

SCUOLA DI SCIENZE
Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale
Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Caratterizzazione tribologica e microstrutturale
di acciai sottoposti a
trattamenti duplex (trattamenti termochimici di
diffusione seguiti da
deposizione di rivestimenti in carbonio amorfo
DLC)**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Lavallo

RELATORE

Prof.ssa Carla Martini

CORRELATORE

Ing. Fabio Rotundo
Prof.ssa Lorella Ceschini
Dott. Denis Romagnoli
Ing. Iuri Boromei

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Indice

INTRODUZIONE E SCOPO	6
Capitolo 1: TRIBOLOGIA: STUDIO DEI FENOMENI DI ATTRITO E USURA ..	8
1.1 INTRODUZIONE.....	8
1.2 ATTRITO.....	11
1.2.1 Componente Adesiva	12
1.2.2 Componente Abrasiva.....	14
1.3 USURA	15
1.3.1 Usura Adesiva	16
1.3.2 Usura Abrasiva.....	17
1.3.3 Usura Tribossidativa	19
1.3.4 Usura per Fatica Superficiale	20
1.4 PROCESSI DI USURA	21
1.4.1 Usura per Strisciamento	22
1.5 TRIBOLOGIA DELLE SUPERFICI RIVESTITE.....	25
Capitolo 2: RIVESTIMENTI DLC	28
2.1 CARBONIO SIMIL-DIAMANTE: CENNI STORICI.....	28
2.1.1 Introduzione	28
2.1.2 I primi studi	29
2.1.3 Applicazioni pratiche	30
2.2 STRUTTURA DEI RIVESTIMENTI IN CARBONIO AMORFO (DLC).....	32
2.2.1 Tecnologie di deposizione.....	33
2.2.2 PECVD.....	34
2.2.3 Processo di crescita	35
2.2.4 Tassi di crescita	36
2.2.5 Tensioni residue	38
2.2.6 DLC alligati.....	38
2.3 COMPORTAMENTO TRIBOLOGICO DEI RIVESTIMENTI A BASE CARBONIO	
.....	40
2.3.1 Usura ed attrito dei rivestimenti a base di carbonio	40
2.3.2 Grafitizzazione	42
2.3.3 Effetto dell'ambiente.....	43
Capitolo 3: TRATTAMENTI TERMOCHIMICI DI DIFFUSIONE	45

3.1 CEMENTAZIONE.....	45
3.1.1 Cementazione solida	47
3.1.2 Cementazione liquida.....	48
3.1.3 Cementazione gassosa.....	49
3.1.4 Trattamento termico dopo cementazione	50
3.2 NITRURAZIONE	52
3.2.1 Nitrurazione in fase gassosa.....	52
3.2.2 Nitrurazione in bagno di sali fusi	54
Capitolo 4: MATERIALI E METODI.....	55
4.1 MATERIALI.....	55
4.2 CARATTERIZZAZIONE PRE-PROVA	57
4.2.1 Caratterizzazione metallografica in sezione trasversale.....	57
4.2.2 Verifica profondità cementazione e nitrurazione	58
4.2.3 Rugosità.....	59
4.2.4 Microscopia a forza atomica e analisi Raman.....	60
4.2.5 Nanoindentazione.....	60
4.2.6 Scratch test, Mercedes test	61
4.2.7 Prove tribologiche pattino su cilindro	63
4.3 CARATTERIZZAZIONE POST-PROVA	68
4.3.1 Profilometria a stilo	68
4.3.2 Microscopio Multifocale e Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	68
Capitolo 5: RISULTATI.....	69
5.1 CARATTERIZZAZIONE PRE-PROVA	69
5.1.1 Verifica profondità cementazione pattini e nitrurazione cilindro	69
5.1.2 Rugosità.....	73
5.1.3 Sezioni trasversali e misure di spessore dei rivestimenti	75
5.1.4 Microscopia a forza atomica (AFM).....	80
5.1.5 Analisi Raman	82
5.1.6 Nanoindentazione.....	84
5.1.7 Scratch test, Mercedes test	85
5.2 PROVE TRIBOLOGICHE PATTINO SU CILINDRO.....	89
5.3 CARATTERIZZAZIONE POST-PROVA	95
5.3.1 Microscopio Multifocale, Analisi EDS.....	96
Capitolo 6: CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI.....	103

