FACOLTA' DI CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Studio microstrutturale e tribologico di componenti per motori idraulici a pistoni radiali a colonna di fluido

Presentata da:

Emanuele Luciani

Relatore:

Prof. Alessandro Morri

Correlatori:

Dott. Giorgio Cazzato

Prof.ssa Lorella Ceschini

Dott. Alessandro Marconi

Prof.ssa Carla Martini

II sessione

Anno Accademico 2011/2012

Abstract

Lo studio condotto ha lo scopo di aumentare la vita in esercizio di motori idraulici a pistoni radiali a colonna di fluido, studiandone e migliorandone il comportamento tribologico. Questa tipologia di motori è adatta per generare alte coppie a basse velocità e si impiega in sistemi di movimentazione lenta per carichi pesanti. Il contatto in condizioni di strisciamento fra cilindri telescopici ed albero eccentrico rotante, può portare all'usura dei componenti coinvolti e quindi al trafilamento dell'olio che circola nel motore, causando cali di efficienza. Lo studio ha previsto un'indagine del tipo Failure Analysis su componenti del motore sottoposti a prove a banco. Successivamente, è stato condotto uno studio tribologico, al fine di valutare il comportamento del sistema e definire possibili modifiche ai componenti per il miglioramento del motore. Dalla Failure Analysis, è emerso che il meccanismo di usura prevalente risulta essere l'abrasione a due corpi. Le prove tribologiche di laboratorio, condotte in condizioni che hanno permesso di riprodurre i meccanismi di usura dominanti nelle prove a banco, hanno dato luogo a transizioni sia nell'attrito che nell'usura, il cui verificarsi dipende da: carico applicato, distanza di strisciamento, durezza dei materiali a contatto.

This study has the purpose of increasing the service life of radial piston motors , by studying and improving the tribological behavior. This type of engine is widely used in applications where low speed and high torque are required.. The sliding contact between the telescopic cylinders and rotating shaft, can cause wear of the components involved and therefore the leakage oil, which circulates in the engine, causing efficiency drop. The research included Failure Analysis of engine components after bench tests. Subsequently, a tribological study was conducted, in order to assess the behavior of the system and define possible changes in the components for the improvement of the engine. On the basis of results from failure analysis, the predominant wear mechanism appears to be two-body abrasion. The tribological tests, conducted in laboratory under conditions that permitted to reproduce the dominant wear mechanisms in bench tests, have given rise to transitions both in friction that in wear, the occurrence of which depends on: applied load, sliding distance and hardness of materials in contact.

Indice

1. At	trito	e U Me	suraPag. 1 eccanismi di Usura						
	1.1	L.1	Usura Adesiva						
	1.1.2		Usura Abrasiva						
	1.1.3		Usura Tribossidativa						
	1.1	L.4	Usura per Fatica Superficiale						
1.	.2	Us	ura per Strisciamento						
2. Ri	vest	ime	nti TermospruzzatiPag.16						
2.	.1	Int	roduzione						
	2.1	l.1	Microstrutture						
	2.1	L.2	Proprietà Meccaniche						
	2.1	L.3	Processi e Tecniche di Deposizione						
		2.1	.3.1 Termospruzzatura a fiamma o Air Flame Spray (AFS)						
		2.1	3.2 Spruzzatura ad Arco Elettrico						
		2.1	.3.3 Spruzzatura al Plasma						
2.	.2	Ri	vestimenti Termospruzzati a base Ni						
3. Tr	3. Trattamenti TermochimiciPag. 30								
3.	3.1 Cementazione								
3.	3.2 Nitrurazione								
4. Si	4. Sistema Oggetto di StudioPag. 39								
4.	4.1 Materiali e Metodi								
5 . Ca	aratt	eriz	zazione Materiale allo stato di fornituraPag. 47						
5.	.1	Ci	indri Telescopici						
	5.1	l.1	Osservazione al microscopio stereo ed elettronico a						
			scansione(SEM)						
	5.1.2		Prove di Microdurezza						
	5.1.3		Osservazione al microscopio ottico						
	5.1	L.4	Analisi XRD per valutare il contenuto di austenite residua						
5.	5.2 Albero eccentrico								
	5.2	2.1	Substrato (non rivestito)						
		5.2	1.1 Prove di durezza						

5.2.1.2 Osservazione al microscopio ottico

- 5.2.2 Albero rivestito
 - 5.2.2.1 Osservazione al microscopio ottico ed elettronico a scansione della sezione trasversale
 - 5.2.2.2 Analisi XRD per valutare la composizione chimica del rivestimento
 - 5.2.2.3 Prove di durezza nella sezione trasversale del materiale rivestito
 - 5.2.2.4 Prove di durezza sulla sezione trasversale del rivestimento
 - 5.2.2.5 Misure profilometriche
- 6. Caratterizzazione del materiale usurato dopo prova al banco di durata breve......Pag. 62
 - 6.1 Cilindri Telescopici
 - 6.1.1 Osservazione al microscopio stereo
 - 6.1.2 Osservazione al SEM
 - 6.1.3 Prove di Microdurezza HV₁ sulla superficie di contatto
 - 6.2 Albero Eccentrico
 - 6.2.1 Osservazione al microscopio stereo
 - 6.2.2 Osservazione al SEM
 - 6.2.3 Misure profilometriche
- - 7.1 Cilindri Telescopici
 - 7.1.1 Osservazione al microscopio ottico
 - 7.1.2 Profili di microdurezza
 - 7.1.3 Osservazione al SEM
 - 7.2 Albero Eccentrico
 - 7.2.1 Osservazione al microscopio ottico in sezione trasversale
 - 7.2.2 Osservazione al SEM

8.	Confro	nto	tra	componenti	allo	stato	di	fornitura	ed
	usurati							Pag.	87
9.	Prove	tribolog	jiche di	laboratorio				Pag	.90
	9.1	Contro	ollo ma	teriali					

- 9.2 Prove tribologiche sul sistema motore reale
 - 9.2.1 Effetto del carico
 - 9.2.2 Effetto del percorso
 - 9.2.3 Indagini morfologiche sulle piste di usura
- 9.3 Valutazione dell'influenza della rettifica sul comportamento dei pattini cementati
- 9.4 Valutazione del comportamento tribologico di pattini nitrurati
- 10. Conclusioni.....Pag. 123
- Appendice A.....Pag. 125
 - A.1 Sistema motore reale
 - A.1.1 Effetto del carico
 - A.1.2 Effetto del percorso
 - A.2 Sistema con pattini a ridotta durezza
 - A.3 Sistema con pattini nitrurati
- Bibliografia.....Pag.137

Introduzione e Scopo

Lo studio in corso, in collaborazione con la ditta Parker (ex Calzoni) di Anzola Emilia (BO), ha lo scopo di aumentare la vita in esercizio di motori idraulici a pistoni radiali a colonna di fluido, studiandone e migliorandone il comportamento tribologico.

Questa tipologia di motori è adatta per generare alte coppie a basse velocità e si impiega in sistemi di movimentazione lenta per carichi pesanti (es. muletti, sistemi di chiusura pozzi sottomarini in fase di non estrazione).

Nello specifico, il contatto in condizioni di strisciamento fra cilindri telescopici ed albero eccentrico rotante, può portare all'usura dei componenti coinvolti e quindi al trafilamento dell'olio che circola nel motore, dando luogo a cali di pressione e quindi di efficienza.

Lo studio ha previsto quindi un'iniziale indagine del tipo *Failure Analysis* su componenti del motore sottoposti a prove a banco eseguite presso lo stabilimento Parker di Anzola.

Successivamente è stato condotto uno studio presso i laboratori del dipartimento SMETEC della Facoltà di Chimica Industriale, al fine di valutare il comportamento tribologico del sistema e definire possibili modifiche ai componenti per il miglioramento del motore.

1. Attrito ed Usura

L'attrito e l'usura sono due fenomeni che dipendono dal contatto tra le superfici di due o più corpi: la natura delle interazioni che si sviluppano durante il contatto dipende dalle caratteristiche delle superfici, le quali infatti possono dare origine ad interazioni di tipo meccanico (formazioni di un campo di sforzi e deformazione delle regioni a contatto) e di tipo chimico e fisico^[1].

L'attrito viene definito come la forza tangenziale che è necessario applicare per innescare il moto relativo tra due corpi tenuti a contatto da una forza normale. Il rapporto tra la forza tangenziale e la forza normale viene definito coefficiente di attrito statico (μ_s), viene definito invece coefficiente di attrito cinematico (μ), il rapporto tra la forza tangenziale, che è necessario applicare per mantenere il moto tra i due corpi, e la forza normale.

Il coefficiente di attrito statico dipende in genere dalla forza normale, dalla durata del contatto in quiete e dai materiali a contatto, mentre è invece indipendente dall'area nominale di contatto; allo stesso modo, il coefficiente di attrito cinematico risulta in genere indipendente dall'area nominale di contatto ma dipende dalla velocità di strisciamento tra i due corpi. Il coefficiente d'attrito statico risulta maggiore di quello dinamico nella maggior parte dei casi.

Nel contatto tra due corpi è importante definire i concetti di area nominale e area reale, la prima corrisponde al valore dell'intera superficie di contatto dei due corpi. La seconda invece rappresenta il fatto che in realtà solo alcune asperità sono effettivamente a contatto, l'area reale infatti è data dalla superficie della asperità a contatto, l'area reale risulta quindi minore dell'area nominale come mostrato in figura 1.1.



Fig. 1.1 Definizione di area nominale di contatto ed area reale di contatto

L'attrito tra due corpi in moto relativo può portare ad interazioni adesive ed interazioni abrasive: nel primo caso la forza tangenziale necessaria a mantenere la velocità relativa v deriva dalla tensione di taglio (t_m) necessaria a separare le asperità a contatto all'interno dell'area reale di contatto A_r.

$$F_{T} = t_{m} * A_{r}$$

La forza tangenziale dipende direttamente dalla forza di adesione, la quale a sua volta dipende dall'area di contatto e dalla deformazione plastica della superficie. Se il carico applicato è sufficientemente basso, il contatto tra le superfici risulta macroscopicamente elastico e le deformazioni plastiche riguarderanno principalmente le giunzioni a contatto; se invece si applicano carichi maggiori la deformazione plastica si può estendere fino ad interessare l'intera superficie e non solo le giunzioni a contatto causando così un notevole incremento nel coefficiente d'attrito.

l corpi a contatto possono sviluppare anche una interazione di tipo abrasivo: spesso ciò avviene quando le asperità di uno dei corpi a contatto risultano molto più dure rispetto a quelle del materiale antagonista. Questa differenza di durezza può derivare dalla presenza di particelle dure alimentate al contatto o presenti come inclusioni (es. carburi negli acciai) in uno degli antagonisti, oppure derivare da contaminazioni esterne. Di solito per ottenere una interazione abrasiva il corpo più duro deve possedere una durezza di circa 1,2 - 1,3 volte maggiore del materiale più tenero.

Per mantenere la velocità di strisciamento tra due superfici a contatto è necessario fornire una certa potenza al sistema tribologico, che può essere valutata come:

$$q = F_T * V = \mu * F_N * V$$

La maggior parte dell'energia fornita viene dissipata sotto forma di calore che innalza la temperatura delle superfici a contatto. Risulta quindi evidente come le asperità a contatto presentino una temperatura più elevata rispetto alle zone adiacenti: questa temperatura viene definita come temperatura di *flash*. Il riscaldamento può portare modificazioni microstrutturali significative in particolare nelle giunzioni a contatto: l'aumento di temperatura può infatti favorire l'ossidazione delle asperità, la loro fusione e nel caso degli acciai si può raggiungere la temperatura di austenitizzazione e promuovere quindi la formazione di martensite.

E' importante considerare il riscaldamento superficiale in special modo quando si progettano sistemi tribologici lubrificati, in quanto il riscaldamento può causare problemi di volatilizzazione o decomposizione del lubrificante.

Il fenomeno dell'usura si verifica quando la superficie di un corpo viene dannegiata da un altro corpo di contatto. Questo danneggiamento comporta generalmente la formazione di frammenti di usura, che abbandonano il sistema tribologico.

Le caratteristiche del moto relativo tra i corpi a contatto definiscono i processi di usura, come schematizzati in figura 2. Se tra i due corpi si ha strisciamento è in atto un'usura per strisciamento, se si ha rotolamento si parla di usura per rotolamento e se si ha una combinazione delle due si ha invece usura per strisciamento-rotolamento. Quando il moto tra i due corpi è caratterizzato da una oscillazione di breve ampiezza si parla di usura per sfregamento (*fretting*). Quando uno dei corpi, di solito trasportato da un fluido, erode l'altro, si parla di usura erosiva ^[1]. Tuttavia, l'elevato numero di processi di usura riscontrabili nei diversi sistemi tribologici è riconducibile a un numero limitato di meccanismi di usura, agenti in diverse combinazioni in ciascun processo come mostrato in tabella 1.1.



Fig. 1.2 Classificazione dei processi di usura in funzione del moto tra i corpi.

Tab. 1.1 Principali processi di usura e relativi meccanismi di usura predominanti

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

1.1 Meccanismi di Usura

Lo studio dell'usura ha portato all'individuazione di quattro meccanismi che determinano ogni processo, la cui comprensione è fondamentale per poter controllare i processi di usura. I meccanismi sono i segunti:

-Usura adesiva

-Usura tribossidativa

-Usura abrasiva

-Usura per fatica superficiale

1.1.1 Usura Adesiva

Con il termine di usura adesiva s'indica il meccanismo di usura tra due corpi a contatto, dove fenomeni di deformazione plastica e di adesione tra le asperità svolgono un'azione predominante nella formazione dei frammenti di usura.

L'adesione tra due superfici è dovuta a diversi fenomeni fisico-chimici, in particolare:

-Interazioni meccaniche: le asperità a contatto possono formare ancoraggi meccanici.

-Interazioni diffusive: le asperità a contatto possono dare origine a una coppia di diffusione per cui all'interfaccia si ha una diffusione di atomi da un materiale all'altro.

-Interazioni elettroniche: all'interfaccia tra le asperità a contatto si può verificare un trasferimento di elettroni tra gli atomi dei due materiali a contatto, se questi atomi presentano differenti bande di valenza; si ha quindi la nascita di un doppio stato elettrico che causa un'attrazione di tipo elettrostatico.

-Interazioni chimiche: all'interfaccia tra le asperità possono formarsi legami di tipo metallico, ionico o covalente.

-Interazioni per adsorbimento fisico: all'interfaccia tra le asperità possono nascere interazioni deboli (forze di van der Waals) a causa dell'attrazione di dipoli elettrici (permanenti o indotti) presenti all'interno di atomi e molecole.

L'adesione tra due superfici a contatto è prevalentemente dell'ultimo tipo (interazioni deboli).

Il tasso di usura (W), rapporto tra il volume del materiale che abbandona il sistema tribologico e la distanza di strisciamento percorsa, risulta proporzionale all'area reale di contatto A_r.

$$W = Kad * Ar = Kad * \frac{Fn}{H}$$

Dove Fn rappresenta la forza normale applicata, H è la microdurezza del materiale e K_{ad} viene definita come coefficiente di usura adesiva e rappresenta la frazione di giunzioni tra i due antagonisti che danno luogo alla formazione del frammento di usura.

E' stato osservato sperimentalmente che durante lo strisciamento avvengono ripetute deformazioni plastiche delle asperità che possono indurre locali fenomeni di fatica oligociclica o di accumulazione della deformazione plastica. Questi processi possono coinvolgere anche estese zone al di sotto della superficie e contribuire all'indebolimento e al distacco locale del materiale e quindi alla formazione dei frammenti di usura ^[1].

Raramente il frammento abbandona subito il sistema tribologico, può infatti trasferirsi sul materiale antagonista o nel caso di strisciamenti prolungati mescolarsi con altri frammenti provenienti dall'antagonista e formare uno strato tribologico sulla superficie dei corpi a contatto.

L'usura del sistema tribologico è data dalla somma dei volumi di usura relativi ai due corpi a contatto. Generalmente, se un corpo è molto più duro dell'altro, all'usura contribuisce solo il corpo più tenero (se ci sono fenomeni di trasferimento, il peso del corpo più duro può anche aumentare durante lo strisciamento). Se i due corpi hanno durezza comparabile, entrambi contribuiscono a determinare il volume totale di usura.

I frammenti di usura presentano diverse morfologie a seconda della durezza dello strato tribologico.

Una durezza dello strato simile a quella dello strato sub superficiale comporta frammenti con la tipica morfologia a scaglie ed in questo caso si parla di usura per delaminazione.

Se invece la durezza delle zone sub superficiali è molto inferiore a quella dello strato tribologico, lo strato stesso penetra all'interno del metallo base.

In questo caso non si ha la formazione di lamelle ma di frammenti di forma irregolare con spessore e larghezza simili.

1.1.2 Usura abrasiva

L'usura abrasiva può essere a due corpi, dove l'azione abrasiva è dovuta alle asperità di uno dei due, oppure a tre corpi quando sono presenti particelle dure intrappolate e libere di ruotare tra i due corpi del sistema.

Nello studio del meccanismo abrasivo si distinguono due tipologie a seconda del materiale: a comportamento duttile (leghe metalliche e polimeri) o a comportamento fragile (materiali ceramici).

In questo caso tratteremo l'usura abrasiva per un materiale a comportamento duttile.

Per questa tipologia di materiale si ha un'interazione abrasiva quando il corpo più duro ha una durezza di circa il 20-30% superiore a quella del corpo più tenero.

L'asperità o la particella abrasiva durante il movimento esegue una deformazione plastica del materiale: se una volta deformato interamente viene rimosso si parla di microtaglio ed in questo caso si ha il massimo grado di usura, se tutto il materiale invece fluisce ai lati del solco si parla invece di aratura ideale e l'usura è nulla^[1], come si può osservare in figura 1.3, in figura 1.4 viene mostrata l'immagine al SEM di un microtaglio.



Fig. 1.3 Schema di abrasione per aratura a) e microtaglio b). ^[1]



Fig. 1.4 Immagine SEM di un microtaglio, si noti la formazione del truciolo.^[2]

L'usura per microtaglio si ha quando l'angolo di attacco è molto elevato (solitamente maggiore di 40°).

Per il meccanismo di usura abrasiva, nel caso di materiali duttili, il coefficiente di usura (W) si ottiene da:

$$W = \frac{2tg\Theta}{\pi} * \frac{Fn}{H} = Kabr * \frac{Fn}{H}$$

Dove e è l'angolo di attacco e K_{abr} rappresenta il coefficiente di usura abrasiva.

Se l'interazione è intermedia tra il microtaglio e l'aratura il coefficiente d'usura si può esprimere come:

$$W = \Phi * Kabr * \frac{Fn}{H}$$

Con Φ costante compresa tra 0 (aratura ideale) ed 1 (microtaglio): questa costante dipende dalla geometria dell'agente abrasivo e dalle proprietà di scorrimento del materiale, soprattutto dalla sua duttilità.

