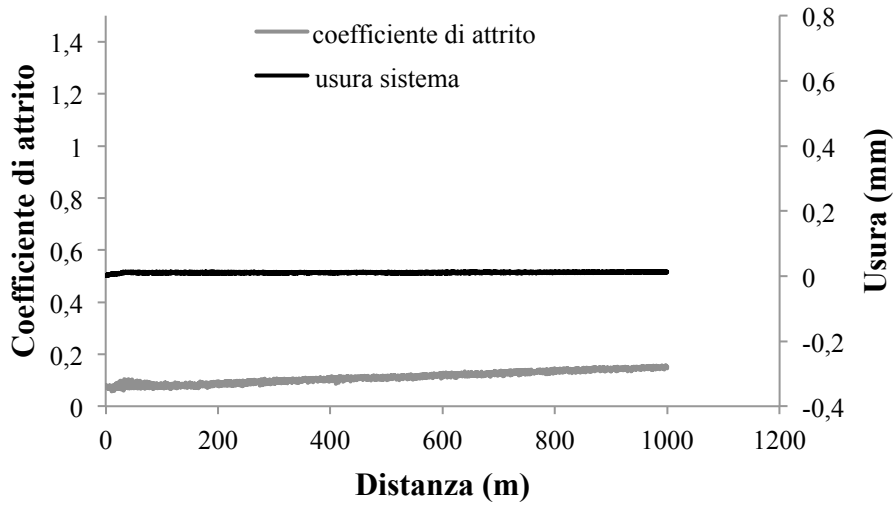
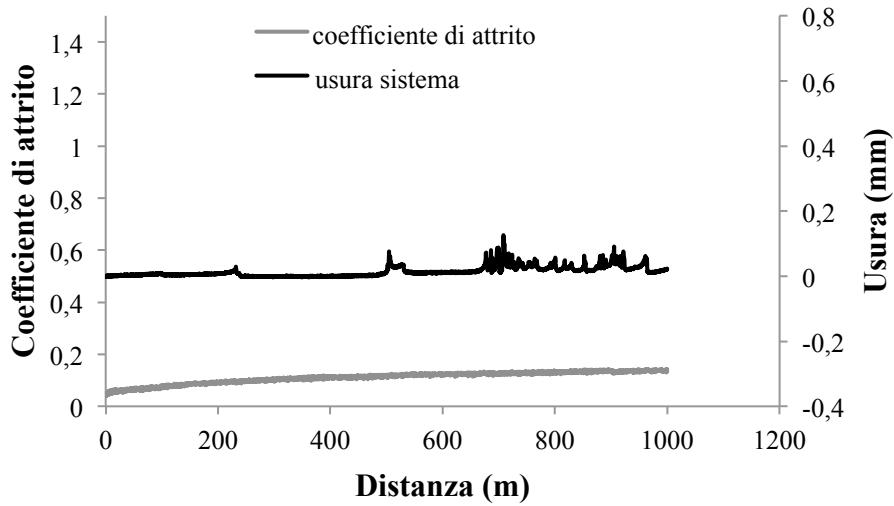


Figura 124, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N (sopra ed al centro) e 20 N (sotto) per il campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).

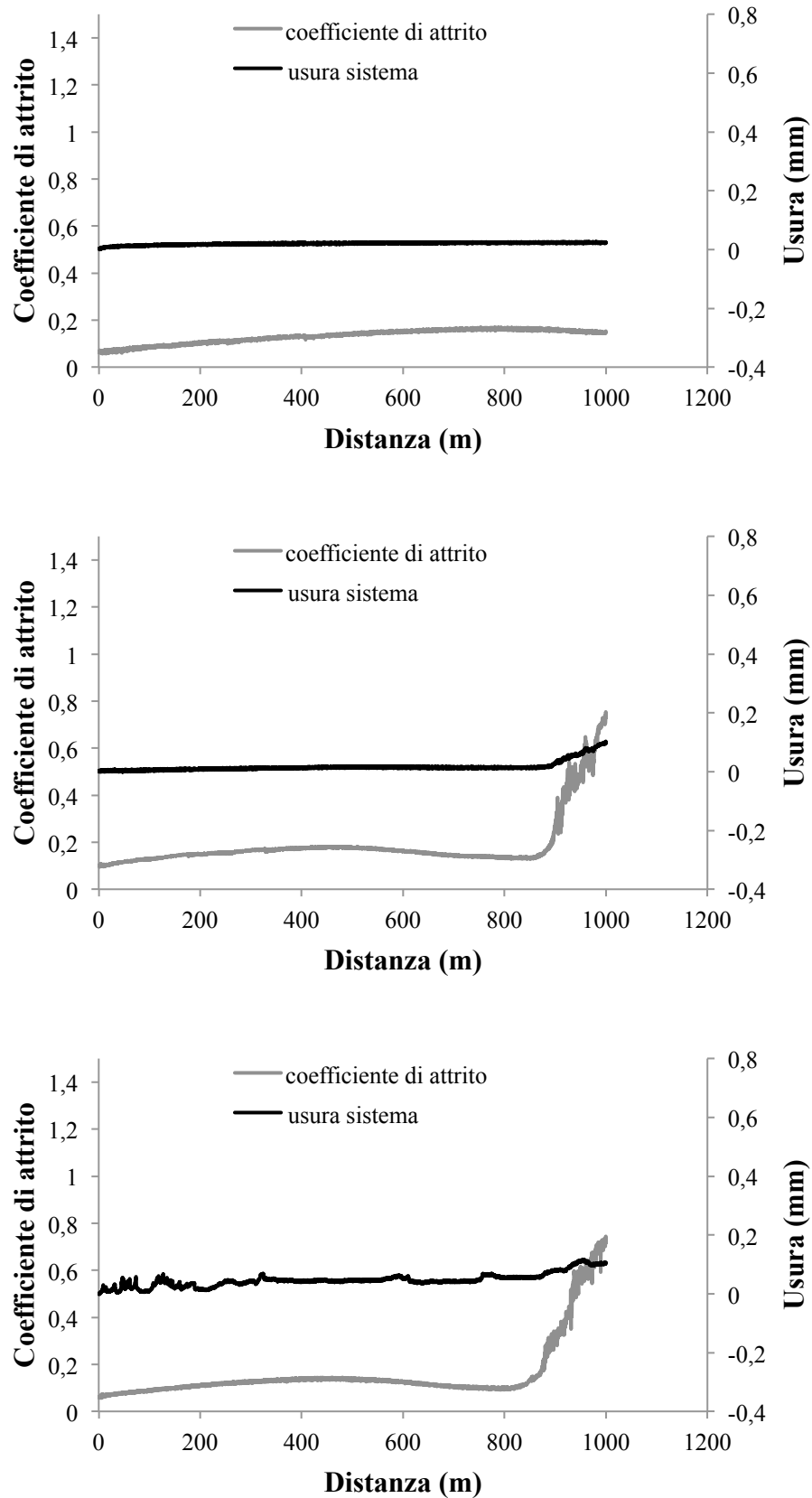


Figura 125, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N (sopra) e 40 N (al centro e sotto) per il campione G (LTC a-C:H) contro il cilindro K0 (LTC).