BIBLIOGRAFIA	104
Appendice A: TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE	109
A.1 PROFILOMETRO	109
A.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE CORREDATO DI MICROSONDA ELETTRONICA	112
A.3 MICROSCOPIO A FORZA ATOMICA	115
A.4 MICRODUROMETRO E NANOINDENTAZIONE.....	116
A.5 SCRATCH TEST	118
A.6 SPETTROSCOPIA MICRO-RAMAN	120
Appendice B: DOCUMENTAZIONE INTEGRALE DELLE PROVE TRIBOLOGICHE.....	124
B.1 Risultati della prima serie	124
B.1.1 Campione K127 contro cilindro nitruato	124
B.1.2 Campione BREDA contro cilindro nitruato.....	126
B.1.3 Campione WD contro cilindro nitruato.....	129
B.1.4 Campione WSD contro cilindro nitruato	131
B.1.5 Campione WSDM contro cilindro nitruato.....	133
B.2 Risultati della seconda serie	134
B.2.1 Campione K127 contro cilindro nitruato e rivestito.....	134
B.2.2 Campione BREDA contro cilindro nitruato e rivestito.....	137
B.2.3 Campione WD contro cilindro nitruato e rivestito.....	139
B.2.4 Campione WSD contro cilindro nitruato e rivestito.....	141
B.2.5 Campione WSDM contro cilindro nitruato e rivestito	143

INTRODUZIONE E SCOPO

Lo studio condotto in questa tesi ha lo scopo di esplorare possibili soluzioni alternative per aumentare la vita in esercizio di componenti per un contatto tribologico da strisciamento in motori idraulici. In particolare, per limitare l'usura e ridurre l'attrito fra i corpi a contatto, è stata presa in considerazione la deposizione di rivestimenti in carbonio amorfo idrogenato (identificati secondo la normativa VDI2840 con la sigla a-C:H), appartenenti alla famiglia dei rivestimenti DLC (*Diamond-Like Carbon*), prodotti con tecnologia PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*), grazie alla collaborazione con la ditta STS srl presso la quale sono state prodotte ed in parte caratterizzate diverse tipologie di strati sottili a base carbonio-carbonio.

Questa scelta è stata motivata dal fatto che i rivestimenti DLC combinano basso attrito ed alta resistenza ad usura in un ampio spettro di applicazioni, se depositati su substrati dotati di una adeguata capacità di supporto del carico. La bassa temperatura di deposizione, la durezza ed il basso coefficiente d'attrito rendono infatti i rivestimenti DLC di estremo interesse per applicazioni tribologiche. Questa eccezionale combinazione di proprietà dipende dalla composizione stessa dei rivestimenti in carbonio amorfo: l'elevata durezza (e resistenza ad usura) è data dalla presenza di un'elevata frazione di C ibridati sp^3 (con struttura simil-diamante) fra loro interconnessi, mentre la tendenza al basso attrito contro la maggior parte degli antagonisti, deriva invece dalla struttura lamellare (quindi a basso sforzo di taglio), tipica del C sp^2 (simil-grafite), che permette lo scorrimento fra i piani basali.

Nel corso del presente lavoro sono quindi stati presi in esame due gruppi di rivestimenti DLC, differenziati in base alla tipologia di interstrato impiegato per moderare le tensioni residue e migliorare l'adesione (CrN singolo strato o WC/C multistrato), depositati su acciaio 20MnV6 sottoposto preliminarmente a cementazione gassosa per ottenere una adeguata capacità di supporto del carico. Gli strati in esame sono stati caratterizzati dal punto di vista microstrutturale e meccanico (con prove sia di adesione mediante *scratch test* e indentazione Rockwell secondo UNI CEN/TS 1071-8, che con prove di nanoindentazione per la misura di durezza intrinseca e modulo di elasticità). Successivamente, i materiali rivestiti sono stati sottoposti a prove tribologiche di laboratorio (contatto block-on-ring, ASTM G77) in

condizioni di strisciamento non lubrificato, per effettuare una valutazione comparativa fra i rivestimenti considerati (al variare del carico applicato e della natura dell'antagonista) ed identificare i meccanismi di usura prevalenti nelle diverse coppie tribologiche.