Nel caso di usura dovuta a particelle abrasive, l'angolo di attacco dipende da diversi fattori:

- la spigolosità delle particelle;
- la dimensione delle particelle;
- la durezza delle particelle in relazione alla durezza del materiale antagonista;
- il rinnovo o meno delle particelle abrasive all'interno del sistema tribologico;
- la presenza di lubrificanti.

All'aumentare della spigolosità corrisponde un aumento dell'angolo di attacco. Quest'ultimo aumenta anche all'aumentare delle dimensioni delle particelle, dato che particelle di grandi dimensioni possono frantumarsi durante il contatto abrasivo e produrre particelle con un'alta spigolosità, caratterizzate da alti valori di angolo d'attacco.

Una diminuzione particolarmente significativa dell'angolo di attacco si osserva nel caso di uno strisciamento prolungato senza il rinnovo dell'antagonista abrasivo, dato che i fenomeni di trasferimento del materiale rimosso sulle particelle abrasive possono ridurre l'angolo di attacco (riduzione delle spigolosità, uniformazione della durezza).

1.1.3 Usura tribossidativa

L'usura tribossidativa è un caso particolare di usura corrosiva, cioè un'usura favorita dall'interazione delle superfici in presenza di un ambiente aggressivo.

Nella maggior parte dei sistemi tribologici l'ambiente aggressivo comporta una ossidazione superficiale, ed il meccanismo di usura che ne deriva è la tribossidazione.

Questo meccanismo combina il processo ossidativo e l'azione meccanica in corrispondenza delle superfici a contatto come già visto da I. M. Hutchings^[3].

In genere si distinguono due tipologie di tribossidazione: usura tribossidativa diretta e usura tribossidativa a bassa velocità di strisciamento.

L'usura ossidativa diretta avviene ad alte velocità di strisciamento, di norma superiori ad 1 m/s per gli acciai, oppure quando i materiali a contatto si trovano a temperature elevate; in entrambi i casi la temperatura di *flash* raggiunge valori così elevati da ottenere una cinetica di ossidazione sufficientemente elevata da produrre un'ossidazione diretta delle asperità a contatto (temperatura di *flash* pari a circa 400°C per gli acciai)^[1].

Lo strato di ossido che si forma tende in un certo tempo critico (tc) ad accrescersi finché non raggiunge uno spessore critico Zc (negli acciai è pari a circa 10µm); una volta raggiunto lo spessore critico, lo strato di ossido tende a fratturarsi formando così frammenti di usura.

La superficie può quindi ossidarsi nuovamente e ripetere l'intero processo.

Poiché il tasso di usura (W) dipende direttamente dall'area di contatto, oltre che dalla cinetica di ossidazione, W può essere espresso:

$$W = \frac{Zc * Ar}{v * tc} = \frac{C * k}{v * Zc} = Kox \frac{Fn}{H}$$

La costante K_{ox} è definita come coefficiente di usura tribossidativa, C è una costante che dipende dalla stechiometria della reazione di ossidazione, v è la velocità di strisciamento e k è la costante cinetica della reazione di ossidazione.

Quando la velocità di strisciamento è particolarmente elevata (nel caso di acciai superiore a 10 m/s) si ottiene un'ossidazione superficiale molto intensa che porta alla formazione di uno strato superficiale continuo di ossido, che a causa dell'elevata temperatura è in grado di deformarsi plasticamente. In questo caso l'ossidazione non riguarda solo le asperità ma anche zone interne del materiale, in quanto l'ossido è in grado di spalmarsi uniformemente sulla superficie consentendo una omogenea diffusione del calore nel materiale sottostante.

Come indicato in precedenza, è possibile ottenere anche una usura tribossidativa a bassa velocità di strisciamento: in questo caso la velocità è solitamente inferiore ad 1m/s e di conseguenza le temperature di *flash* risultano relativamente basse, inferiori a circa 200°C.

In questo caso il processo di usura tribossidativa avviene secondo i seguenti stadi:

- Durante le fasi inziali per via dell'usura adesiva si formano diversi frammenti metallici che rimangono intrappolati tra le superfici di contatto.

- I frammenti vengono frantumati, ossidati (a causa di un'alta area superficiale) ed agglomerati

- Per carichi elevati si possono formare uno strato tribologico composto da frammenti sinterizzati che presentano un'elevata capacità di sostenimento del carico.

- L'eventuale presenza di fratture fragili porta alla rottura delle scaglie protettive e quindi porta alla formazione di frammenti di usura.

I singolo frammenti di usura hanno generalmente dimensioni ridotte, circa 1 μ m, ma se agglomerati formano particelle di dimensioni molto maggiori.

Per il meccanismo di usura tribossidativa è importante notare il ruolo della velocità di strisciamento: all'aumentare di v si nota un minimo per Kox in quanto il coefficiente tende a diminuire poiché v è al denominatore ma un aumento di v comporta un aumento della temperatura di contatto causando così un aumento della costante Kox.

Lo strato di ossidi superficiali è in grado di svolgere un'azione lubrificante e protettiva: ciò è stato dimostrato eseguendo prove tribologiche in vuoto (cioè in assenza di ossigeno) ed in un'atmosfera di solo ossigeno: all'aumentare del potere ossidante si è riscontrato un calo del coefficiente di usura.

1.1.4 Usura per fatica superficiale

La formazione di frammenti di usura tra due corpi a contatto può avvenire anche in presenza di lubrificazione, se la sollecitazione superficiale a cui sono sottoposti i due corpi è di tipo periodico.

Ciò avviene nella maggior parte dei casi di contatti non conformi, in cui il contatto avviene a partire da un punto od una linea.

Una sollecitazione periodica può, infatti, portare a un'accumulazione delle tensioni residue nel materiale, di solito nelle zone sub-superficiali, causando la nucleazione e successivo accrescimento di cricche da fatica che portano alla formazione di frammenti di usura.

1.2 Usura da strisciamento

Nel caso preso in esame il processo di usura predominate è quello per strisciamento, quindi questa tipologia di processo viene esaminata con maggiore dettaglio.

I meccanismi di usura prevalenti nel caso di usura da strisciamento sono l'adesione e la tribossidazione.

Nel caso siano presenti anche particelle dure risulta rilevante il meccanismo di abrasione, che se presente risulta molto più significativa rispetto all'adesione ed alla tribossidazione e determina infatti l'intensità del processo di usura.Durante lo strisciamento tra due corpi il volume di usura (V) aumenta in funzione della distanza di strisciamento (s).



Fig. 1.5 Andamento del volume di usura in funzione della distanza di strisciamento.^[1]

Dal grafico in figura 1.4 si nota un andamento tipico nel quale si possono distinguere tra fasi:

-*Run-in* (o rodaggio): durante questa fase il tasso di usura W (dato da $\Delta V/\Delta s$) è generalmente molto alto. Le superfici a contatto si usurano finché la conformità del contatto è ottimizzata o finché le superfici non vengono ripulite da ossidi o altri contaminanti.

-Stadio 1: terminata la fase di rodaggio, il sistema tribologico raggiunge uno stato stazionario, caratterizzato da un tasso di usura inferiore rispetto al rodaggio. Questo è lo stadio principale del processo tribologico, controllato da uno dei meccanismi di usura.

-Stadio 2: può accadere che dopo una certa distanza di strisciamento si abbia una transizione nel tasso di usura, a causa di una transizione nel meccanismo di usura.

Nel caso che le condizioni tribologiche permettano l'instaurarsi di usura tribossidativa, il tasso di usura è decisamente inferiore rispetto ad un meccanismo di usura adesiva.Nel primo caso si dice che l'usura è moderata, se invece risulta predominante l'adesione si parla di usura severa.Durante una prova tribologica si può notare come non sempre la formazione dello strato di ossido sia immediata: si può, infatti, avere un rodaggio iniziale con usura severa

a cui fa seguito uno stato stazionario che mostra una prevalenza della tribossidazione e quindi un'usura moderata.

Se il carico applicato (Fn) e la velocità di strisciamento (v) non risultano particolarmente elevati il meccanismo tribossidativo può permanere per l'intero processo, se invece si hanno alti valori di Fn e v dopo il rodaggio si possono già presentare meccanismi di usura che portano ad un'usura severa.

Il tasso di usura può essere espresso con la seguente relazione generale:

$$W = K * \frac{Fn}{H}$$

Dove K è il coefficiente di usura e dipende dal meccanismo che controlla il processo tribologico.

Come si può notare dalla relazione, la resistenza di un materiale allo strisciamento dipende dal rapporto K/H che viene indicato come Ka o coefficiente di usura specifico.

Nela caso degli acciai il valore di Ka tende a diminuire all'aumentare della durezza, poichè ad un aumento della durezza corrisponde un aumento nella capacità del metallo di supportare gli ossidi superficiali.

In particolare nelle ghise grigie a causa della presenza di noduli o lamelle di grafite che effettuano una limitata azione lubrificante, si possono ottenere valori molto bassi di Ka.

Alcune tipologie di rivestimenti metallici come il Cr, o i rivestimenti a base di Ni sono caratterizzati da durezza molto elevate e mostrano valori di Ka ridotti.

Nel caso dei metalli o dei materiali polimerici, la transizione da usura moderata ad usura severa è innescata dal raggiungimento di una temperatura critica superficiale.

Nel caso di strisciamento a temperatura ambiente il valore di Ka non è influenzato particolarmente dall'incremento della temperatura dovuto all'attrito. Si ha infatti una riduzione di H dovuta ad addolcimento termico, la quale è però bilanciata da un aumento di H indotto dalle elevate velocità di deformazione che

raggiungono le asperità a contatto. Questo effetto non è più trascurabile per strisciamenti effettuati ad alte temperature.

La presenza di lubrificante tra le superfici riduce notevolmente l'usura del sistema tribologico, esso infatti impedisce il contatto diretto tra le asperità.

Nel caso di lubrificazione fluida l'usura per strisciamento è sostanzialmente nulla, dato l'assenza di contatti tra le asperità, nel caso di lubrificazione mista o limite si può avere un'usura adesiva. Visto che il lubrificante riduce di molto la disponibilità di ossigeno nelle zone di contatto l'usura tribossidativa è alquanto improbabile ^[1].

Il tasso di usura nel caso di uno strisciamento con lubrificazione si ottiene dalla seguente relazione:

$$W = (1 - \alpha) * Kad * \frac{Fn}{H} = Klub * \frac{Fn}{H}$$

Dove α rappresenta la frazione reale di contatto ricoperta dal lubrificante e K_{lub} è il coefficiente di usura per strisciamento in presenza di lubrificazione.

Il coefficiente K_{lub} dipende da due fattori: la tipologia della lubrificazione e dal coefficiente di usura adesiva.

Per ridurre o controllare l'usura da strisciamento possono essere messe in atto diverse strategie: per strisciamenti a secco in cui sono interessati materiali metallici, bisogna far sì che il meccanismo prevalente si la tribossidazione e non l'adesione come già osservato da K. G. Budinski ^[4]. Questo può essere fatto mantenendo bassi i valori di pressione di contatto e velocità di strisciamento. Si possono anche utilizzare materiali ad elevata durezza. L'utilizzo di coppie di materiali a durezza simile garantisce una perdita di materiale uniforme tra i componenti; se invece uno dei componenti risulta facilmente sostituibile si può utilizzare una materiale a durezza inferiore in modo che soltanto questo componente si usuri. E' importante anche evitare l'ingresso di particelle abrasive esterne all'interno del sistema tribologico utilizzando opportuni sistemi di filtrazione.

2. Rivestimenti termospruzzati

2.1 Introduzione

Le prime informazioni certe riguardo l'uso di rivestimenti termospruzzati risalgono ai brevetti depositati a Zurigo da M.U. Schoop datati tra il 1882 ed 1889^[5]. Questi brevetti descrivono un processo di termospruzzatura che prevede l'inserimento di fili sottili di piombo e stagno all'interno di una torcia ossiacetilenica modificata.

La termospruzzatura ad arco elettrico venne brevettata invece da Schoop intorno al 1908, questa tecnica ampliava i materiali utilizzabili come rivestimento.

I processi di termospruzzatura si sono via via sviluppati durante tutto il XX secolo come si può notare in figura 2.1 garantendo ora un'amplissima gamma di



rivestimenti.

Fig. 2.1 Sviluppo delle tecniche di termospruzzatura durante il XX secolo. [5]

Il termine rivestimento termospruzzato si riferisce genericamente ad una categoria processi per l'applicazione di rivestimenti metallici e non metallici. Questi processi sono raggruppati in tre principali categorie a seconda del metodo di spruzzatura: a fiamma, con arco elettrico o al plasma^[6]. Ognuna di

queste categorie poi presenta ulteriori sotto classi a seconda delle metodologie specifiche applicate, come mostrato in figura 2.2.



Fig. 2.2 Classificazione delle tecniche di deposizione dei rivestimenti termospruzzati.^[7]

Tutte le tecniche prevedono il riscaldamento del rivestimento, il quale può avere diverse forme (polveri, fili o granuli), fino ad uno stato di fusione o semi-fusione. Una volta riscaldato il materiale viene accelerato, fino ad una velocità compresa tra 50 e 1000 m/s, verso la superficie da rivestire.

Nel caso si utilizzi un rivestimento in polvere, le particelle presentano un diametro medio variabile, compreso tra 5 e 200 μ m.

Le particelle più fini vengono più facilmente fuse ed accelerate, ma nel percorso tra l'ugello ed il sostrato è maggiore la loro tendenza ad ossidarsi e a rallentare, e se troppo fini, tendono a surriscaldarsi e a deflagrare piuttosto che appiattirsi sulla superficie, producendo depositi porosi.

Particelle di dimensioni troppo elevate e composte da materiale poco conduttore (es. un ossido) fondono solo parzialmente e producono depositi disomogenei ed abbassano il rendimento della deposizione; infatti, una particella solida tende a rimbalzare piuttosto che ad ancorarsi al rivestimento in via di formazione. Le particelle fuse o semi-fuse che impattano sulla superficie assumono una tipica struttura lamellare ed assumo il nome di *"splats"*. Queste strutture presentano uno spessore molto ridotto ed una alta capacità di disperdere il calore, tipicamente superiore a 10⁶ K/s per materiali metallici. Dalla sovrapposizione più o meno regolare di queste lamelle nasce un rivestimento la cui struttura presenta diversa densità a seconda delle modalità di deposizione.

In figura 2.3 è mostrata una schematizzazione generica del processo di termospruzzatura.



Fig. 2.3 Schema generico del processo di deposizione di un rivestimento termospruzzato.^[7]

I rivestimenti termospruzzati presentano numerosi vantaggi: primo fra tutti la possibilità di utilizzare una vastissima gamma di materiali, praticamente può essere usato qualsiasi materiale che può essere fuso senza venire decomposto^[8].

Per poter essere utilizzato come rivestimento termospruzzato i materiale deve avere un punto di fusione abbastanza lontano, almeno 200°C, da una sua evenutale temperatura di decomposizione, oppure nel caso si rischi una decomposizione il materiale deve poter essere inglobato in una matrice fusibile. I materiali utilizzabili come rivestimento per spruzzatura termica vengono generalmente classificati in gruppi omogenei, contrassegnati da un codice e con dati riguardanti: la loro composizione chimica, le forme disponibili (polveri, fili, granuli) e le tecniche di spruzzatura utilizzabili.

Un secondo vantaggio risiede nella possibilità di applicare il rivestimento senza che il substrato subisca modificazioni dovuto alla temperatura. Anche i rivestimenti a base di tungsteno, che richiedono temperature molto elevate per essere fusi, possono essere applicati a substrati trattati termochimicamente senza che questi subiscano una perdita delle proprietà o distorsioni del pezzo.

Un terzo vantaggio risiede nella possibilità di rimuovere interamente un rivestimento danneggiato e sostituirlo con uno nuovo senza apportare particolari modifiche alle dimensioni o alle proprietà del pezzo rivestito.

Il principale limite delle tecniche di spruzzatura termica è la direzionalità di proiezione delle particelle: è possibile rivestire solo raggiungibili direttamente dalla torcia.

Molti degli impianti di spruzzatura utilizzano come soluzione l'automatizzazione del sistema in maniera tale che, movimentando sia la torcia che il pezzo, tutte le superfici da rivestire vengano a trovarsi nella giusta inclinazione rispetto al getto.

Altra limitazione geometrica è quella che concerne il rivestimento di superfici cilindriche interne; in questo caso il limite è determinato dalle dimensioni della torcia e dal diametro del cilindro.

2.1.1 Microstrutture

Le elevate temperature e velocità a cui sono sottoposte le particelle del rivestimento portano ad una elevata deformazione delle goccioline che impattano sul substrato, producendo strutture lamellari definite "*splats*" che aderiscono alla superficie del substrato. L'elevata velocità di raffreddamento fa sì che le goccioline solidificate formino rapidamente uno strato di rivestimento policristallino o amorfo a grana molto fine come mostrato in figura 2.4.



Fig. 2.4 Microstruttura del rivestimento termospruzzato con polveri Metco 442 a base Ni.

I rivestimenti depositati per spruzzatura termica sono costituiti da una stratificazione di particelle lamellari, tanto più sottili e addensate quanto maggiore è la velocità d'impatto delle gocce fuse sul sostrato; mediamente lo spessore delle lamelle risulta essere compreso tra 1 e 20 μm^[9].

L'alta velocità di raffreddamento può anche favorire la formazione di fasi metastabili; per esempio un rivestimento di allumina depositato per spruzzatura di polveri di Al_2O_3 - α può contenere fino al 60% della forma γ .

Anche la composizione del rivestimento può essere diversa da quella delle polveri di partenza a causa di reazioni chimiche o dell'evaporazione selettiva di qualcuno dei componenti; per esempio, alcuni ossidi possono diventare substechiometrici con conseguenti variazioni di colore e i compositi a base di WC possono perdere C formando carburi inferiori e fasi metalliche non presenti nella polvere di partenza.

Altra caratteristica microstrutturale di un rivestimento spruzzato sono le inclusioni di ossidi, derivanti dalla frantumazione delle pellicole di ossidazione delle gocce metalliche lungo il percorso di proiezione. La loro concentrazione dipende dalle dimensioni delle gocce, dalla loro temperatura e dalla velocità con cui attraversano lo spazio fra torcia e sostrato. Questa percentuale può essere ridotta aumentando le dimensioni delle particelle, garantendo così un calo del

rapporto superficie/volume, ma una particella di dimensioni molto elevate fonde completamente con maggiore difficoltà e viene inglobata nel rivestimento come grano di materiale non fuso. La presenza di ossidi risulta rilevante nel caso di spruzzatura a fiamma o ad arco elettrico, se invece la spruzzatura avviene a plasma o sottovuoto gli ossidi risultano praticamente assenti.

La presenza degli ossidi può portare ad un incremento della durezza del rivestimento e fornisce un certo grado di lubrificazione; una elevata presenza di ossidi, però, può ridurre notevolmente la coesione del rivestimento causando anche un calo della resistenza alla corrosione ^[10].

L'adesione di un rivestimento spruzzato è di tipo essenzialmente meccanico; pertanto, la sua forza dipende in primo luogo dalla morfologia dell'interfaccia. Per questa ragione, i pezzi da rivestire solitamente vengono pre-trattati per sabbiatura o corrugamento meccanico, in modo da conferire alla superficie una rugosità sufficientemente elevata (dell'ordine di alcuni μ m) da garantire un ancoraggio adeguato. Inoltre, l'adesione risulta essere tanto maggiore quanto più alta è la velocità d'impatto delle particelle.

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

I rivestimenti spruzzati mostrano quasi sempre un certo livello di porosità, tipicamente compreso tra lo 0 ed il 10% del volume ^[6], a causa di particelle non fuse o parzialmente fuse, ossidi, fasi metastabili e *splats* deformate.

Il grado di porosità dipende dal processo di spruzzatura, dalla distanza della torcia, dalle dimensioni e dalla velocità delle particelle. Un certo grado di porosità può portare alcuni vantaggi come la capacità di trattenere film di olio lubrificante, un eccesso di porosità porta però inevitabilmente ad un infragilimento del rivestimento.

Il processo di spruzzatura influisce direttamente sulle caratteristiche del rivestimento in quanto le variazione del flusso del gas, il calore sprigionato dalla

torcia e la forma dell'ugello determinano la caratteristiche dello spray come la dimensione delle particelle, la velocità e la temperatura prima dell'impatto. Le variabili che influenzano il sistema e devono essere prese in considerazione durante la scelta della tecnica di spruzzatura sono numerose come mostra lo schema in figura 2.5.



Fig. 2.5 Schema riassuntivo delle variabili e parametri di un processo di termospruzzatura.^[6]

Un ruolo importante nel definire le caratteristiche del rivestimento lo assume la conformazione degli *splats* ed in particolare il grado di appiattimento dello stesso.

Il grado di appiattimento di uno *splat* è definito dal rapporto tra il suo diametro ed il diametro della goccia di metallo fuso da cui viene generato, il grado di appiattimento dipende dal numero di Reynolds della goccia ^[11].

Un basso valore del grado di appiattimento (tipico delle deposizioni a bassa temperatura) fa si che la struttura risulti meno frammentata, se invece si utilizzano tecniche come la spruzzatura al plasma o ad arco il grado di appiattimento risulta più elevato in quanto causa dell'elevata temperatura il fluido può presentare una viscosità troppo bassa ed all'impatto si può verificare la frammentazione degli splats. Le diverse morfologie di splats sono osservabili in

figura 2.6 La frammentazione porta ad una diffusione delle imperfezioni durante la deposizione in quanto la elevata velocità di solidificazione porta alla formazione di tensioni residue all'interno del rivestimento.



Fig.2.6 Morfologia di diversi splats in funzione della tecnica di spruzzatura (Arco elettrico, Arco al Plasma, High Velocity Oxigen Fuel e spruzzatura a freddo).^[12]

2.1.2 Proprietà Meccaniche

I rivestimenti depositati mediante spruzzatura termica sono quasi sempre caratterizzati da tensioni residue dovute soprattutto alla rapida solidificazione delle particelle fuse a contatto con il sostrato freddo.

Nei rivestimenti termospruzzati le tensioni residue si sviluppano in due stadi ^[4]: durante la deposizione e durante il raffreddamento. Durante la deposizione lo stress è causato dalla grande differenza di temperatura tra il substrato e le particelle del rivestimento, un'altra causa è la solidificazione delle particelle fuse all'impatto. Nell'istante in cui le particelle solidificano ed aderiscono al substrato esse non possono più contrarsi causando così la formazione di tensioni residue di trazione.

Le tensioni residue sono cumulative e al crescere dello spessore possono superare la resistenza a trazione del rivestimento causando la formazione di fessure che possono portare al distacco di frammenti del rivestimento.

Tuttavia, nei rivestimenti depositati ad alta velocità è possibile realizzare uno stato tensionale residuo di compressione, con notevoli vantaggi riguardo la resistenza a fatica del componente.

In generale, la durezza, la deformazione a frattura ed il carico di rottura di un rivestimento spruzzato sono tanto più elevati quanto maggiore è la sua compattezza; per questo, a parità di composizione nominale, i rivestimenti depositati mediante *High Velocity Oxigen Fuel* e *Detonation Gun* (o spruzzatura ipersonica) hanno proprietà meccaniche complessivamente migliori dei rivestimenti depositati a plasma ed, ancor più, di quelli depositati a fiamma o ad arco.

Il carico di rottura del rivestimento termospruzzato è minore rispetto a quello del materiale in forma massiva con un valore compreso tra il 10 ed il 60% ^[6] dello stesso. La resistenza alla trazione dipende dalla tipologia di deposizione: se si utilizzano atmosfere controllate e possibile raggiungere valori pari al 60% ma per avere una resistenza paragonabile a quella del substrato c'è la necessità di eseguire trattamenti termici successivi alla deposizione.

2.1.3 Processi e Tecniche di deposizione

Per qualsiasi tecnica di deposizione si decida di utilizzare risulta essenziale che la superficie da rivestire sia perfettamente ripulita non solo da patine di ossido ma anche da tracce di olio, fluidi di lavorazione, lubrificanti, etc. Dopo aver rimosso gli eventuali ossidi superficiali, il pezzo deve essere sgrassato e sottoposto a trattamenti come la granigliatura o la sabbiatura, che aumentano la rugosità R_a della superficie per facilitare il successivo ancoraggio meccanico del rivestimento termospruzzato. Questo trattamento non deve essere troppo energico onde evitare che frammenti di graniglia si ancorino alla superficie e che le asperità della medesima vengano troppo smussate; la rugosità media finale R_a deve risultare di almeno di 4 μ m. La graniglia più utilizzata è il corindone ma, per alcune applicazioni, può essere preferita la graniglia d'acciaio o di carburi di Si.

E' quasi sempre meglio mascherare le parti che non devono essere rivestite piuttosto che asportare il rivestimento dopo deposizione. Esistono molti tipi di nastri, di pitture o di lacche adatti allo scopo; nei processi di spruzzatura ad alta velocità occorrono, per esempio, nastri rinforzati con fibre di vetro o nastri metallici. Per ridurre i costi può essere conveniente adottare materiali di mascheramento riutilizzabili.

2.1.3.1 Spruzzatura a fiamma o Air Flame Spray (AFP)

In una torcia a fiamma, la miscela fra combustibile (acetilene, metano, propano) e comburente (generalmente ossigeno) brucia in uno spazio aperto, per cui la temperatura e la velocità dei gas di combustione vengono fortemente limitate (con la fiamma ossi-acetilenica si raggiungono comunque temperature di circa 3000°C, sufficienti a fondere anche materiali ceramici come Al₂O₃).

Nelle torce a polvere il materiale per il rivestimento può arrivare per gravità, oppure può venire aspirato, nel cuore della fiamma posta a brevissima distanza dalla superficie del pezzo da rivestire. La pistola viene mantenuta ad una distanza di 10-20 cm dal sostrato in modo che questo non si surriscaldi e che le particelle sostino nella fiamma abbastanza a lungo per arrivare a fusione.

La velocità di proiezione è piuttosto bassa (<100 m/s) ed il rivestimento sarà inevitabilmente molto poroso e poco compatto. Il materiale viene depositato al ritmo di 0.5 – 30 Kg/h, inferiore alle altre tecniche di spruzzatura

Nel caso in cui il materiale si presenti sotto forma di fili, la fiamma serve solo a fondere il materiale che viene poi spruzzato mediante una corrente di aria compressa con una velocità che può arrivare a 150 m/s; nella deposizione di metalli a basso punto di fusione come Zn e Al il rendimento di deposizione è molto elevato (oltre 30 kg/h). Con questa semplice tecnica è possibile depositare molti altri metalli e leghe oltre che materiali ceramici.

Se si usa invece una deposizione del tipo HVOF (*High Velocity Oxyfuel*), un combustibile (H₂, propano o propilene) viene bruciato all'interno di una camera di combustione; i gas prodotti, raggiungono una temperatura di circa 2500-3100 °C e pressione molto elevate, fuoriuscendo a grande velocità dall'ugello di spruzzatura in cui viene iniettata la polvere da spruzzare.

Dato il diametro molto ridotto dell'ugello di uscita, i gas escono a velocità transoniche (attorno ai 340 m/s).

Utilizzando H₂ come combustibile, il flusso gassoso può essere reso riducente in modo da limitare l'ossidazione delle gocce metalliche.

Il processo HVOF appare meno sensibile di altri alla distanza ugello-sostrato, ma anche in questo caso l'angolo di spruzzatura non deve discostarsi troppo da un'angolazione di 90°. Inoltre, la breve permanenza delle particelle nella corrente di gas caldi rende questa tecnica più adatta alla spruzzatura di materiali facilmente fusibili come i metalli (Ni,Co) e i carburi cementati al contrario dei materiali ceramici refrattari.

Il risultato di questa tecnica è un rivestimento particolarmente denso e compatto utile per numerosi impieghi.

Per questa tecnica la velocità di deposizione, sia per le polveri che per i fili, è compresa mediamente tra 2,4 e 14 Kg/h.

Un'ulteriore tecnica utilizzabile per la spruzzatura a fiamma è la Spruzzatura Ipersonica detta anche *Detonation Gun*. All'estremità chiusa del cannone si introduce la miscela ossiacetilenica ed una carica pre-incapsulata di polvere del materiale da spruzzare.

L'accensione di una scintilla fa scoppiare la miscela; il calore di combustione e l'onda d'urto che ne derivano portano a fusione le particelle e le proiettano dal cannone ad una velocità di circa 750 m/s.

La massima temperatura di combustione della fiamma ossiacetilenica non supera i 3200°C ma grazie alla pressione di scoppio (circa 7 atm) essa può arrivare oltre 4000°C, per cui tutti i materiali, ossidi compresi, vengono rapidamente portati a fusione.

Ad ogni scoppio viene sparata una rosa di particelle del diametro di circa 25 mm che va a costituire uno strato dello spessore di pochi µm costituito da sottili lamelle fortemente addensate. L'adesione di un rivestimento spruzzato a detonazione è generalmente superiore a quella che si raggiunge con le altre tecniche di spruzzatura.

L'impianto *Detonation Gun* non può essere gestito manualmente e, a causa del forte impatto acustico, deve essere confinato in apposite cabine insonorizzate.

Il rivestimento ottenuto con l'utilizzo di questa tecnica mostra un elevato grado di coesione e densità oltre ad un limitato contenuto di ossidi.

2.1.3.2 Spruzzatura ad arco elettrico

Questa tecnica di spruzzatura prevede la formazione di un arco elettrico tra due elettrodi in modo da causarne la fusione; il materiale fuso viene poi spruzzato sul pezzo da rivestire mediante un getto di aria compressa. Il processo nel complesso risulta efficiente sotto il punto di vista energetico in quanto tutta l'energia immessa viene utilizzata per la fusione del metallo.

Le pistole ad arco, manuali o automatiche, sono alimentate da generatori a corrente continua (25-40 V; 100-500 A) e dotate di un dispositivo di trascinamento dei fili a velocità regolabile.

L'arco raggiunge temperature dell'ordine di 6000°C e le gocce di materiale fuso possono essere proiettate a grande velocità ,fino a 250 m/s, con tassi di deposizione compresi fra 5 e 30 kg/h.

La loro principale limitazione è la necessità che i fili siano conduttori e quindi metallici, ma esistono anche fili tubolari con riempimento di particelle non metalliche per la deposizione di leghe complesse come NiCrAIY o di compositi come Ni-Cr/Cr₇C₃ e Al-Si/grafite.

2.1.3.3 Spruzzatura a plasma

Nella spruzzatura a plasma, un flusso di gas inerte (Ar, He,N₂ o H₂) viene fatto passare attraverso lo spazio tra un catodo di W e un anodo cilindrico di Cu raffreddato ad acqua , che funge anche da ugello. Applicando una scarica ad alta frequenza tra i due elettrodi, si genera un plasma a forma di dardo che viene poi sostenuto da una sorgente a corrente continua; nel cuore del plasma la temperatura può raggiungere valori dell'ordine di 30000°C.

La polvere viene portata all'interno del plasma da una corrente di Ar; il calore della sorgente viene trasferito alla polvere per irraggiamento e convezione, ma una parte significativa di scambio termico è dovuta alla ricombinazione tra ioni ed elettroni, o tra atomi nel caso di un gas biatomico, sulla superficie delle particelle; questi fenomeni avvengono più facilmente sulle polveri metalliche, la cui fusione è più estesa anche in virtù della maggiore conducibilità termica.

L'energia richiesta dipende dalla temperatura di fusione, dal relativo calore latente e dalla capacità termica del materiale da spruzzare; quando si miscelano due materiali per ottenere un rivestimento composito è necessario scegliere polveri di diversa granulometria in considerazione delle diverse caratteristiche termiche.

Esistono due principali metodi di applicazione dell'arco al plasma: plasma convenzionale, appena descritto, oppure plasma sottovuoto. La differenza con la tecnica convenzionale risiede nella pressione all'interno della camera di spruzzatura che è compresa tra 0,1 e 0,5 atmosfere: a queste pressioni il plasma che si forma presenta dimensioni maggiori e la corrente di Ar viene immessa a

velocità più elevate. La quasi assenza d'ossigeno riduce grandemente la formazione di ossidi all'interno del rivestimento.

2.2 Rivestimenti termospruzzati a base Ni

I rivestimenti termospruzzati a base Ni sono utilizzati in numerosi campi, i principali sono: rivestimenti termoprotettivi, componenti per turbine, componenti per cilindri di motori a scoppio e numerose altre applicazioni che richiedono rivestimenti con un alto grado di resistenza al calore ed alla corrosione.

I rivestimenti a base Ni contengono una certa percentuale di Al (di solito tra il 5 ed il 20% in peso) e si è osservato che questo tipo di rivestimento mostra una maggiore adesione ed una migliore compattezza rispetto ad altri rivestimenti termospruzzati. E' stato ipotizzato che l'origine di questa maggiore coesione del rivestimento derivi da una reazione esotermica tra Ni ed Al durante il volo tra l'uscita dall'ugello e la superficie da rivestire. In alternativa è stato ipotizzato che la reazione esotermica sia dovuta ad una parziale ossidazione di Al e Ni. Alcuni studi ^[12], ^[13] hanno dimostrato come non sia necessaria la formazione del legame Ni-Al per garantire una maggiore adesione del rivestimento ma sia sufficiente l'energia fornita dalla reazione di ossidazione parziale di Al e Ni. Da questi stessi studi si evince come la difficoltà nella formazione del legame intermetallico Ni-Al in condizioni atmosferiche renda il meccanismo di ossidazione il principale responsabile dello sviluppo di calore.

La formazione di composti intermetallici risulta però fondamentale nel caso si lavori in condizioni di vuoto o bassa pressione, in quanto la scarsità di ossigeno all'interno della camera di spruzzatura fa sì che senza l'avvenuta formazione dei composti Ni-Al non vi sia il rilascio di energia che garantisce una miglior densità ed adesione del rivestimento.

Analisi XRD su rivestimenti (Ni-Al5 % in peso) spruzzati in condizioni atmosferiche mostrano la presenza di Al_2O_3 e NiO, che risultano invece assenti quando il rivestimento viene spruzzato sottovuoto. In questo caso si nota la presenza di composti intermetallici come Ni₃Al, Ni Al e Ni₂Al₃^[5].

E' stato ipotizzato che nel primo caso le reazioni di ossidazione cha avvengono durante il volo tra l'ugello e la superficie formino barriere di ossidi che impedisco la diffusione di Ni ed Al, prevenendo la formazione dei composti intermetallici. Nel caso invece di spruzzatura sotto vuoto la temperatura più elevata e l'assenza di ossidi permettono la diffusione di Ni ed Al, rendendo così possibile la reazione tra i due metalli.

3. Trattamenti Termochimici

3.1 Cementazione

Il trattamento di cementazione consiste in un indurimento superficiale ottenuto mediante diffusione di carbonio nel pezzo allo scopo di ottenere uno strato carburato, di conveniente profondità, che dopo opportuna tempra, acquista durezza e resistenza all'usura.^[14] Il miglioramento della resistenza ad usura a seguito dell'aumento di durezza superficiale è dato dall'equazione di Archard ^[1], come illustrato nel capitolo 1.

Solitamente il trattamento di cementazione prevede un arricchimento superficiale in C di acciai dolci attraverso la diffusione in fase solida.II trattamento di cementazione è di solito rivolto verso acciai dolci come mostrato in tabella 3.1, quindi con un contenuto in carbonio inferiore allo 0,2%, per consentire la diffusione del carbonio all'interno di uno strato superficiale dotato di un gradiente di concentrazione di carbonio tra superficie e cuore, in questo modo è possibile ottenere un acciaio che presenta una superficie dura e resistente ad usura e fatica ed un cuore tenace e resistente agli urti.

Gruppo	Designazione	Composizione Chimica (%)					
C. CPPC	200.9.00.00	С	Mn	Cr	Ni	Мо	
Acciai al C	C10	0,10	0,50	-	-	-	
	C15	0,15	0,50	-	-	-	
Acciai al Mn-Cr	16MnCr5	0,16	1,15	-	-	-	
	20MnCr5	0,20	1,25	-	-	-	
Acciai al Cr-Mo	18CrMo4	0,18	0,75	1,00	-	0,20	

Tab. 3.1 Acciai da Cementazione
Acciai al Ni-Cr	12CrNi3	0,12	0,45	0,55	0,65	-
Acciai al Cr-Ni	16CrNi4	0,16	0,85	0,95	0,95	-
	20CrNi4	0,20	0,95	1,05	1,05	-
	16NiCrMo2	0,16	0,80	0,50	0,55	0,20
	20NiCrMo2	020	0,80	0,50	0,55	0,20
Acciai al Ni-Cr-Mo	18NiCrMo5	0,18	0,75	0,85	1,35	0,20
	18NiCrMo7	0,18	0,55	0,55	1,65	0,25
	16NiCrMo12	0,16	0,55	0,95	2,95	0,30

Il carbonio infatti si scioglie nel ferro γ tanto più facilmente quanto più è piccolo il tenore iniziale di carbonio dell'acciaio sottoposto alla cementazione, il sistema è più lontano dalle condizioni di equilibrio e la velocità di reazione risulta maggiore.^[15]

L'efficacia della cementazione dipende anche dagli elementi di lega: la presenza di elementi che formano carburi come il cromo, il tungsteno od il molibdeno favorisce la cementazione. Il trattamento di cementazione prevede un riscaldamento a temperature maggiori di Ac3 portando quindi il pezzo in campo austenitico (T 850 ÷950 °C), vi è poi il mantenimento alla temperatura prescelta per un tempo predeterminato in atmosfera cementante in grado di fornire carbonio. Le sostanze cementanti possono essere l'ossido di carbonio, il carbone o soluzioni di cianuri. Successivamente, il pezzo viene sottoposto ad un trattamento termico di tempra per conferire alla regione superficiale una struttura martensitica ad elevata durezza superficiale. L'aumento di durezza superficiale successivo alla tempra è garantito dall'incremento del tenore di carbonio superficiale che permette una maggior formazione della martensite. Per tale motivo, una elevata presenza di austenite residua riduce notevolmente l'efficacia della cementazione e la durezza superficiale. I pezzi sottoposti a cementazione possono presentare alcuni difetti come: ipercemtazione, decarburazione superficiale, ossidazione intergranulare e la formazione di microcricche. Nel caso di ipercementazione si ha la precipitazione di carburi o cementite libera. La cementite è generalmente indesiderata se precipita in posizione intergranulare poiché compromette tenacità e resistenza a fatica. La decarburazione superficiale invece consiste in un impoverimento di carbonio della superficie del pezzo, questo fenomeno è comune a tutti i pezzi trattati a caldo che vengono in contatto con l'ossigeno atmosferico. L'impoverimento di carbonio comporta una minor formazione di martensite a seguito del trattamento di tempra e quindi una minor durezza superficiale. L'ossidazione intergranulare è dovuta alle elevate temperature del trattamento che rendono il bordo del grano cristallino più sensibile ad ossidazione. La formazione di microcricche è invece dovuta alle distorsione che avvengono nel pezzo durante il trattamento a causa della formazione della martensite.