Capitolo 1: TRIBOLOGIA: STUDIO DEI FENOMENI DI ATTRITO E USURA

1.1 INTRODUZIONE

La tribologia è la scienza che studia l'attrito, la lubrificazione e l'usura di superfici a contatto e in moto relativo. La resistenza all'usura e la forza d'attrito non sono proprietà intrinseche di un materiale ma dipendono specificamente dal tribosistema (dal greco 'Τριβος' che significa strofinare) di cui esso fa parte, cioè dal tipo di materiale antagonista, dalla natura di eventuali sostanze interposte, dall'ambiente circostante e dai parametri di lavoro del contatto cinematico. La complessa natura delle superfici complica anche l'interpretazione dell'attrito e dell'usura in un determinato sistema tribologico. Quando due corpi sono posti a contatto, le caratteristiche delle loro superfici determineranno la natura dell'interazione, sia di tipo meccanico, con la formazione di sforzi e deformazioni nella regione di contatto, sia di tipo chimico-fisico, con l'instaurazione di legami tra le due superfici. Utilizzando la teoria di Hertz, è possibile ricavare relazioni molto utili a quantificare gli sforzi di contatto[1].

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

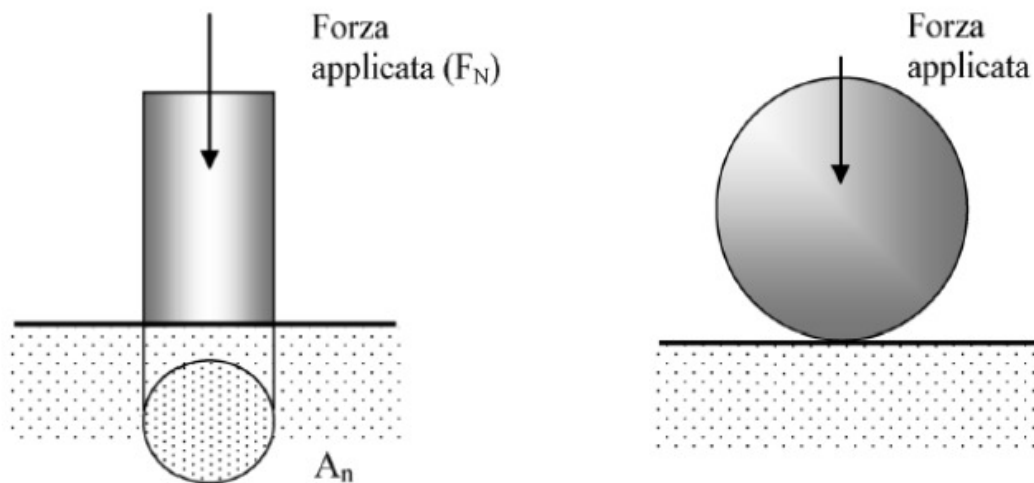


Figura 1.1. Esempi di contatto fra superfici ideali. A sinistra è schematizzato il contatto conforme, a destra quello non conforme ^[1].

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

Nel contatto conforme è possibile ricavare la pressione nominale, applicando una semplice relazione:

$$P_o = F_N / A_n \quad (1)$$

In cui F_N sta a indicare la forza applicata.

La **Fig. 1.2** mostra l'andamento della pressione, nella quale si può notare una intensificazione degli sforzi sugli spigoli.

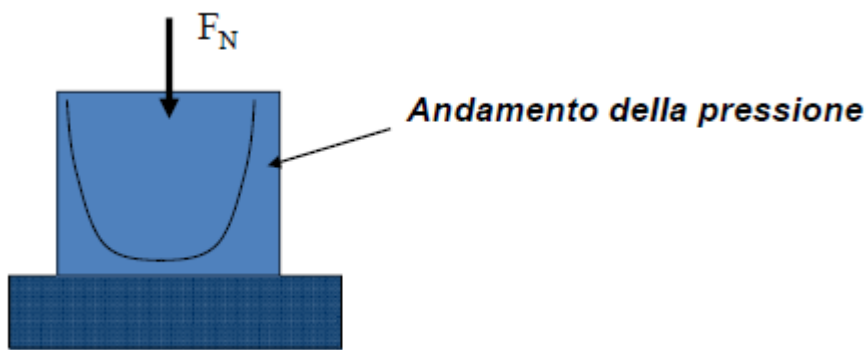


Figura 1.2. Andamento della pressione nel contatto conforme.