Poiché i trattamenti termochimici come la cementazione e la nitrurazione sono regolati del fenomeno della diffusione, si avrà quindi un gradiente di concentrazione dalla superficie al cuore. A questo gradiente di concentrazione corrisponde un gradiente di durezza: tanto più ci si allontana dalla superficie tanto più la durezza cala. Per questo motivo viene introdotto il concetto di spessore efficace di cementazione che rappresenta la distanza tra la superficie del pezzo cementato e temprato ed il punto interno la cui durezza è di 550 HV₁ corrispondenti a circa 50HRC ^[15]. Lo spessore di cementazione totale invece è dato dalla distanza tra la superficie del pezzo cementato e tal superficie del pezzo cementato e temprato ed la pezzo cementato e temprato al cui durezza è di 550 HV₁ corrispondenti a circa 50HRC ^[15]. Lo spessore di cementazione totale invece è dato dalla distanza tra la superficie del pezzo cementato e temprato ed il punto interno totale invece 3.1.



Fig. 3.1 Andamento delle durezze per un acciaio con C=0,15%, cementato e temprato in acqua. $^{[15]}$

La diffusione del carbonio all'interno del pezzo è regolato dalla leggi di Harris:

$$dc = K * \sqrt{t}$$

Dove dc è la profondità della cementazione, K rappresenta il fattore di profondità ed è una funzione crescente con la temperatura e t rappresenta il tempo del trattamento.

Il trattamento di cementazione interessa uno spessore compreso tra gli 0,3 e 2,5 mm e dipende dalla temperatura e durata del processo come mostrato in figura 12; un pezzo sottoposto a cementazione e tempra mostra una durezza superficiale che raggiunge valori compresi tra 62 e 66 HRC ^[16].



Fig.3.2 Correlazione tra spessore totale cementato, temperatura e durata del processo di cementazione. ^[16]

Le tecniche di cementazione si distinguono a seconda dello stato fisico dell'agente cementante in: solida, gassosa, liquida o al plasma.

La cementazione solida prevede il riscaldamento del pezzo all'interno di un ambiente cementante solido (carbone, carbonati di bario), la temperatura di esercizio è di circa 900-950 °C ed il trattamento ha una durata di circa 2-10 ore. La cementazione gassosa utilizza come ambiente cementate un'atmosfera ricca di CO derivato dalla combustione parziale di metano: due molecole di CO si ricombinano per formare una molecola di CO₂ e C che viene solubilizzato all'interno del pezzo.

$2CO_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_{2(g)}$

Per la cementazione liquida si utilizzano bagni di sali fusi che solitamente sono formati da soluzioni di cianuri alcalini come NaCN miscelati a carbonati e clorurati ed attivati come il Ba(CN)₂. La cementazione al plasma invece utilizza una scarica ionica all'interno di un plasma di metano; questa tecnologia presenta tempi di trattamento molto più rapidi rispetto alle precedenti.

Successivamente alla cementazione si esegue di norma un trattamento di tempra per ottenere una superficie a matrice martensitica ad elevata durezza. La tempra può essere di varie tipologie: diretta, tempra unica ad alta temperatura, tempra unica a temperatura intermedia, doppia tempra o tempra scalare. Dopo la tempra si esegue una distensione a bassa temperatura per eliminare le tensioni post tempra senza pregiudicare la durezza acquisita.

I pezzi sottoposti a cementazione vengono utilizzati in numerosi campi, soprattutto dove è richiesta elevata durezza superficiale e buone resistenza ad usura. I pezzi tipicamente sottoposti a cementazione sono: ruote dentate, punzoni, alberi a camme, ingranaggi, bilancieri, parti di cuscinetti, forchette per cambio, perni, etc...

3.2 Nitrurazione

La nitrurazione è un trattamento termochimico che causa un indurimento superficiale prodotto dall'introduzione, attraverso la superficie, di azoto atomico a temperature comprese tra 520 e 590 °C nella ferrite, con formazione di azoturi particolarmente duri.^[16]

Alle temperature a cui viene eseguita questa operazione non avvengono trasformazioni durante la fase di raffreddamento per cui l'acciaio non viene sottoposto a trattamento termico dopo il processo, la nitrurazione è quindi un trattamento finale che non ossida nè deforma i pezzi.

Per via delle elevate durezze e della scarsa deformazione del pezzo la nitrurazione trova applicazione in vari campi, in particolare: calibri, riscontri, ingranaggi di precisione, fasce elastiche, alberi a camme e a gomito, etc...

Gli acciai che possono essere sottoposti al trattamento di nitrurazione contengono elementi di lega che presentano una elevata affinità con l'azoto come cromo, molibdeno ed alluminio i quali formano nitruri ad elevata durezza superiore a quella del nitruro di ferro come mostrato in tabella 3.2.

Tab. 3.2 Acciai d	a nitrurazione
-------------------	----------------

Gruppo	Designazione	Composizione Chimica (%)					
		С	Cr	Мо	Altri		
Acciai al Cr-Mo	31CrMo12	0,31	3,00	0,35			
Acciai al Cr-Mo-V	31CrMoV10	0,31	2,50	0,35	V =0,15		
Acciai al Cr-Al-Mo	34CrAIMo7	0,34	1,65	0,32	Al=1,10		
	41CrALMo7	0,41	1,65	0,32	Al=1,00		

Poiché anche la nitrurazione è un fenomeno regolato dalla diffusione, le durezze superficiali e le profondità ottenibili dipendono dalla temperatura (come mostra la figura 3.3) e dal tempo di trattamento (figura 3.4).

Come si può osservare nel grafico in figura 3.3 un aumento della temperatura di trattamento garantisce una diffusione più profonda e più omogenea dell'azoto all'interno del pezzo ma riduce la durezza superficiale, a temperature meno elevate invece l'azoto ha difficoltà a diffondere in profondità per cui si accumula sulla superficie aumentandone la durezza. Per quanto riguarda l'effetto del tempo di trattamento si può notare come la profondità di nitrurazione e la durezza superficiale siano direttamente proporzionali all'incremento del tempo di nitrurazione.



Fig.3.3 Profondità della nitrurazione e durezza superficiale in funzione della temperatura.^[16]



Fig. 3.4 Profondità della nitrurazione e durezza superficiale in funzione della durata del trattamento.^[16]

Il trattamento di nitrurazione permette l'ottenimento di durezze superficiali compreso tra 900 e 1150 HV che permane fino a temperatura di 500°C ed interessa uno spessore con profondità compresa tra 0,1 e 0,75 mm. Poiché anche nei pezzi sottoposti a nitrurazione si ha un gradiente di durezza verso il cuore viene definito un valore di spessore di nitrurazione efficace che corrisponde alla spessore che va dalla superficie al punto che possiede una durezza superiore al cuore di 100 HV_1 .

L'indurimento viene provocato dalla soluzione in fase solida da parte degli atomi N che restano intrappolati negli interstizi della cella di Fe- α e per la formazione e precipitazione di nitruri ad elevata durezza degli elementi di lega, come alluminio, cromo e vanadio.

Le principali tecniche di nitrurazione prevedono l'impiego di un'atmosfera nitrurante che permetta la diffusione di azoto atomico all'interno della superficie del pezzo. Le tecniche di nitrurazione come quelle di cementazione vengono classificate in funzione dello stato fisico del mezzo nitrurante. Poiché sulla superficie del pezzo la concentrazione di azoto è molto elevata si può osservare la formazione di nitruri di ferro (Fe₄N) che formano uno strato chiamato "coltre bianca" di uno spessore compreso tra 5 e 20 μ m ^[17] come mostrato in figura 3.5. Questo strato ha la funzione di favorire la diffusione dell'azoto all'interno del pezzo. Al termine del trattamento la coltre bianca viene asportata tramite rettifica.



Fig.3.5 Micrografia di uno strato nitrurato, si noti la coltre bianca in superficie. ^[18]

Nella nitrurazione gassosa si utilizza la dissociazione dell'ammoniaca per ottenere azoto atomico, in quanto l'azoto molecolare per via delle sue dimensioni fatica a diffondere. La nitrurazione liquida sfrutta un bagno di Sali composto prevalentemente da cianuri alcalini come NaCN o Ba (CN)₂.

Tutti i trattamenti di nitrurazione vengono eseguiti a temperature comprese tra 520 e 590°C per mantenere il pezzo in fase ferritica: questo garantisce la diffusione dell'azoto molecolare all'interno del pezzo anche se le temperature non particolarmente elevate aumentano i tempi di trattamento. Le temperature di

trattamento evitano la deformazione del pezzo che non ha bisogno come nel caso della cementazione di trattamenti di distensione successivi.

In conclusione i trattamenti termochimici superficiali come la nitrurazione e la cementazione inducono un incremento di durezza superficiale che può essere sfruttato per migliorare la resistenza ad usura dei pezzi trattati. La cementazione provoca un incremento di durezza minore rispetto alla nitrurazione ma interessa uno spessore più elevato.

4. Sistema Oggetto di Studio

I motori idraulici Calzoni sono di tipo radiale a colonna di fluido (vedi Fig. 4.1), ovvero trasformano energia idraulica (sotto forma di portata e pressione) in energia meccanica (sotto forma di velocità e coppia) utilizzando colonne di fluido in pressione (1) che generano la coppia motrice agendo direttamente su un albero eccentrico (4).

Le colonne di fluido (1) sono contenute all'interno di cilindri telescopici (2), quidati su ciascuna estremità da superfici sferiche di appoggio: un coperchio sferico da una parte (3) ed un albero avente un camma sferica dell'altra (4). La possibilità di trasmettere la spinta attraverso colonne di fluido permette di evitare spinte diagonali tipiche di altri motori idraulici, con cospicuo incremento del rendimento meccanico e della durata di vita del motore. Al fine di evitare il trafilamento del fluido in pressione contenuto all'interno dei cilindri telescopici, vengono realizzate tenute metalliche a forma di anelli sferici tra i cilindri telescopici (2) e le rispettive sedi di guida (3) e (4). La distribuzione del fluido all'interno del motore viene realizzata per mezzo di un distributore (5) che ruota solidalmente all'albero motore essendo guidato da un alberino di collegamento (6). Il distributore (5) è compresso idraulicamente tra due componenti fissi: un piattello (7) ed un anello di reazione (8) il cui scopo è quello di compensare eventuali giochi e dilatazioni termiche assiali. Tuttavia, l'usura dei componenti coinvolti nel contatto di strisciamento fra i cilindri telescopici (2) e l'albero eccentrico (4), può portare a trafilamenti del fluido quindi a perdita di efficienza del motore. Conseguentemente, in questa tesi, l'attenzione è stata concentrata sullo studio del comportamento tribologico della coppia cilindro telescopico/albero eccentrico.





E' stata quindi in primo luogo eseguita un'indagine volta ad identificare i meccanismi di danneggiamento (*Failure Analysis*), dove, attraverso l'analisi dei componenti usurati a seguito delle prove a banco, è stato identificato il meccanismo di usura dominante.

Successivamente è stata eseguita un'indagine tribologica in laboratorio mediante un tribometro con geometria di contatto pattino su cilindro, in cui sono state eseguite prove di strisciamento con gli stessi materiali della coppia albero/cilindro del motore reale, in modo da studiare l'effetto delle condizioni di prova (carico applicato, distanza di strisciamento) sui meccanismi di usura del motore.

Queste prove tribologiche condotte in laboratorio, benché effettuate in condizioni di strisciamento non lubrificato, hanno permesso di identificare le condizioni che riproducono i meccanismi di usura osservati nei componenti reali mediante *Failure Analysis*. Di conseguenza, le prove di laboratorio sono state impiegate anche per valutare l'influenza della finitura superficiale dei componenti sui meccanismi di usura ed il comportamento di materiali alternativi a quelli attualmente impiegati. Nello specifico, sono state eseguite prove con pattini sottoposti a nitrurazione anziché cementazione come nel caso del cilindro telescopico, e con pattini rettificati per poter valutare l'influenza della rettifica sul comportamento tribologico.

4.1 Materiali e Metodi

In tabella 4.1 sono riportate le denominazioni dei componenti e dei provini oggetto dello studio. Per ognuno di questi sono indicati: il materiale con cui sono stati prodotti, i trattamenti termochimici a cui sono stati sottoposti, i rivestimenti superficiali applicati, unitamente alle tipologie di prove ed effettuate per la loro caratterizzazione.

Tab.4.1 Denominazioni, trattamenti termochimici o rivestimenti superficiali dei componenti analizzati, con indicazione delle prove e delle analisi eseguite.

Componente	Prova	Materiale	Trattamenti Rivestimenti	Analisi
Cilindro Telescopico Albero Motore Eccentrico	Prove a banco Failure Analysis Prove a banco Failure	20MnV6 36CrNiMo 4	Cementato (CmtE 08 secondo normativa UNI 5381) Rivestimento a base Ni (da polveri Metco 442) depositato	Analisi Micrsostrutturali, Prove di durezza, Analisi Elementale, Analisi Microscopia ottica e SEM Analisi Microstrutturali, Analisi Elementale, Prove di durezza,
	Analysis		mediante Air Flame Spray (AFS)	Analisi Microscopia ottica e SEM
Barretta Cementata	Prove tribologiche	20MnV6	Cementata (CmtE 08 secondo normativa UNI 5381)	Prove di durezza, Analisi profilometriche, Analisi Microscopia ottica e SEM
Barretta Rettificata	Prove tribologiche	20MnV6	Cementata (CmtE 08 secondo normativa UNI 5381)e sottoposta a rettifica (asportazione 0,4 mm)	Prove di durezza, Analisi profilometriche, Analisi Microscopia ottica

				Prove di durezza,
			Nitrurata secondo	Analisi
Barretta	Prove	41CrAlMo7	norma UNI EN	profilometriche,
Nitrurata	tribologiche		10085	Analisi Microscopia
				ottica
			Rivestimento a	Prove di durezza,
			base Ni (da polveri	Analisi
Cilindro	Prove	36CrNiMo4	Metco 442)	profilometriche,
Rivestito	tribologiche	000111110-4	depositato mediante	Analisi Microscopia
			Air Flame Spray	ottica.
			(AFS)	

La composizione chimica nominale del cilindro telescopico e delle barrette per prove tribologiche è riportata in Tabella 4.2.

Tab.4.2 composizione chimica percentuali in massa del cilindro telescopico.

Mat.	(C		Si		Mn		P S		V	
	min	max	min	max	min	max	max	max	min	max	
20MnV6	0,16	0,22	0,1	0,5	1,3	1,7	0,035	0,035	0,1	0,2	

Il cilindro è stato sottoposto a trattamento di cementazione secondo la norma UNI 5381^[16], generando uno spessore di indurimento efficace (CmtE) pari a 0,8 mm, considerando che, per i pezzi cementati, CmtE è la distanza tra la superficie esterna dello strato indurito e la superficie interna in cui la durezza assume il valore convenzionale pari a 550 HV₁.

La composizione chimica nominale dell'albero eccentrico e del cilindro per prove tribologiche è riportata in Tabella 4.3.

Tab.4.3 composizione chimica percentuale in massa dell'albero eccentrico.

Mat.	(0	Si	(Cr	١	Ni	Μ	lo	N	1n	Р	S
	min	max	max	min	max	min	max	min	max	min	max	max	max
36CrNiMo4	0,32	0,40	0,40	0,9	1,2	0,9	1,2	0,15	0,3	0,5	0,8	0,035	0,035

L'albero, dopo bonifica e sabbiatura, viene rivestito mediante termospruzzatura a fiamma detta anche *Air Flame Spray* (AFS, descritta in maggior dettaglio nel cap. 2). Il rivestimento AFS viene prodotto a partire dalla polvere Metco 442, la cui composizione è riportata in Tabella 4.4. Questa miscela, a base di Ni, Cr, Mo ed AI, viene impiegata per produrre rivestimenti che garantiscano una buona resistenza alla corrosione, all'ossidazione ed all'usura^[20].

Tab.4.4 composizione chimica percentuale in massa della polvere Metco 442.

	Ni	Cr	AI	Мо	Fe	Во	Ti	Si
Metco 442	70.5	8.5	7	5	2	2	3	2

Le polveri, prima della termospruzzatura, presentano un diametro compreso fra 45 e 125 µm.

La caratterizzazione microstrutturale e superficiale è stata eseguita sia in microscopia ottica che elettronica in scansione avvalendosi di:

- Microscopio Ottico ZEISS AX10
- Microscopio Stereografico NIKON SMZ-10
- Microscopio multifocale Hirox KH 7700
- Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) ZEISS EVO 50 VP

L'analisi metallografica ha richiesto una preventiva preparazione dei campioni analizzati riassumibile in:

-taglio dei campioni ed eventuale schermature delle zone rivestite per evitare il distacco del rivestimento

-inglobatura in resine termoindurenti (mantenendo il provino per 10 minuti a 180°C e lasciando poi raffreddare per altri 10 minuti)

Lucidatura utilizzando la lappatrice Struers LABPOL-5 secondo la seguente metodica:

-Carta abrasiva 400 per 3 minuti con un carico di 13,8N

-Carta abrasiva 600 per 3 minuti con un carico di 13,8N

-Carta abrasiva 1200 per 3 minuti con un carico di 13,8N

-Panno con spray diamantato da 3µm per 5 minuti con un carico di 18N

-Panno con spray diamantato da 1µm per 5 minuti con un carico di 18N

Attacco chimico utilizzando il reattivo Nital2 (acido nitrico al 2% in etanolo) per evidenziare la microstruttura dei campioni.

Gli studi della composizione elementale e di fase sono state effettuate attraverso tecniche di spettroscopia a dispersione di energia (EDS) e difrattometria di raggi X (XRD) ci si è avvalsi di:

- Una sonda EDS Oxford Inca-350 installata su di un microscopio Zeiss EVO 50VT.
- Un diffrattometro di raggi X (XRD) PHILIPS PW1729.

L'analisi XRD è stata eseguita in configurazione θ -2 θ utilizzando una radiazione CuK α (λ 0.154060 nm) per il rivestimento termospruzzato e CoK α (λ 0.178901 nm) per la valutazione dell'austenite residua sull'acciaio cementato.

Per quanto riguarda le prove meccaniche, sui cilindri telescopici, sull'albero eccentrico e sul cilindro per prove tribologiche sono state eseguite prove di microdurezza Vickers (HV₁) utilizzando un Microdurometro Wolpert per determinare:

- Il profilo di durezza dello strato cementato in sezione trasversale (cilindro)
- La durezza media in sezione trasversale del rivestimento termospruzzato (albero)

Sulle barrette nitrurate invece sono state eseguite prove di microdurezza Vickers $(HV_{0,5})$ per verificare l'avvenuto trattamento superficiale mentre le barrette cementate e quelle rettificate sono state sottoposte a prove di durezza a Rockwell (HRC) utilizzando un durometro Galileo A200.

Le misure di rugosità sono state effettute sui componenti per le prove tribologiche di laboratorio con un profilometro a stilo Hommel Werte T2000 con raggio di curvatura dello stilo di 5µm. In particolare sono stati svolti:

- Controlli pre-prova su barrette ("pattini") e cilindri rivestiti;
- Misure della profondità massima post-prova sulle piste di usura.

Le barrette ed i cilindri rivestiti sono stati sottoposti a prove tribologiche di strisciamento in configurazione pattino-su-cilindro (corrispondente alla geometria di contatto block-on-ring secondo normativa ASTM G77^[21]) in assenza nominale di lubrificazione, a temperatura ambiente in aria di laboratorio.

Uno schema del tribometro è riportato in Fig. 4.2. In questa configurazione di prova, sono state impiegate barrette aventi dimensione di 5x5x70 mm³ di acciaio 20MnV6 cementato e nitrurato come pattini stazionari, mentre i cilindri rotanti erano costituiti da acciaio 36CrNiMo4 rivestito mediante Air Flame Spray (AFS) con le polveri a base Ni Metco 442. Tutti i materiali per le prove tribologiche di laboratorio sono stati forniti da Parker. Questo tipo di tribometro consente la registrazione in continuo durante le prove del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema in funzione del percorso di strisciamento. A fine prova, oltre alla misura della profondità di usura su pattini e cilindri , la morfologia di piste e eventuali localizzata EDS, spettroscopia XRD (in modo da identificare i meccanismi di usura dominanti).



Fig.4.2 Schema del tribometro pattino su cilindro

(geometria di contatto block-on-ring, ASTM G77^[12])

La *Failure Analysis* dei componenti reali del motore è stata effettuata dopo che questi sono stati sottoposti a prove al banco eseguite presso Parker. Le condizioni con cui queste prove sono state eseguite sono riportate nelle tabelle 4.5 e 4.6.

La seconda tipologia di prova viene eseguita nelle stesse condizioni della prima ma per una durata superiore (quindi per una distanza di strisciamento maggiore), in modo da valutare l'influenza della durata del contatto sulle modalità di danneggiamento.

Data	22/09/2011	
Banco prova	Contrapposto "D", presso I	MO
Motore testato	855969, MR930I-P1N1N1	N1NP/55969
Durata prova	60 min	
Rotazione	p(A), antioraria	
Portata della pompa	130 L/min (nominali)	

Tab.4.5 Condizioni di esecuzione della prima prova a banco "Test 1".

Tab.4.6 Condizioni di esecuzione della seconda prova a banco "Test 2"

Data	09/02/2012	
Banco prova	Contrapposto "D", pres	so LMO
Motore testato	MRD 2800, 1:3 (2800cd	c/rev, 930 cc/rev)
Durata prova	255 min	
Rotazione	p(A), antioraria	
Portata della pompa	130 L/min (nominali)	

5. Caratterizzazione del materiale allo stato di fornitura

5.1 Cilindri telescopici

5.1.1 Osservazione al microscopio stereo ed elettronico a scansione (SEM)

Di seguito sono riportate le immagini dei cilindri non eserciti al microscopio stereo (Fig. 5.1) e al SEM (Fig. 5.2). In entrambe si vedono chiaramente i segni dovuti alla lavorazione di rettifica.



Fig. 5.1 immagini del cilindro non esercito al microscopio stereo.



Fig. 5.2 immagini del cilindro non esercito al SEM.

5.1.2 Prove di microdurezza

Lo spessore di cementazione efficace risulta essere di circa 0,4 mm (Fig. 5.3), inferiore quindi a quello richiesto pari a 0,8 mm (\pm 0,15 mm). Questa discrepanza è probabilmente dovuta all'asportazione di materiale a seguito dell'operazione di rettifica. Nella zona adiacente a quella di contatto, in cui la rettifica ha presumibilmente asportato un minore spessore di materiale, il profilo di durezza (Fig. 5.3) mostra, infatti, uno spessore efficace superiore (circa 0,6 mm) ed un maggiore spessore a durezza elevata (circa 0,2 mm con HV1 \geq 750) nella zona più esterna dello strato cementato.



Fig. 5.3 profilo di durezza del cilindro (HV1) cementato e temprato con indicazione dello spessore efficace di cementazione: zona di contatto con l'albero (a) e superficie adiacente (b).

5.1.3 Osservazione al microscopio ottico

Le analisi metallografiche della zona cementata evidenziano chiaramente la microstruttura martensitica (Fig.5.4), mentre a cuore la microstruttura è martensitica con zone ferritiche (Fig. 5.5).



Fig. 5.4 superficie (zona cementata) (a) e (b).



Fig. 5.5 zona a cuore (a) e (b).

5.1.4 Analisi XRD per valutare il contenuto di austenite residua

Come riportato nel capitolo 3 la presenza di "austenite residua" dopo tempra può indurre negli strati carbocementati, ad un calo della durezza (quindi della resistenza ad usura) e della resistenza a fatica del materiale. Per tale ragione è bene che la sua presenza sia ridotta a percentuali inferiori al 15%.

La valutazione della quantità di austenite residua presente è stata effettuata sottoponendo gli strati cementati ad analisi XRD. Queste hanno evidenziato (Fig. 5.6), per il cilindro impiegato nella prima prova al banco, una percentuale di austenite residua del 9±3 %, mentre per il cilindro impiegato per la seconda prova un valore di austenite residua lievemente superiore 15±3 %.



Fig. 5.6 Spettro XRD per la determinazione del contenuto di austenite residua nei cilindri impiegati per le prove a banco

5.2 Albero eccentrico

5.2.1 Substrato (non rivestito)

5.2.1.1 Prove di durezza

Le prove di durezza sono state eseguite lungo due diversi piani, uno perperdicolare all'asse di rotazione ed uno parallelo.

I valori ottenuti di durezza misurati nell'albero sono uniformi e compatibili con quelli attesi per questo acciaio nelle condizioni di trattamento specificate. I profili ottenuti su sezioni perpendicolari e parallele all'asse dell'albero sono riportati in Fig. 5.7. I dati evidenziati in arancione, che si discostano rispetto a tutti gli altri, sono probabilmente influenzati dalla vicinanza della zona di misura al bordo del campione.



Fig. 5.7 profilo di durezza (HV1) del substrato bonificato (SN1L e SN2L: campioni ricavati in direzione longitudinale; SN1T e SN2T: campioni ricavati in direzione trasversale).

5.2.1.2 Osservazione al microscopio ottico

Di seguito (Fig.5.8) sono riportate le immagini ottenute col microscopio ottico dopo attacco chimico con Nital2 relative alla sezione longitudinale e trasversale dell'albero, si noti la struttura sorbitica tipica degli acciai da bonifica.



Fig. 5.8 micrografie del substrato ottenute col microscopio ottico dopo attacco chimico relative alla sezione longitudinale (a e b) e trasversale (c e d) .

5.2.2 Albero rivestito

5.2.2.1 Osservazione al microscopio ottico ed elettronico a scansione della sezione trasversale

Le analisi metallografiche della superficie del componente permettono di osservare la caratteristica morfologia a lamelle dello strato a base Ni depositato mediante Air Flame Spray (Fig. 5.9), derivante dal meccanismo di crescita per accumulo di particelle solidificate dette "splat". Dalle micrografie è possibile osservare anche le porosità, microcricche e particelle non fuse (dalla tipica morfologia tondeggiante), presenti nello strato riportato, come descritto nel cap. 2. Lo spessore medio del rivestimento, misurato utilizzando il software di analisi di immagine Image-pro-plus 4.0, è di 313 ± 15 µm.





Fig. 5.9 micrografie relative alla sezione trasversale dell'albero rivestito non esercito ottenute col microscopio ottico.

Attraverso le immagini SEM e le mappe EDS della superficie dell'albero è stato possibile caratterizzare la morfologia superficiale del rivestimento e la diversa distribuzione dei vari elementi. Osservando le immagini in elettroni retro diffusi (Fig. 5.10 e 5.11) si notano: zone di colore grigio chiaro in corrispondenza della matrice a base Ni, diverse zone di colore grigio scuro ricche in Ni e Al, zone nere tondeggianti di Al-O, alcune particelle di forma irregolare bianche costituite da molibdeno metallico e particelle non fuse aventi forma arrotondate. Sono inoltre evidenti i segni dovuti alla rettifica, le micro cricche e le porosità dello strato rivestito.

Nella sezione trasversale (Fig.5.11) è possibile inoltre riconoscere chiaramente partendo dal basso: il substrato, il rivestimento, lo strato di rame utilizzato per evitare il distacco del rivestimento durante la preparativa metallografica e la resina. Non è stato invece osservata la presenza di uno strato di nitrocarburazione ferritica teoricamente previsto dal disegno del componente. Le mappe EDS (Fig. 5.12 e 5.13) mostrano una distribuzione uniforme di elementi come nichel, cromo e silicio nella matrice del rivestimento, mentre molibdeno, boro e carbonio risultano concentrati in aree definite e si nota la presenza di aree con elevata di Al ed O.



Fig. 5.10 immagini al SEM della superficie del rivestimento in elettroni retrodiffusi e secondari. Sono indicate le caratteristiche della morfologia.



Fig. 5.11 immagini al SEM della sezione trasversale del rivestimento



Al

Fig. 5.12 mappe EDS relative alla superficie del rivestimento.

0

Во





Fe

С

Cr



Ni

Мо

Si





0

Во

Fig. 5.13 mappe EDS relative alla sezione trasversale del rivestimento.

5.2.2.2 Analisi XRD per valutare la composizione chimica del rivestimento

L'analisi XRD, (Fig. 5.14) effettuata sulla superficie dell'albero rivestito ha evidenziato la presenza di nichel e boruri di nichel (Ni₃B) come fasi principali.

Il boruro di Ni si forma per effetto delle trasformazioni di fase durante la deposizione e non è rilevabile al SEM/EDS data la finezza dei precipitati dispersi.



Fig. 5.14 spettro XRD (fascio Cu Kα) della superficie libera dell'albero rivestita mediante *Air Flame Spray*.

5.2.2.3 Prove di durezza nella sezione trasversale del materiale rivestito

La durezza, misurata a diverse distanze dall'interfaccia rivestimento substrato, risulta sostanzialmente comparabile con la durezza dell'albero non rivestito (Fig. 5.7), indice del fatto che il processo di deposizione del rivestimento non determina alcuna alterazione termica nel materiale.

PROVA	DISTANZA DAL RIVESTIMENTO	MISURA
	(mm)	
HV1	0,4	245
HV1	0,1	305
HV0,5	0,05	285
HV0,5	0,05	285
HV0,5	0,05	285

Tab. 5.1 valori di durezza Vickers a diverse distanze dalla superficie rivestita

5.2.2.4 Prove di durezza sulla sezione trasversale del rivestimento

La durezza dello strato termospruzzato (media di 14 misure in punti diversi) risulta pari a circa 468 \pm 103 HV_{0,3}, compatibile con il valore riportato nella documentazione Metco (450 HV 0,3)^[11]. La deviazione standard relativa del dato misurato risulta elevata a causa della struttura disomogenea dello strato, tipica di questa categoria di rivestimenti (Tab. 5.2).

Tab 5.2 prove di durezza effettuate sulla sezione trasversale del rivestimento.

Prova										
1	2	3	4	5	6	7	-			
579	505	441	429	606	272	543				
8	9	10	11	12	13	14	MEDIA			
520	579	339	331	520	496	396	468±103			

5.2.2.5 Misure profilometriche

I dati rilevati (Tab.5.3) evidenziano una rugosità omogenea su tutta la superficie presa in esame a seguito dell'operazione di rettifica che ha seguito la termospruzzatura del rivestimento.

Tab.	5.3 misure	profilometriche	sulla su	perficie	dell'albero	rivestito.	non	esercito.
Tub.	0.0 1115010	promonionic	Suna Su	permore	acinaibero	moonto,	11011	00010110.

	Ra(µm)	Rz-D(µm)	Rz-l(µm)	Rt(µm)	Rmax(µm)
media	0,20	2,45	2,50	4,15	3,85
dev. St.	0,08	1,11	1,04	2,06	1,95

6 Caratterizzazione del materiale usurato dopo prova al banco di durata breve

6.1 Cilindri telescopici

6.1.1 Osservazione al microscopio stereo

Le immagini ottenute col microscopio stereo forniscono un primo riscontro a livello macroscopico riguardo le condizioni delle superfici dei cilindri. Nelle prime immagini sono ben evidenti graffi molto profondi (Fig. 6.1 a-b), nelle altre immagini (Fig. 6.1 c-d) si notano le righe dovute alla rettifica, e quelle dovute all'usura che risultano più marcate .



Fig. 6.1 immagini del cilindro usurato ottenute col microscopio stereo.

6.1.2 Osservazione al SEM

Le immagini al SEM del cilindro usurato a vari ingrandimenti mostrano più in dettaglio alcune solcature dovute alla rettifica ed altre dovute all'usura (Fig. 6.2, 6.3 e 6.4); le prime presentano una un'unica direzione ed una spaziatura regolare. La figura 6.4 mostra i solchi di abrasione provocati probabilmente da particelle abrasive distaccatesi dal rivestimento. In primo piano si riconosce il punto di uscita della particella dal solco.



Fig. 6.2 immagine SEM della superficie di contatto del cilindro a basso ingrandimento in elettroni secondari.





Fig. 6.3 immagini SEM della superficie di contatto del cilindro a più alti ingrandimenti, in elettroni secondari e retrodiffusi. La modalità in elettroni secondari mette in evidenza la profondità dei solchi.





Fig. 6.4 immagini SEM della superficie di contatto dei cilindri, in modalità elettroni secondari e retrodiffusi.

6.1.3 Prove di micro durezza HV1 sulla superficie di contatto

La media delle misure effettuate è risultata pari a 780±8 HV₁ (confrontabile con le misure sul cilindro non esercito): non si rileva quindi alcun fenomeno di addolcimento dovuto alla messa in esercizio dei componenti.

6.2 Albero eccentrico

6.2.1 Osservazioni al microscopio stereo

La superficie dell'albero usurato mostra la formazione di due piste parallele, di colore scuro (probabile indice di ossidazione della superficie), localizzate nelle fasce laterali rispetto alla zona di contatto (Fig. 6.5). In corrispondenza di queste piste si rileva una più intensa tendenza alla solcatura, accompagnata in qualche caso dal distacco di frammenti del rivestimento ("scalfittura").

Alle piste "ossidate" si affiancano talvolta piste "lucide", dove l'usura ha portato apparentemente ad un calo della rugosità superficiale. Al centro dell'albero si osservano segni ad arco che riprendono il profilo dei cilindri. Per una più approfondita interpretazione dei meccanismi di usura, sono state eseguite le osservazioni SEM riportate di seguito.

Nelle figure 6.6 e 6.7 sono visibili alcuni graffi e solcature in prossimità delle piste più marcate che si osservano ai lati della zona di contatto, si notano inoltre segni ad arco in alcune zone che vanno da una pista all'altra (Fig. 6.7).



Fig. 6.5 schema sintetico delle caratteristiche morfologiche principali relative alla superficie dell'albero rivestito, dopo prova di usura a banco.


Fig. 6.6 Immagini dell'albero eccentrico usurato al microscopio stereo in corrispondenza delle piste ossidate.









6.2.2 Osservazione al SEM

L'osservazione SEM delle zone usurate sulla superficie dell'albero rivestito ha mostrato che le zone centrali non risultano significativamente modificate dallo strisciamento (Fig. 6.8), che invece ha portato alla formazione di "piste" nelle zone dove presumibilmente si verificano condizioni di contatto più severe (es. maggiore pressione di contatto). La presenza di pori (tipici della microstruttura dei rivestimenti termo-spruzzati), ha dato luogo al trattenimento dell'olio circolante nel motore, il quale viene riportato in superficie dall'atmosfera ad alto vuoto che si forma all'interno della camera del SEM. Inoltre, è in queste "piste" che si concentra il danneggiamento dello strato termo-spruzzato: si osserva infatti la presenza del distacco di frammenti dal rivestimento, che hanno dato luogo a solcatura sia del rivestimento stesso che del cilindro antagonista incrementandone la componente abrasiva nell'usura per strisciamento. Le immagini sono relative a zone distanti dalle piste di usura (Fig. 6.8), alla pista unica più scura (Fig. 6.9) e alla pista doppia che consta di una parte ossidata (Fig. 6.10 e 6.11) e di una metallica (Fig. 6.12-6.13). Si nota subito la presenza di olio nella parte ossidata della pista doppia.

Le figure 6.14, 6.15 e 6.16 documentano le "scalfitture" individuate in prossimità delle piste.



Fig. 6.8 Immagine al SEM di zone lontane dalle piste in elettroni retrodiffusi e secondari.



Fig. 6.9 immagine al SEM, in elettroni retrodiffusi e secondari, relativa alla pista unica di usura.



Fig. 6.10 immagine al SEM, in elettroni retrodiffusi e secondari, relativa alla pista doppia ossidata.



Fig. 6.11 immagine al SEM, in elettroni secondari, relativa alla pista doppia ossidata. La presenza di olio risulta limitata.

Fig. 6.12 immagine al SEM in elettroni secondari relativa alla pista doppia metallica.



Fig. 6.13 immagine al SEM, in elettroni retrodiffusi e secondari relativa alla pista doppia metallica.