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

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

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

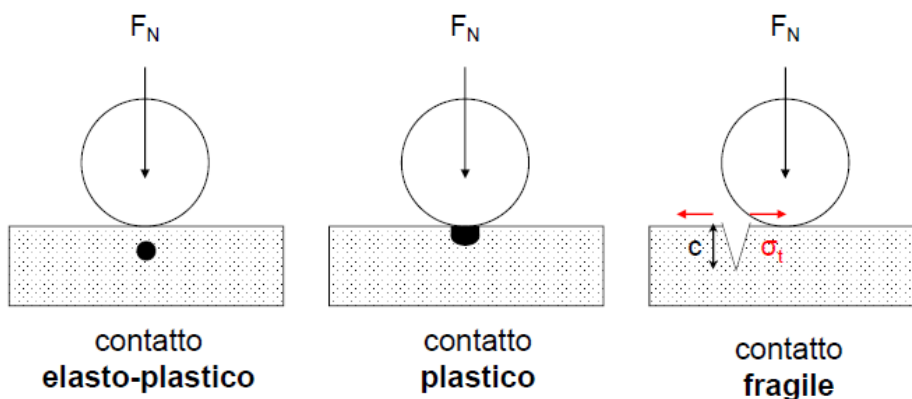


Figura 1.3. Tipi di contatto.

Nel caso di un materiale duttile, all'aumentare della forza di contatto (F_N) si può avere deformazione plastica localizzata quando lo sforzo equivalente raggiunge, nel punto più critico della zona di contatto, la resistenza a snervamento uniassiale del materiale, indicata con σ_Y .

In questo caso il contatto diventa elasto-plastico [2].

Aumentando il carico applicato, aumenterà la dimensione della zona plastica.

Si parlerà di contatto di tipo fragile, quando la resistenza allo snervamento del materiale è elevata, ma la sua tenacità alla frattura è bassa: all'aumentare della forza applicata gli sforzi nella zona di contatto condurranno ad una frattura fragile superficiale del materiale stesso [3].

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

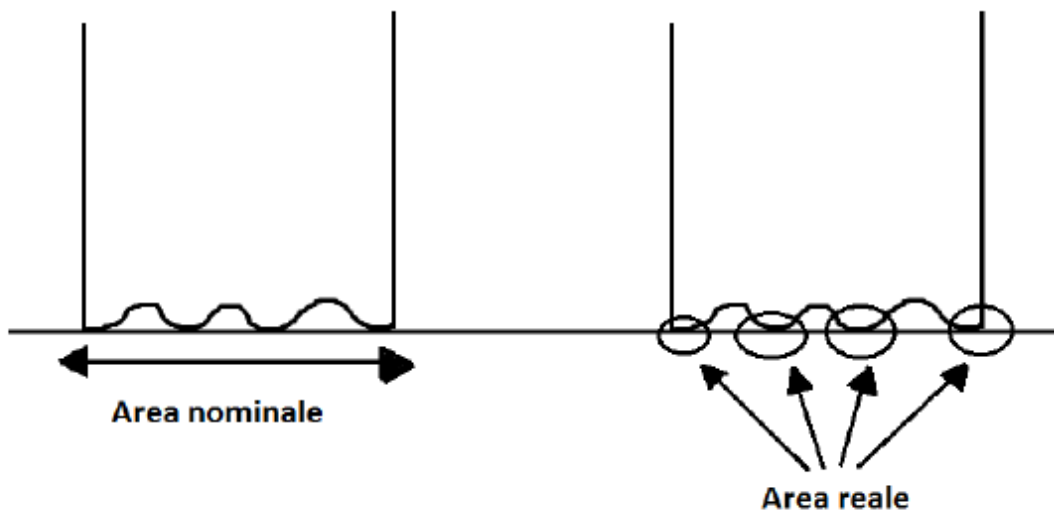


Figura 1.4. Area nominale e area reale

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

I contatti tra le asperità possono essere elastici o plastici, ma riferendosi ai valori dell'indice di plasticità, è possibile affermare che, nel caso di materiali metallici, essi porteranno sempre

ad un comportamento plastico [1]. Date le considerazioni appena fatte si può ipotizzare che le asperità a contatto formino delle giunzioni plastiche. Quindi:

$$A_r = F_N / p_Y \quad (2)$$

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

$$A_r = F_N / H \quad (3)$$

1.2 ATTRITO

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

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

$$\mu = F_T / F_N \quad (4)$$

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

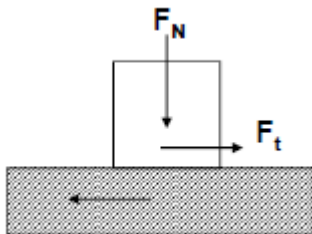


Figura 1.5. Schematizzazione del moto tra due corpi a contatto.