MATERIALE

ZONA DI DEFORMAZIONE (SOLCATURA)

Fig. 6.14 immagini al SEM (in elettroni retrodiffusi) relative ad una "scalfittura" in prossimità di una pista. Si distinguono una zona di distacco del materiale ed una di deformazione.





Fig. 6.15 immagini al SEM (in elettroni retrodiffusi) relative ad una scheggiatura nel rivestimento. La zona tratteggiata racchiude la zona di deformazione; la seconda immagine mostra il distacco di frammenti dal rivestimento.



Fig. 6.16 immagine al SEM (elettroni retrodiffusi) relative ad una scheggiatura nel rivestimento. Si distinguono la zona di distacco e quella di formazione di frammenti del rivestimento.

.

6.2.3 Misure profilometriche

Le misurazioni al profilometro (Tab. 6.1) non evidenziano differenze significative fra le diverse zone della superficie usurata sull'albero rivestito e non differiscono dalle misure pre-prova, probabilmente a causa dell'entità limitata del danneggiamento in queste condizioni.

Tab. 6.1 Risultati delle prove profilometriche

USURATO: ZONE CENTRALI, DISTANTI DALLE PISTE LATERALI							
	Ra(µm)	Rz-D(µm)	Rz-I(µm)	Rt(µm)	Rmax(µm)		
	0,4	5,3	5,6	16,9	16,9		
	0,2	3,2	3,2	8,6	5,7		
	0,1	1,8	1,9	2,6	2,4		
	0,1	1,9	2,4	4,1	4,1		
	0,5	8,3	8,1	16	15,9		
	0,5	4,8	5,1	14,5	14,5		
media	0,30	4,22	4,38	10,45	9,92		
dev. St.	0,19	2,47	2,34	6,23	6,54		

USURATO: PISTA OSSIDATA								
	Ra(µm)	Ra(µm) Rz-D(µm) Rz-I(µm) Rt(µm) Rmax						
	0,1	2,7	2,9	3,5	3,5			
	0,2	3,3	4	6	5,9			
	0,2	2,3	2,5	5,9	5,9			
	0,3	3,4	4,7	7,2	7,2			
media	0,20	2,93	3,53	5,65	5,63			
dev. St.	0,08	0,52	1,01	1,55	1,54			

USURATO: PISTA LUCIDATA							
	Ra(µm) Rz-D(µm) Rz-I(µm) Rt(µm) Rmax(
	0,1	0,8	0,9	1,2	0,9		
	0,2	2,3	2,8	8,4	8,4		
	0,1	2,2	2,2	6,4	6,4		
	0,4	4,7	5,3	11	11		
	0,2	3,3	3,6	12,3	12,3		
media	0,20	2,66	2,96	7,86	7,80		
dev. St.	0,12	1,40	1,64	4,37	4,48		

USURATO: TRA PISTA LUCIDATA E ZONA NON USURATA									
	Ra(µm) Rz-D(µm) Rz-I(µm) Rt(µm) Rmax(µm)								
	0,1	1,1	1,2	1,8	1,6				
	0,1	0,8	0,9	1,1	1,1				
	0,2	2	2,3	4,6	4,6				
media	0,13	1,30	1,47	2,50	2,43				
dev. St.	0,06	0,62	0,74	1,85	1,89				

7 Caratterizzazione del materiale usurato dopo prova al banco di durata prolungata

7.1 Cilindri telescopici

7.1.1 Osservazione al microscopio ottico

L'osservazione al microscopio ottico conferma che la microstruttura nella zona cementata è martensitica (come si vede in Fig. 7.1).



Fig. 7.1 Micrografia della zona cementata del cilindro dopo prova a banco prolungata

7.1.2 Profilo di microdurezza

Il profilo riportato in figura 7.2 è sostanzialmente simile a quello riportato in figura 5.3 relativo al cilindro allo stato di fornitura. Anche qui si vede come lo spessore di cementazione efficace risulti di circa 0,45 mm, inferiore quindi a quello previsto pari a 0,8 mm (\pm 0,15 mm).



Fig. 7.2 profilo di durezza del cilindro (HV_1) usurato dopo la seconda prova con indicazione dello spessore efficace di cementazione.

7.1.3 Osservazione al SEM

Le immagini ottenute col microscopio elettronico a scansione, documentano uno stadio di usura più avanzato rispetto a quello che emergeva dall'analisi del materiale dopo la prova a più breve durata. L'immagine di Fig. 7.3 a basso ingrandimento mostra tutta la superfice usurata, ricavata da un cilindro. Si notano zone in cui sono evidenti le solcature e zone più lisce. Le solcature sono mostrate a ingrandimenti più elevati nelle figure 7.4, 7.5 e 7.6 ed evidenziano la presenza di zone deformate plasticamente.



Fig. 7.3 immagine al SEM relativa alla superficie di contatto del cilindro..



Fig. 7.4 immagini al SEM del cilindro usurato in elettroni secondari in corrispondenza di alcune solcature.



Fig. 7.5 immagine al SEM del cilindro usurato . Oltre ai solchi si può notare la presenza di diverse particelle estranee. Fig. 7.6 immagine al SEM del cilindro usurato in elettroni secondari in corrispondenza di alcune solcature. Le immagini delle Fig. 7.7 e 7.11 mostrano due particelle estranee al cilindro: la prima è costituita essenzialmente da biossido di Titanio (come risulta anche dall'analisi EDS, figura 7.8 e tabella 7.1), la seconda da allumina (Fig. 7.10 e tabella 7.2). L'immagine in elettroni retrodiffusi della figura 7.9 mostra la particella con una colorazione più scura rispetto allo sfondo (dato dalla presenza di elementi a basso numero atomico) mentre quella generata mediante l'acquisizione di elettroni retrodiffusi mostra una zona più scura (Al₂O₃) ed una più chiara costituita dall'analisi EDS in figura 7.11 e tabella 7.3. Le particella come confermato dall'analisi EDS in figura 7.11 e tabella 7.3. Le particelle identificate provengono molto probabilmente dal rivestimento dell'albero, essendo costituite da elementi presenti nella composizione chimica della polvere Metco 442.





Fig. 7.7 immagini al SEM (in elettroni secondari a sx e retrodiffusi a dx) di una particella di biossido di titanio presente sulla superficie del cilindro distaccatasi probabilmente dal rivestimento dell'albero.



Fig. 7.8 spettro EDS sulla particella di biossido di titanio.

Elemento	% in peso	% in atomi
С	3.87	7.78
Ν	9.13	15.75
0	31.34	47.33
AI	3.04	2.72
Ti	50.34	25.39
V	0.89	0.42
Fe	1.38	0.60

Tab.7.1 spettro EDS composizione in massa ed in atomi della particella di TiO $_2$.



Fig. 7.9 immagini al SEM (in elettroni secondari a sx e retrodiffusi a dx) di una particella di allumina presente sulla superficie del cilindro proveniente probabilmente dal rivestimento dell'albero.



Fig. 7.10 spettro EDS sulla parte più scura della particella di allumina.

Elemento	% in peso	% in atomi
	1	
С	2.79	4.54
0	52.27	63.82
AI	42.53	30.79
Fe	2.41	0.84

Tab. 7.2 spettro EDS composizione chimica in massa ed in atomi della particella di Al_2O_3 (parte scura).



Fig. 7.11 Spettro EDS sulla parte più chiara della particella di allumina.

Elemento	% in peso	% in atomi
С	10.58	21.88
0	26.75	41.53
AI	18.19	16.74
S	0.21	0.17
Mn	0.68	0.31
Fe	43.58	19.38

Tab. 7.3 spettro EDS composizione chimica in massa ed in atomi del materiale metallico aderente alla particella di Al_2O_3 (parte chiara).

7.2 Albero eccentrico

Sull'albero eccentrico usurato dopo la seconda tipologia di prova a banco, suddiviso in quattro settori, sono state individuate le zone più significative da analizzare, in corrispondenza delle quali sono stati poi ricavati dei campioni osservabili al SEM. Uno dei campioni è stato successivamente inglobato per il controllo del rivestimento al microscopio ottico in sezione trasversale, in corrispondenza delle aree maggiormente danneggiate.

7.2.1 Osservazioni al Microscopio Ottico in sezione trasversale

Dalle analisi al microscopio ottico (Fig.7.12) si nota come lo strato di rivestimento mostri segni di usura, che si manifesta con il distacco di frammenti dalla superficie (aree scure indicate dalle frecce).





Fig. 7.12 Rivestimento Flame Spray [a) albero allo sato di fornitura, b) albero usurato, c) vista generale dell'albero usurato a più basso ingrandimento].

7.2.2 Osservazione al SEM

Le osservazioni fatte tramite il SEM della superficie dell'albero in corrispondenza delle piste di usura mostrano un'usura leggermente più marcata rispetto alla prova di più breve durata. Dall'immagine di Fig. 7.13 si vede come l'ambiente ad alto vuoto del SEM abbia fatto emergere nuovamente l'olio intrappolato nei pori del rivestimento, confermando che la struttura porosa del rivestimento AFS risulta vantaggiosa in quanto il trattenimento del lubrificante nella zona di contatto migliora la resistenza ad usura del sistema . Le immagini seguenti mostrano a vari ingrandimenti il danneggiamento delle piste: in particolare, è osservabile una zona con deformazione plastica (solcatura) del rivestimento (Fig. 7.13), all'interno della quale sono presenti numerose cricche, frammenti predisposti al distacco (Fig. 7.14, 7.15) e zone in cui il distacco del materiale è già avvenuto (Fig. 7.16).





Fig. 7.13 immagini al SEM in elettroni secondari che mostrano l'inizio della pista di usura.

Fig. 7.14 immagini al SEM in doppia modalità relative all'inizio della pista di usura.





Fig. 7.15 immagine al SEM che mostrano la deformazione plastica subita dal materiale in corrispondenza della pista di usura.

Fig. 7.16 immagine al SEM a che mostra una cavità formatasi in seguito al distacco di un frammento.

8 Confronto tra componenti allo stato di fornitura ed usurati

Di seguito sono riportate alcune immagini del materiale allo stato di fornitura, usurato dopo prova a banco breve e dopo prova di maggiore durata, messe a confronto tra loro.

Dalla figura 8.1 è evidente l'avanzamento dell'usura del cilindro passando dal materiale allo stato di fornitura a quello usurato dopo la seconda prova. Nell'immagine relativa al materiale allo stato di fornitura si vedono le righe regolari dovute alla lavorazione di rettifica. Passando alle immagini relative al materiale usurato dopo la prima prova le righe di rettifica sono meno evidenti a causa della lucidatura (micro-deformazione plastica) generalizzata dovuta allo strisciamento dei due materiali, mentre iniziano ad emergere delle solcature più profonde e irregolari dovute a fenomeni di abrasione localizzata. Le immagini dei cilindri usurati dopo la seconda prova infine, mostrano solcature più diffuse e marcate con evidente deformazione plastica del materiale.

Anche per quanto riguarda l'albero, seppur in maniera meno evidente rispetto al cilindro, si può notare l'avanzamento dell'usura (Fig. 8.2). Passando dall'immagine relativa allo stato di fornitura a quelle dell'usurato dopo la prima prova si vede la comparsa di righe in diverse direzioni. Nelle ultime immagini si notano solcature più profonde e l'accentuarsi delle cricche che provocano il distacco di particelle dure dal rivestimento, che andranno a costituire un terzo corpo tra i due componenti a contatto, innescando fenomeni di usura abrasiva a carico dei materiali a minore durezza (cioè la superficie del cilindro e la matrice metallica del rivestimento AFS).



Fig. 8.1 immagini al SEM del cilindro allo stato di fornitura, usurato dopo la prima prova e usurato dopo la seconda prova.



Fig. 8.2 immagini al SEM dell'albero allo stato di fornitura, usurato dopo la prima prova e usurato dopo la seconda prova.

9 Prove Tribologiche di Laboratorio

9.1 Controllo Materiali

I provini da utilizzare durante le prove tribologiche, sono stati sottoposti a controlli preliminari. In particolare sulle barrette (pattini in acciaio 20MnV6 cementato) sono state eseguite misure di rugosità con il profilometro, come mostra la tabella 9.1, e prove di durezza HRC su tutti i lati per verificare la durezza dello strato cementato, i valori ottenuti sono stati riportati in tabella 9.2. Sui cilindri rivestiti AFS sono state invece eseguite solo misure di rugosità (per non danneggiare il materiale con impronte di durezza) i dati così ottenuti sono reperibili in tabella 9.3.

	R _a Longitudinale [µm]				R _a Trasversale [µm]			
	Lato A	Lato B	Lato C	Lato D	Lato A	Lato B	Lato C	Lato D
Provino	0,17	0,28	0,23	0,23	0,33	0,35	0,36	0,29
1	0,10	0,17	0,08	0,1	0,42	0,27	0,31	0,37
Media	0,14	0,23	0,16	0,17	0,38	0,31	0,34	0,33
Dev. St.	0,05	0,08	0,11	0,09	0,06	0,06	0,035	0,06
Provino	0,16	0,22	0,2	0,25	0,39	0,30	0,3	0,33
2	0,15	0,13	0,11	0,22	0,34	0,28	0,31	0,36
Media	0,155	0,1	0,1	0,24	0,37	0,29	0,31	0,35
Dev. St.	0,01	0,06	0,06	0,02	0,04	0,01	0,01	0,02
Provino	0,14	0,21	0,20	0,24	0,31	0,29	0,24	0,39
3	0,13	0,09	0,14	0,19	0,27	0,29	0,28	0,3
Media	0,14	0,15	0,17	0,22	0,29	0,29	0,26	0,35
Dev. St.	0,01	0,09	0,04	0,04	0,03	0	0,03	0,06
Provino	0,19	0,19	0,15	0,22	0,41	0,29	0,3	0,33
4	0,13	0,09	0,10	0,09	0,37	0,27	0,31	0,31
Media	0,16	0,14	0,13	0,16	0,39	0,28	0,31	0,32
Dev. St.	0,04	0,07	0,04	0,09	0,03	0,01	0,01	0,01

Tab.9.1 Tabella riassuntiva rugosità (R_a) delle barrette (pattini in acciaio 20MnV6 cementato)

I dati raccolti mostrano che la finitura superficiale è direzionale (R_a più elevata in direzione trasversale rispetto alla longitudinale) e che i provini presi in esame hanno comunque finitura fra loro confrontabile ed uniforme su tutte le facce.

provino	faccia	durezza HRC					
	laccia	Misura 1	Misura 2	Misura 3	Medie		
	Α	62	62				
	В	63					
1	С	63					
	D	62			media tot		
	media	62,5	62,0		62,4		
	dev.st.	0,6			0,5		
	Α	63	63				
2	В	63					
	С	63					
	D	62			media tot		
	media	62,8	63,0		62,8		
	dev.st.	0,5			0,4		
	Α	63	63				
	В	63					
3	С	63					
	D	61,5	62		media tot		
	media	62,6	62,5		62,6		
	dev.st.	0,8	0,7		0,7		
	Α	62	63				
	В	63					
4	С	63					
	D	61	61	62	media tot		
	media	62,3	62,0	62,0	62,1		
	dev.st.	0,8	1,0	0,0	0,9		

Tab. 9.2 Tabella riassuntiva durezza HRC barrette (pattini in acciaio 20MnV6 cementato).

Per quanto riguarda la durezza, i pattini mostrano i valori attesi, confrontabili per tutti i provini ed uniformi su tutte le facce di ciascun pattino.

La rugosità dei cilindri forniti è confrontabile e coerente con la finitura mediante rettifica post-deposizione.

Rugosità Ra [µm] cilindri					
Misura	Cilindro 1	Cilindro 2			
1	0,19	0,33			
2	0,26	0,16			
3	0,23	0,16			
Media	0,23	0,22			
Dev. St.	0,04	0,10			

Tab. 9.3 Tabella riassuntiva rugosità cilindri rivestiti.

9.2 Prove Tribologiche sul sistema del motore reale

Sono state eseguite prove tribologiche su scala di laboratorio in condizioni di strisciamento mediante un tribometro pattino-su-cilindro, al fine di studiare in modo controllato l'influenza dei parametri di prova sul comportamento tribologico del tribosistema.

Per prima cosa è stata verificata la corrispondenza fra meccanismi di usura agenti nel sistema durante le prove a banco e quelli operanti durante le prove di laboratorio, in modo da valutare la corrispondenza fra le due tipologie di prova e quindi la capacità delle prove di laboratorio di simulare le condizioni che si creano durante le prove a banco in modo affidabile.

Per studiare il comportamento dei campioni durante le prove sono stati presi in esame diversi parametri: una volta fissata la velocità di rotazione del cilindro a 1,4 m/s (in modo da riprodurre la velocità di rotazione dell'albero motore nelle prove a banco), sono stati variati separatamente il carico normale e la distanza di strisciamento in modo da valutarne l'influenza sul comportamento tribologico del sistema. Il carico applicato è quindi stato impostato (a distanza di strisciamento costante, pari a 5000 m, come nel caso della prima prova a banco) nel range tra 10N (il minimo carico utilizzabile) e 40N. Si è scelto di partire da 10 N dato che questo carico, per un contatto cilindro su piano, genera per i materiali accoppiati una pressione massima di contatto, secondo la teoria Hertziana^[1] superiore (45 MPa - considerando un modulo elastico di 80 GPa per lo strato termospruzzato) a quella stimata per le prove a banco sul motore MRD2800 (19 MPa). Successivamente il carico è stato incrementato per esplorarne l'influenza in condizioni ancora più severe. Nella seconda serie di prove, il carico normale è stato fissato a 10 N, incrementando la distanza di strisciamento fra 5000 e 20000 m, in analogia con quanto impostato nelle prove a banco.

I grafici che riportano i dati dall'acquisizione in continuo (andamento del coefficiente di attrito e/o dell'usura di sistema in funzione del percorso) sono riportati in Fig. 9.1 dove è mostrato l'andamento congiunto di entrambi i parametri acquisiti in un caso rappresentativo, che dimostra come in genere nel tribosistema studiato ci sia corrispondenza fra gli andamenti dell'attrito e dell'usura in funzione del percorso. In figura 9.2 e 9.3 vengono invece riportati i valori di coefficiente d'attrito nelle diverse prove: il primo raccoglie i dati ricavati

durante le prove a carico variabile, il secondo invece i dati ottenuti dalle prove a percorso variabile. Dato che in questo caso si osserva una buona corrispondenza fra regime di attrito e di usura (es. alle transizioni da basso ad alto attrito corrispondono transizioni da usura moderata a severa), si è scelto di utilizzare i dati di attrito vs. percorso (più stabili e meno influenzabili da singoli eventi di danneggiamento rispetto all'usura di sistema) come indice del comportamento tribologico del sistema. In Fig. 9.2 sono riportati gli andamenti del coefficiente di attrito in funzione del percorso per le prove più rappresentative eseguite con un percorso prefissato di 5000 m e carichi crescenti (10, 20, 30 e 40 N). In Fig. 9.3 sono illustrati, invece gli andamenti del coefficiente d'attrito relativi a prove eseguite con un carico normale prefissato di 10 N per distanze di strisciamento crescenti: 5000, 10000, 20000 e 25000 m.



Fig. 9.1 Andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione del percorso: si osserva la corrispondenza fra l'andamento dei 2 parametri acquisiti e la presenza di una transizione (a partire da circa 300 m) da basso attrito/usura ad alto attrito/usura.



Fig.9.2 Coefficiente d'attrito in funzione del percorso (fissato a 5000 m) per diversi valori del carico normale: le eventuali transizioni di attrito sono indicate dalle frecce



Fig.9.3 Coefficiente d'attrito in funzione del percorso (carico normale fissato a 10 N) per diversi valori della distanza di strisciamento totale: le transizioni di attrito più significative sono indicate dalle frecce.

Per quanto riguarda la quantificazione del danneggiamento da usura sui pattini in Tab. 9.4 sono riportati i valori della profondità massima (d) e della larghezza (b) ricavati a fine prova su ciascuna pista di usura mediante profilometria a stilo. Da questi valori sono stati ricavati i volumi di usura, quindi i tassi di usura (volume asportato per unità di distanza di strisciamento).

		porcorco			Volumi	Tasso
nome provino	Carico		d [µm]	b [mm]		usura
	נואן	lwi			լաա լ	[mm³/m]
P1_A_1,4_10N_p4	10	5000	1,10	0,41	1,44 10 ⁻⁰³	2,87 10 ⁻¹⁶
P2_A_1,4_10N_p5	10	5000	1,47	0,51	2,76 10 ⁻⁰³	5,53 10 ⁻¹⁶
P1_C_1,4_10N_p18	10	5000	4,10	0,85	1,28 10 ⁻⁰²	2,56 10 ⁻¹⁵
P1_A_1,4_20N_p7	20	5000	2,80	0,71	7,46 10 ⁻⁰³	1,49 10 ⁻¹⁵
P4_A_1,4_20N_p11	20	5000	4,67	0,88	1,42 10 ⁻⁰²	2,84 10 ⁻¹⁵
P2_C_1,4_20N_p19	20	5000	3,50	0,78	9,89 10 ⁻⁰³	1,98 10 ⁻¹⁵
P2_A_1,4_30N_p9	30	5000	10,67	1,27	4,27 10 ⁻⁰²	8,54 10 ⁻¹⁵
P3_D_1,4_30N_p12	30	5000	2,90	0,74	8,44 10 ⁻⁰³	1,69 10 ⁻¹⁵
P1_C_1,4_30N_p20	30	5000	4,40	0,97	1,90 10 ⁻⁰²	3,80 10 ⁻¹⁵
P1_A_1,4_40N_p10	40	5000	14,67	1,52	7,32 10 ⁻⁰²	1,46 10 ⁻¹⁴
P4_A_1,4_40N_p13	40	5000	27,00	2,01	1,69 10 ⁻⁰¹	3,39 10 ⁻¹⁴
P2_C_1,4_40N_p21	40	5000	8,50	1,30	4,58 10 ⁻⁰²	9,16 10 ⁻¹⁵
P3_D_1,4_10N_p14	10	10000	2,07	0,63	5,21 10 ⁻⁰³	5,21 10 ⁻¹⁶
P4_A_1,4_10N_p15	10	10000	2,93	0,75	8,79 10 ⁻⁰³	8,79 10 ⁻¹⁶
P2_C_1,4_10N_p22	10	10000	0,98	0,98	1,96 10 ⁻⁰²	1,96 10 ⁻¹⁵
P4_A_1,4_10N_p16	10	20000	1,05	1,05	2,41 10 ⁻⁰²	1,21 10 ⁻¹⁵
P1_C_1,4_10N_p17	10	20000	0,98	0,98	1,90 10 ⁻⁰²	9,81 10 ⁻¹⁶
P3_B_1,4_10N_p23	10	20000	2,42	2,42	2,96 10 ⁻⁰¹	1,48 10 ⁻¹⁴
P4_C_1,4_10N_p24	10	25000	57,50	2,93	5,25 10 ⁻⁰¹	2,10 10 ⁻¹⁴
P4_C_1,4_10N_p25	10	10000	105,00	4,05	1,39	1,39 10 ⁻¹³
P3_B_1,4_10N_p26	10	20000	215,00	5,80	4,09	2,05 10 ⁻¹³

Tab. 9.4 Tabella riassuntiva prove tribologiche (pattino-su-cilindro). Le grandezze che identificano le piste di usura sui pattini (d: profondità massima; b: larghezza) sono state valutate a fine prova mediante profilometria a stilo.

9.2.1 Effetto del carico

Dal grafico in figura 9.2 i può notare come, ad eccezione delle prove al carico più basso (10 N), il coefficiente d'attrito subisca una o più transizioni a valori più elevati all'aumentare del percorso. Si può inoltre osservare come queste transizioni si manifestino in ciascuna prova a percorsi decrescenti all'aumentare del carico.

L'istogramma di Fig. 9.4 riporta i valori medi del coefficiente d'attrito in funzione del carico, a parità di percorso (5000 m): l'instaurarsi delle transizioni precedentemente descritte, spiegabili in base alle osservazioni della morfologia delle piste di usura (riportate in seguito), dà luogo all'osservato incremento del valor medio del coefficiente d'attrito con il carico normale.

In Fig. 9.5 è riportato l'andamento del tasso di usura medio dei pattini in funzione del carico applicato per un percorso di 5000 m: si può osservare come il tasso di usura medio cresca in maniera marcata all'aumentare del carico, dato che alle transizioni di attrito già descritte corrisponde il passaggio da un regime di usura moderata ad uno di usura severa.

Per quanto riguarda l'esame dell'usura nell'intero tribosistema, la Fig. 9.6 mostra che la profondità delle piste di usura cresce col carico per entrambi i corpi a contatto, ma in modo più accentuato per quanto riguarda il pattino rispetto al cilindro.



Fig. 9.4 Coefficienti d'attrito medi in funzione del carico applicato (5000 m)



Fig. 9.5 Tasso d'usura medio dei pattini in funzione del carico applicato (5000 m)



Fig. 9.6 Profondità massima delle piste di usura (mediate sulle prove ripetute) in funzione del carico applicato (5000 m): pattino e cilindro a confronto

9.2.2 Effetto del percorso

Dai dati presenti in Fig. 9.3 nota come il coefficiente di attrito a basse distanze percorse si mantenga a valori bassi (< 0.2), ma con l'aumentare del percorso raggiunga valori sempre più alti a seguito dell'instaurarsi di transizioni come quelle precedentemente descritte. Per le prove a 20000 m, in Fig. 9.3 sono riportati due andamenti rappresentativi delle situazioni che si possono verificare: (A) prova che si conclude senza dare luogo ad un incremento significativo del coefficiente di attrito oppure (B) prova durante la quale si osserva una transizione ad alto attrito (µ≥0.8).

Gli istogrammi in figura 9.7 riportano i valori medi del coefficiente d'attrito in funzione del percorso a parità di carico (10 N). Si nota come, in genere, il coefficiente d'attrito cresca all'aumentare del percorso di prova. Per quanto riguarda il tasso d'usura (Fig. 9.8) si osserva che questo rimane circa costante passando da 5000 a 10000 m aumentando invece a 20000 m (pur mostrando una deviazione standard elevata, dovuta al diverso comportamento osservato e commentato relativamente a Fig. 9.6). In ogni caso, il tasso di usura si mantiene a valori inferiori di circa un ordine di grandezza rispetto al caso delle prove a carico crescente (Fig. 9.4). La Figura 9.9 mostra come la profondità delle piste sul cilindro rimanga circa costante all'aumentare del percorso, mentre cresce quella delle piste sui pattini, in particolare passando da 10000 a 20000 m.



Fig. 9.7 Coefficiente d'attrito medio in funzione del percorso totale



Fig.9.8 Tasso d'usura medio in funzione del percorso totale



Fig. 9.9 Profondità massima delle piste di usura (mediata sulle prove ripetute) in funzione del percorso totale: pattino/barrette e cilindro a confronto

Come discusso in dettaglio nella prossima sezione, l'analisi delle piste di usura su pattini e cilindri ha mostrato che le transizioni ad alto attrito osservate sono dovute al distacco di frammenti duri ed abrasivi dal rivestimento termospruzzato sul cilindro, responsabili dei fenomeni di solcatura a carico dei pattini e del conseguente aumento della componente abrasiva della forza di attrito, così come dell'usura di pattino e cilindro. La probabilità di questo tipo di evento cresce al crescere del carico e della distanza. Sulle brevi distanze (5000 m), la transizione avviene principalmente a carichi alti (30-40N), che favoriscono la frattura del rivestimento. Nel caso delle prove a percorso crescente condotte a basso carico (10 N), la fratturazione del rivestimento si verifica comunque, a distanze variabili, e diventa via via più frequente/probabile a percorsi lunghi.

E' importante notare che questi meccanismi di usura corrispondono a quelli identificati in base alla *failure analysis* sui componenti da prove a banco.

9.2.3 Indagini morfologiche sulle piste di usura

Sulle piste di usura generate sui pattini sono state eseguite le seguenti indagini:

- Analisi al SEM
- Analisi al microscopio multifocale

Sulle piste del cilindro è stata eseguita la sola analisi non distruttiva mediante microscopio multifocale. In Fig. 9.10 e 9.11 si nota come la larghezza delle piste sui pattini cresca sia all'aumentare del carico che del percorso. In alcune (in particolare quelle a basso carico) si può notare un accumulo di detriti di colore rossastro, tipico degli ossidi di ferro, ai bordi della piste: ciò indica che il meccanismo di usura prevalente è quello tribossidativo.



Fig.9.10 Osservazioni al microscopio multifocale: da sinistra a destra, piste su pattino a 10, 20, 30 e 40N (percorso fissato a 5000m)



Fig.9.11 Osservazioni al microscopio multifocale: da sinistra a destra, piste su pattino a 5000, 10000 e 20000 m (senza e con transizione ad altro attrito) con carico impostato a 10N
Dalle osservazioni SEM effettuate e dalle analisi EDS effettuate sulle piste sui pattini relative alle prove condotte a percorso di strisciamento fisso (5000 m) e carico crescente emergono due situazioni distinte:

- le piste relative ai carichi più bassi (10 e 20 N, Fig. 9.12-9.15) presentano la caratteristica morfologia da usura tribossidativa moderata con presenza di ossidi di ferro e piccole quantità di nichel (dalla matrice del rivestimento termospruzzato);
- nelle piste relative ai carichi più alti (30 e 40 N, Fig. 9.16-9.18) si osserva in modo più marcato la presenza di strati di trasferimento a base di nichel ,come già osservato da Gonzalez *et al* ^[22],.ed altri componenti del rivestimento, tipici di un processo di usura adesiva severa.

Le immagini di Fig. 9.12, ottenute dopo prove a 10 N e 5000 m, mostrano che sia il pattino (Fig. 9.12a) che il cilindro (Fig. 9.12b) mostrano segni di deformazione plastica moderata per solcatura in particolare della matrice a base Ni del cilindro come già visto da Culha *et al* ^[23].



Fig. 9.12 a) Immagine relativa alla pista sul pattino ottenuta con 10 N e 5000 m; b) immagine al microscopio multifocale della pista sul cilindro corrispondente.



Fig. 9.13 Analisi EDS eseguita sui detriti depositati a bordo pista (10 N - 5000 m): è osservabile la presenza di elevate quantità di ossidi di Fe con limitate quantità di Ni (prevalenza di usura tribossidativa).

La mappa EDS di Fig. 9.14 mostra la distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista ottenuta a 10 N, 5000 m: si conferma la presenza di elevate quantità di ossidi di Fe con limitate quantità di Ni, che indicano l'usura tribossidativa moderata come meccanismo prevalente.



0

Immagine di riferimento



Fig.9.14 Mappa EDS della distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista di usura sul pattino (10 N, 5000 m): strato di trasferimento a base FeOx

Le immagini ottenute al SEM in figura 9.15 e 9.16 mostrano alcuni particolari delle piste sui pattini ottenute a seguito di prove tribologiche, a basso carico (20N) nel primo caso ad alto carico (30N) invece nel secondo. In figura 9.16 si noti come sui bordi della pista sia presente uno strato di trasferimento tipico delle prove eseguite ad alto carico (30-40N).





Fig.9.15 immagine al SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 20 N di carico e 5000 m di percorso.

Fig. 9.16 immagine al SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 30 N di carico e 5000 m di percorso.

Dalla mappa EDS riportata in Figura 9.17 (pista sul pattino relativa ad un carico di 30 N e un percorso di 5000 m) si osserva la presenza di una maggiore quantità di nichel. Questo indica che ha inizio una transizione verso un regime di usura severa con distacco di materiale dal rivestimento presente sul cilindro.



Fig. 9.17 Mappa EDS della distribuzione degli elementi sulla superficie di una pista di usura sul pattino (30 N, 5000 m): strato di trasferimento a base Ni

L'immagine in figura 9.18 mostra alcuni particolari relativi alle piste di usura sui pattini ottenuti durante una prova ad alto carico (40N), in particolare si noti lo strato di trasferimento presente sulla superficie del pattino in figura 9.19.



Fig. 9.18 Immagine SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 40 N di carico e 5000 m di percorso

Fig. 9.19 Immagine SEM relativa allo strato di trasferimento sul pattino

Se si esaminano le morfologie delle piste di usura al crescere del percorso di strisciamento con un carico normale fissato a 10 N (Fig. 9.20-9.21), si osserva che a basso percorso, qualora non si siano ancora verificate transizioni ad alto attrito, le superfici usurate sia sui pattini che sui cilindri sono blandamente solcate.

Dopo l'instaurarsi di transizioni ad alto attrito, invece, sui pattini si accumulano strati di trasferimento (Fig.9.22- 9.23) ricchi in Ni come quelli precedentemente descritti nel commentare l'influenza del carico applicato.





Fig.9.20 Immagine SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 10 N di carico e 10000 m di percorso (senza transizione).

Fig. 9.21 Immagine SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 10 N di carico e 20000 m di percorso (senza transizione)



Fig. 9.22 Immagine SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 10 N di carico e 20000 m di percorso (con transizione)

Fig. 9.23 Immagine SEM relativa alla pista sul pattino ottenuta con 10 N di carico e 20000 m di percorso (con transizione; zona accumulo detriti

Se si esaminano le morfologie delle piste di usura, si osserva che a basso percorso, qualora non si siano ancora verificate transizioni ad alto attrito, le superfici usurate sia sui pattini che sui cilindri sono blandamente solcate (Fig. 9.24 e 9.25 a sinistra). Al crescere del percorso e dopo l'instaurarsi di transizioni ad alto attrito, sulla superficie del cilindro compaiono solcature più marcate ed i segni del distacco di frammenti dal rivestimento mostrato in Fig. 9.26.



Fig. 9.24 Immagine al microscopio multifocale della pista sul pattino ottenuta con un carico di 10 N e 10000 m di percorso.

Fig. 9.25 Immagini al microscopio multifocale delle piste sul cilindro ottenute con un carico di 10 N e 20000 m di percorso in assenza di transizione ad alto attrito



Fig. 9.26 Immagine al microscopio multifocale della pista sul cilindro ottenuta con un carico di 10 N e 20000 m di percorso in presenza di transizione(le aree scure corrispondono alle zone di distacco di frammenti dallo strato termo spruzzato)

9.3 Valutazione dell'influenza della rettifica sul comportamento dei pattini cementati

Poiché la caratterizzazione del materiale allo stato di fornitura (paragrafo 5) ha mostrato che la rettifica asporta parzialmente lo strato cementato, si è deciso di valutare l'influenza della rettifica sulla resistenza ad usura.

Si è deciso di operare con un percorso fisso pari a 5000 m e impostando il carico a 10 e 20 N, in maniera tale da poter ottenere dati confrontabili con quelli ottenuti con i pattini cementati convenzionali.

I pattini sono stati forniti dalla Parker corredati dei valori relativi alla durezza pre e post rettifica, come mostrano i dati in Tab.9.5, ed allo spessore asportato (pari a 0,4mm), sono state poi eseguite prove di microdurezza che confermano l'avvenuto trattamento.

Tab. 9.5 Confronto fra i valori di durezza superficiale dei pattini cementati prima e dopo la rettifica (asportazione di 0,4 mm di spessore)

Provino	Durezza pre-Rettifica	Durezza post-Rettifica
1	60.5-61.0	56.5-57.5
2	60.5-60.5	56.5-57.5

Come si può notare confrontando i valori di durezza superficiali in tabella 9.2 ed in tabella 9.5, i pattini testati non rettificati avevano valori medi di durezza pari a 62,5 HRC mentre i pattini rettificati rivelano un valore di durezza decisamente inferiore, pari a 57 HRC.

L'effetto della rettifica sulle prestazioni dell'acciaio cementato è stato prendendo in esame i seguenti parametri:

-Tasso d'usura dei pattini

-Coefficienti d'attrito medi

-Profondità delle piste sul cilindro

-Morfologia delle piste

Di seguito (Tab. 9.6 e 9.7) sono riportati i dati relativi sia ai pattini che al cilindro relativi alle prove tribologiche eseguite: si può notare che, per entrambi i carichi applicati, i pattini che hanno subito il trattamento di rettifica mostrano un comportamento tribologico peggiore. Dal grafico in figura 9.27 si può notare la presenza di una transizione del coefficiente d'attrito all'incirca a 1000 m, che causa un incremento nell'usura di sistema. Tutte le prove eseguite con pattini rettificati hanno mostrato una transizione ad alto attrito ed usura (Fig. 9.27) entro i 2000 m di percorso, facendo si che i valori di coefficienti d'attrito e quindi i tassi di usura risultino molto maggiori rispetto a quelli ottenuti con i pattini non rettificati.

Tab. 9.6 tabella di confronto dei parametri tribologici per pattini cementati convenzionali e pattini rettificati

Pattini

Cementati

corico [N]	d	b	Volumi	Tasso di usura	Cooff ottrito	
	[µm]	[mm]	[mm ³]	[W] [mm^3/m]	Coeff. attrito	
10	2,22	0,59	0,006	1,13 10 ⁻⁶	0,13±0,03	
20	3,66	0,79	0,011	2,11 10 ⁻⁶	0,15±0.01	

Pattini

Rettificati

carico [N]	d [µm]	b [mm]	Volumi [mm³]	Tasso di usura [W] [mm^3/m]	Coeff. attrito
10	208,89	4,09	1,440	2,88 10 ⁻⁴	0,76±0,5
20	213,33	5,77	4,040	8,07 10 ⁻⁴	0,74±0,4

Tab. 9.7 Tabella di confronto tra le profondità medie delle piste sul cilindro antagonista dopo strisciamento contro pattini cementati convenzionali e pattini rettificati.