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

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

1.2.1 Componente Adesiva

La componente adesiva è dovuta alla formazione di giunzioni, a causa delle quali sarà necessaria una forza di adesione (F_{AD}) per separare i due corpi a contatto.



Figura 1.6. Adesione tra due corpi a contatto.

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

$$W_{12} = c(\gamma_1 + \gamma_2) \quad (5)$$

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

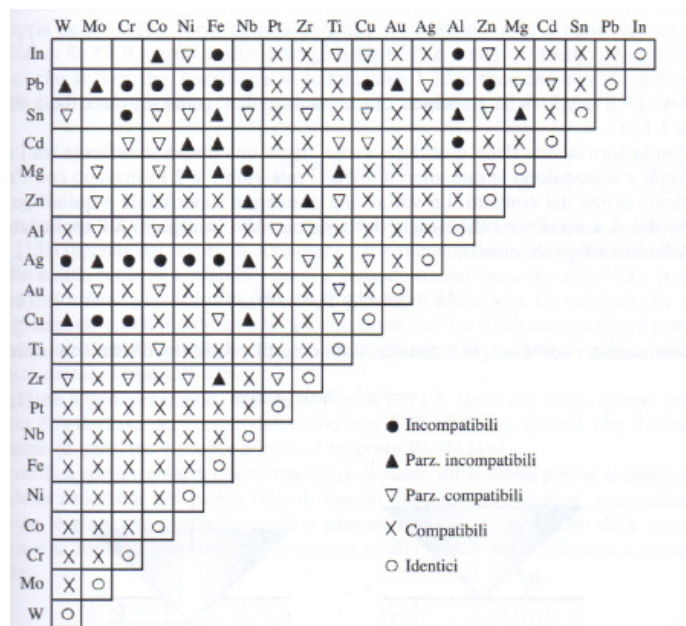


Figura 1.7. Mappa di Rabinowicz ^[1,4].

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

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

$$F_T = F_{AD} + F_{ABR} \quad (6)$$

- Se i corpi a contatto hanno durezza confrontabile si può dire che $F_T = F_{AD}$.
- $F_{AD} = A_r \tau_m$ (7) [2]. Dove τ_m sta a indicare lo sforzo tangenziale necessario per rompere le giunzioni, che si sono formate a seguito dell'applicazione di una pressione di contatto elevata, vedi **Fig. 1.6**.
- Si sostituisce A_r dell'equazione (7) con la (3) e si ottiene $F_{AD} = (F_N/H) \tau_m$ (8).
- Dall'equazione (4), usando l'ipotesi che $F_T = F_{AD}$, si ottiene $F_N = F_{AD}/\mu_{AD}$ (9).
- Si sostituisce F_N dell'equazione (9) nella (8) e si ottiene:

$$\mu_{AD} = \tau_m/H \quad (10)$$

Dall'equazione (10) si possono trarre alcune informazioni che saranno utili nella pratica:

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

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

$$\mu_{AD} = \tau_m/H \approx W_{12}/H \quad (11)$$

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

1.2.2 Componente Abrasiva

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

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

L'interazione abrasiva può essere a due o a tre corpi; la prima avverrà quando le asperità di uno dei due corpi a contatto saranno più dure del corpo antagonista oppure quando ci sarà la presenza di

particelle dure incastonate fra essi. Un metodo per moderare la componente abrasiva è quello di

limitare la rugosità del materiale più duro. Per quanto riguarda l'abrasione a tre corpi, invece, essa

potrà avvenire quando fra i due corpi principali saranno presenti particelle più dure di uno o di

entrambi i corpi, le quali durante lo strisciamento saranno in grado di rotolare. Se l'abrasivo è libero di muoversi e non risulta indentato su una superficie a bassa durezza, il coefficiente di attrito sarà inferiore se confrontato con quello dell'abrasione a due corpi.