	Profondità media delle piste [µm]			
Carico [N]	Pattini Cementati	Pattini Rettificati		
10	3±1	4±3		
20	3,9±0,9	6±1		



Fig. 9.27 Andamento del coefficiente d'attrito e di usura di sistema in funzione del percorso.

Nei grafici seguenti (Fig.9.28-9.29), si evidenzia infatti come i pattini rettificati presentino valori di coefficiente d'attrito di molto superiori rispetto ai pattini cementati convenzionali e mostrino anche una peggior resistenza all'usura; in particolare, si nota la grande differenza nel tasso d'usura, pari a due ordini di grandezza.



Fig.9.28 Confronto tra il Logaritmo Tasso di usura in funzione del carico per pattini Cementati e Rettificati.



Fig.9.29 Confronto dei coefficienti d'attrito medi tra Pattini Cementati e Rettificati.

Per quanto riguarda le piste sul cilindro (Fig.9.30), queste presentano una profondità più elevata nel contatto con i pattini rettificati mostrando quindi una maggior usura anche del materiale antagonista. Questo porta ad evidenziare come la ridotta durezza superficiale dei pattini rettificati peggiori la resistenza all'usura in maniera sensibile, come è lecito attendersi in base alla legge di Archard^[1].



Fig. 9.30 Confronto tra le profondità medie sui cilindri

Si è proceduto poi ad analizzare, tramite stereomicroscopio, la morfologia delle piste confrontandole con quelle ottenute sui pattini cementati.



Fig. 9.31 Piste su pattino cementato [a] e rettificato [b] con carico 10 N



Fig. 9.32 Piste su pattino cementato [a] e rettificato [b] con carico 20 N

Come si evince dalle morfologie delle piste d'usura osservate al microscopio stereoscopico ottenute in Fig. 9.31 e 9.32, i pattini rettificati mostrano un'usura decisamente maggiore rispetto ai pattini cementati, mostrando piste d'usura con larghezza e profondità decisamente maggiori.

Sul pattino rettificato (quindi a bassa durezza), inoltre, non si osserva il tipico strato di ossido di ferro rossastro che ha effetto lubrificante e funge da strato

protettivo antiusura, probabilmente viene asportato al momento della transizione da usura moderata ad usura severa. (Fig. 9.31 ed 9.32).

I pattini rettificati risultano quindi non ottimali per l'utilizzo nel motore Parker.

9.4 Valutazione del comportamento tribologico di pattini nitrurati

Dato che il componente cementato risulta soggetto ad usura per effetto dell'abrasione dovuta alle particelle dure che provengono dall'antagonista rivestito in Ni-AFS, è stato preso in considerazione un diverso tipo di trattamento termochimico in grado di indurre un incremento di durezza superficiale superiore a quanto ottenibile attraverso la cementazione ed in grado di contrastare l'azione del terzo corpo abrasivo: la nitrurazione gassosa.

Sono stati quindi prodotti pattini in acciaio 41CrAlMo7 bonificato e nitrurato secondo la normativa UNI EN 10085 ^[24], da sottoporre a prove tribologiche di laboratorio nelle stesse condizioni adottate in precedenza, così da valutare l'efficacia della nitrurazione come trattamento antiusura alternativo alla cementazione per il contatto cilindro/albero nel motore Parker di riferimento. Prima di svolgere le prove tribologiche sono state eseguite prove di microdurezza per verificare l'avvenuto trattamento come mostrato in tabelle 9.8.

Come per le prove effettuate sui pattini rettificati, anche in questo caso si è deciso di mantenere costante il percorso a 5000 m e di impostare il carico a 10, 20 e 40N, i dati così ottenuti sono raccolti nelle tabelle 9.9 e 9.10.

Dopo aver eseguito le prove al tribometro con i pattini nitrurati si è deciso di procedere al confronto dei risultati con quelli precedentemente ottenuti con i pattini cementati utilizzando gli stessi parametri di valutazione applicati per il confronto con i provini rettificati.

Provino	Faccia	HV Media
1	A	1310
	В	1148
	С	1205
	D	1183
2	A	1205
	В	1205
	С	1205
	D	1183
3	A	1228
	В	1226
	С	1205
	D	1272

Questi valori di durezza sono in linea con i 1100-1200 HV richiesti dalla normativa UNI EN 10085^[24].

Tab. 9.9 Tabella di confronto tra pattini Cementati e Nitrurati.

Pattini

Cementati

carico [N]	d [µm]	b [mm]	Volumi [mm ³]	Tasso di usura [W] [mm^3/m]	Coeff. attrito
10	2,22	0,59	0,006	1,13 10 ⁻¹⁵	0,13±0,03
20	3,66	0,79	0,011	2,11 10 ⁻¹⁵	0,150±0,009
40	16,72	1,61	0,096	1,92 10 ⁻¹⁴	0,22±0,06

Pattini

Nitrurati

carico [N]	d [µm]	b [mm]	Volumi [mm ³]	Tasso di usura [W] [mm^3/m]	Coeff. attrito
10	1,60	0,52	0,003	5,88 10 ⁻¹⁶	0,10±0,02
20	2,77	0,70	0,007	1,49 10 ⁻¹⁵	0,21±0,01
40	54,78	2,70	0,652	1,30 10 ⁻¹³	0,40±0,04

Tab. 9.10 Confronto tra le profondità medie delle piste su cilindro.

Carico [N]	Profondità media delle piste [µm]					
	Pattini Cementati Pattini Nitrurati					
10	3±2	0,3±0,1				
20	4±1	0,8±0,1				
40	10±3	9±1				

Come si può osservare nei grafici in Fig. 9.33 e 9.34 il pattino nitrurato mostra una maggior resistenza ad usura rispetto a quello cementato durante le prove a basso carico: presenta infatti valori più bassi per quanto riguarda il tasso d'usura e nel caso di prove con carico applicato 10N anche un minor valore di coefficiente d'attrito. Si osserva inoltre che il danneggiamento è minore anche per il cilindro rivestito, come mostrano i dati di profondità delle piste sul cilindro (Fig. 9.35). Nelle prova ad alto carico il pattino nitrurato manifesta una resistenza all'usura più bassa rispetto al riferimento. In queste condizioni, infatti, si osserva l'instaurarsi di una transizione ad alto attrito, cui corrisponde un' incremento dell'usura di sistema (quindi anche una transizione da usura moderata a severa).



Fig.9.33 Confronto tra i logaritmi dei tassi d'usura dei pattini cementati [blu] e nitrurati [rosso] in funzione del carico.



Fig. 9.34 Confronto tra i coefficienti d'attrito medi dei pattini cementati e nitrurati in funzione del carico.



Fig.9.35 Confronto tra le profondità delle piste sul cilindro in funzione del carico.

In Fig. 9.36 ed in Fig. 9.37 si può vedere come il carico abbia un effetto rilevante per quanto riguarda la resistenza all'usura, si noti infatti la transizione nel coefficiente d'attrito per la prova a 40N (dopo circa 1500 m di percorso) che è assente nella prova a basso carico.



Fig.9.36 Andamento del coefficiente d'attrito e di usura di sistema in funzione del percorso per una prova a basso carico con pattini nitrurati.



Fig.9.3.7 Andamento del coefficiente d'attrito e di usura di sistema in funzione del percorso per una prova ad alto carico con pattini nitrurati. Si noti la transizione dopo i 1500m di percorso.

Successivamente è stato eseguito il confronto tra le morfologie delle piste ottenute sui pattini in funzione dei vari carichi applicati, in modo da individuare i meccanismi di usura prevalenti alle diverse condizioni di prova. Le immagini in Fig. 9.38-9.39 mostrano che, a carichi bassi (10- 20 N), le piste sui pattini nitrurati presentano una superficie completamente ricoperta da ossidi di ferro rosso-brunastri finemente suddivisi, mentre le piste sui pattini cementati sono solo parzialmente ricoperte da ossidi di ferro protettivi e presentano segni di solcatura (maggiormente evidenti al carico di 20 N). Al carico più elevato (40 N, Fig. 9.40) tuttavia anche la pista sul nitrurato appare priva dello strato di trasferimento protettivo e solcata in modo più evidente di quella su cementato. Probabilmente, in queste condizioni, l'usura ha coinvolto lo strato superiore ad elevata durezza del materiale nitrurato, la cui durezza superficiale è massima in superficie (circa 1100 HV come mostrato in Tab. 9.8) ma scende rapidamente sotto gli 800 HV_{0,5} già a circa 100 μ m dalla superficie ^[24] .In questo modo, i frammenti ad elevata durezza rilasciati dalla superficie nitrurata hanno aumentato sia l'efficienza di asportazione del materiale (quindi l'usura) che la componente abrasiva dell'attrito (portando alla transizione evidenziata in Fig. 9.37).



Fig. 9.38 Piste su pattino cementato [a] e nitrurato [b] con carico 10 N



Fig. 9.39 Piste su pattino cementato [a] e nitrurato [b] con carico 20 N



Fig. 9.40 Piste su pattino cementato [a] e nitrurato [b] con carico 40 N

In conclusione, quindi, la nitrurazione gassosa può costituire un'alternativa promettente alla cementazione (da verificare comunque con prove a banco sui componenti reali del motore) se le condizioni operative non prevedono pressioni di contatto superiori a 90 MPa (corrispondenti a 40 N di carico applicato nelle prove pattino su cilindro di laboratorio, in condizioni non lubrificate).

10. Conclusioni

Le indagini effettuate su componenti di motori idraulici soggetti ad usura da strisciamento, sia a seguito di prove a banco (*failure analysis*) che di prove tribologiche di laboratorio, hanno dimostrato che:

- Dalla *failure analysis* sui componenti sottoposti alle prove a banco, è emerso che il meccanismo di usura prevalente risulta essere l'abrasione a due corpi: dal rivestimento depositato sull'albero eccentrico infatti si staccano particelle dure come l'allumina (Al2O3 durezza ~ 1360 HV1) o l'ossido di titanio (durezza da 714 a 1122 HV1) che abradono sia il cilindro telescopico (durezza ~ 800 HV1) che la matrice a base di nichel (durezza < 400 HV0,3) del rivestimento dell'albero eccentrico.
- Le prove tribologiche di laboratorio, condotte in condizioni che hanno permesso di riprodurre i meccanismi di usura dominanti nelle prove a banco, hanno dato luogo a transizioni sia nell'attrito che nell'usura (da usura moderata/basso attrito ad usura severa/alto attrito), il cui verificarsi dipende da: (I) carico applicato, (II) distanza di strisciamento, (III) durezza dei materiali a contatto.
- Per quanto riguarda l'influenza della distanza di strisciamento sul comportamento tribologica, anche con bassi carichi applicati, ma con percorsi di strisciamento elevate (> 5000 m), si può assistere ad una transizione da usura tribossidativa moderata ad usura severa per abrasione. Ciò avviene in quanto all'aumentare del percorso di strisciamento aumenta la probabilità di fratturazione del rivestimento e quindi il distacco di particelle dure.
- Dalle prove tribologiche condotte sui pattini cementati sottoposti a rettifica è emerso che la ridotta durezza del pattino peggiora drasticamente la resistenza ad usura del sistema. Si può infatti osservare che nelle prove condotte con i pattini rettificati, la transizione da usura moderata ad usura severa si presenta anche con i carichi applicati più bassi, mentre nelle prove a più alti carichi la transizione avviene distanze di strisciamento minori rispetto alle prove condotte con i pattini cementati convenzionali.
- Per quanto riguarda le prove eseguite per valutare l'efficienza della soluzione alternativa alla cementazione, costituita dalla nitrurazione, è emerso che l'incremento della durezza superficiale dovuto al differente trattamento termochimico comporta un miglioramento nella resistenza ad usura, rispetto ai cementati, nel caso di bassi carichi applicati. Le prove condotte a carichi elevati

evidenziano per entrambe le tipologie di trattamento un comportamento confrontabile in termini di usura. La nitrurazione si presenta quindi come un'alternativa promettente se le condizioni operative prevedono carichi applicati non elevati. In ogni caso, questa alternativa deve prima essere sottoposta ad ulteriori prove a banco sui componenti reali del motore per verificarne l'effettiva validità in condizioni di esercizio.

Appendice A: Prove tribologiche

A.1 Sistema motore reale



A.1.1 Effetto del carico

Fig. A.1 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 10 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino cementato contro il cilindro rivestito AFS.



Fig. A.2 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 20 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino cementato contro il cilindro rivestito AFS.



Fig. A.3 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 30 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino cementato contro il cilindro rivestito AFS.



Fig. A.4 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 40 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino cementato contro il cilindro rivestito AFS.

A.1.2 Effetto del percorso



129



Fig. A.5 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 10 N e distanza di strisciamento 10000m con pattino cementato contro il cilindro rivestito AFS.





Fig. A.5 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 10 N e distanza di strisciamento 20000m con pattino cementato contro il cilindro rivestito AFS.



A.2 Sistema con pattini a ridotta durezza

Fig. A.6 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 10 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino rettificato contro il cilindro rivestito AFS.



Fig. A.7 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 20 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino rettificato contro il cilindro rivestito AFS.



A.3 Sistema con pattini nitrurati.

Fig. A.8 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 10 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino nitrurato contro il cilindro rivestito AFS.



Fig. A.9 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 20 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino nitrurato contro il cilindro rivestito AFS.



Fig. A.10 Andamenti del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza per le prove con un carico di 40 N e distanza di strisciamento 5000m con pattino nitrurato contro il cilindro rivestito AFS.

Bibliografia

[1] G. Strafellini (a cura di), "Attrito e Usura metodologie di progettazione e controllo", Tecniche Nuove, Milano, 2005.

[2] S. Hogmark, S. Jacobson, O. Vingsbo, "Surface Damage", ASM Handbook, ASM International, Vol. 18, 2012, pps 1-14.

[3] I. M. Hutchings (a cura di), "Tribology: friction and wear of engineering materials", Edward Arnold, 1992.

[4] K. G. Budinski, "Overview of Surfce Engeneering and wear, effect of surface coatings and treatments on wear", *ASTM STP 1278,* 1996, pps 4-21.

[5] R. W. Smith, "Appendix: Historical Development of Thermal Spray processing and Equipment", *Material Resources*, Inc., 2004

[6] J. R. Davis (a cura di), "Handbook of Thermal Spray Technology", ASM International, 2004.

[7] R. W. Smith (a cura di)," Equipment and Theory Thermal Spray Technology Lesson 2", ASM International, 1992.

[8] S.Grainger (a cura di), "Engineering coatings: design and applications", Abington Publishing, 1989.

[9] P.Paracchini (a cura di), "Manuale di trattamenti e finiture", Tecniche nuove, 2003.

[10] B.G.Mellor (a cura di)," Surface coatings for protection against wear", Elsevier, 2006.

[11] J.R. Davis, Surface Engineering of Carbon and Alloy Steels, Surface Engineering, Vol 5, *ASM Handbook,* ASM International, 1994, p 701–740

[12] S. Sampath, X.Y. Jiang1, J. Matejicek, L. Prchlik, A. Kulkarni, A. Vaidya, "Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt.%Al bond coats", *Materials Science and Engineering A364*, pps 216–231, 2004.

[13] S. Sampath, G.A. Bancke, H. Herman and S. Rangaswamy, "Plasma Sprayed Ni-Al Coatings", *Surface Engeneering,* No. 4 Vol. 5, pps 293-298, 1989.

[14] A. Burdese(a cura di), "Metallurgia", Utet, Torino, 1969.

[15] W. Nicodemi (a cura di), "Metallurgia", Masson Italia Editori, Milano, 1986.

.[16] Ente Nazionale Italiano Unificazione, Trattamenti termici dei materiali metallici – Cementazione, 5381, 1999.

[17] G.M. Paolucci, "Appunti dale lezione di metallurgia per la laurea in Ingegneria Meccanica vol.2", Edizioni libreria progetto, Padova, 1996.

[18] S. Lampman, "Introduction to Surface Hardening of Steels, Heat Treating", ASM Handbook, ASM International, Vol 4, 1991, p 259–267.

[19] G.F. Vander Voort, "Metallographic Techniques for Tool Steels, Metallography and Microstructures", Vol 9, *ASM Handbook*, ASM International, 2004, pps. 644–669.

[20] Sulzer Metco (a cura di), "Thermal Spray Material Guide", September 2011.

[21] ASTM International, Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test, G77, 2010.

[22] R. Gonzalez, M.A. Garcia, I. Penuelas, M. Cadenas, Ma. del Rocio Fernandez,
A. Hernandez Battez, D. Felgueros, "Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes", *Science Direct*, Vol. 263, pps. 619-624, 2007.

[23] O. Culha, E. Celik, N.F. Ak Azem, I. Birlik, M. Toparli, A. Turk, "Microstructural, thermal and mechanical properties of HVOF sprayed Ni–Al-based bond coatings on stainless steel substrate", *journal of materials processing technology*, Vol 204, pps 221–230, 2008.

[24] Ente Nazionale Italiano Unificazione, Acciai da nitrurazione - Condizioni tecniche di fornitura, 10085, 2003.
[25] A.Ori, L.Ceschini, C.Martini, G. Sambogna, D.Veschi, "Materiali e Tecniche di Modificazione Superficiale per Pompe Oleodinamiche a palette: valutazione del comportamento tribologico", *La metallurgia italiana*, pps.19-38,Ottobre 2009.

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il Professor Alessandro Morri, la Professoressa Carla Martini e la Professoressa Lorella Ceschini per avermi fornito la possibilità di partecipare ad un progetto così stimolante e per avermi spronato ad affrontare le difficoltà e le sfide sorte durante l'attività di laboratorio e la stesura della tesi.

Ringrazio anche il Dott. Giorgio Cazzato ed il Dott. Loris De Leonardis della Parker per il supporto fornito durante le prove a banco e per la possibilità di collaborare a questo progetto.

Ringrazio inoltre il Dott. Alessandro Marconi per avermi seguito e sostenuto durante l'intera attività di laboratorio.

Ringrazio il Dott. Fabrizio Tarterini ed il Dott. Iuri Borromei per il supporto durante le analisi al SEM.

Ringrazio inoltre Domenica, Giovanni e Giacomo per il supporto pratico e morale durante le ore passate in laboratorio.

Un ringraziamento speciale va anche ai miei compagni di corso e a tutti e ragazzi e le ragazze di Oasi Felice per questi cinque bellissimi anni assieme.

Voglio ringraziare con affetto anche a mia madre e tutta la mia famiglia per avermi sempre sostenuto e per aver sempre creduto in me durante tutti questi anni.

Un ringraziamento in particolare va anche alle zie del Centro di Calcolo della Facoltà di Ingegneria per tutto l'affetto che mi hanno dimostrato.

Infine vorrei dedicare questa tesi a mio padre che sono convinto avrebbe voluto essermi vicino in questo giorno molto importante.