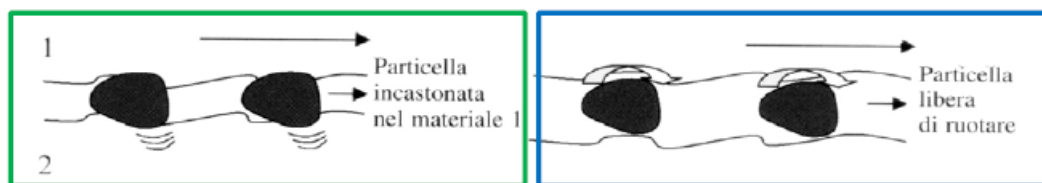


Figura 1.8. Schematizzazione che illustra l'interazione abrasiva a due corpi (a sinistra) e a tre corpi (a destra) ^[1].

1.3 USURA

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

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

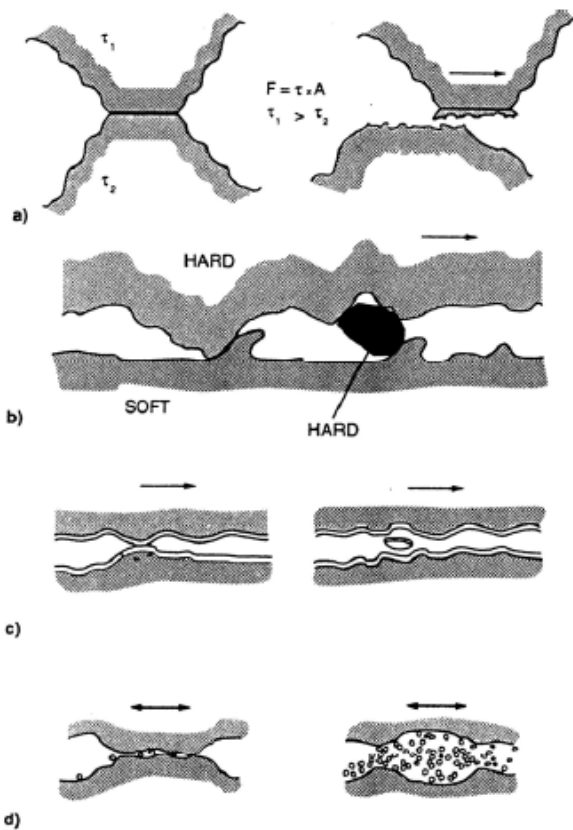


Figura 1.9. Principali meccanismi di usura. Rispettivamente: a) Adesione, b) Abrasione, c) Fatica superficiale e d) Tribossidazione.

1.3.1 Usura Adesiva

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

$$W = V/S \quad (12)$$

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

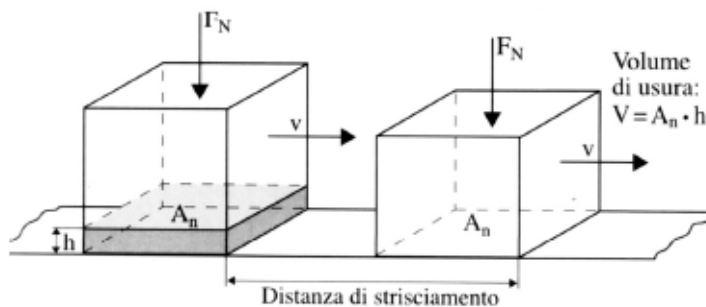


Figura 1.10. Definizione di distanza di strisciamento e volume di usura ^[1].

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

$$W = K_{ad} \cdot A_r = K_{ad} \cdot (F_N/H) \quad (13)$$

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

osservato sperimentalmente che durante lo strisciamento avvengono particolari fenomeni [1,7]:

- le ripetute deformazioni plastiche delle asperità possono indurre locali fenomeni di fatica oligociclica o di accumulazione della deformazione plastica per *ratchetting* (ovvero una continua accumulazione di deformazione plastica a ogni sollecitazione, che può avvenire quando lo sforzo applicato è superiore a un valore critico); questi processi possono coinvolgere anche zone estese sub-superficiali e contribuire all'indebolimento locale del materiale e quindi alla formazione di un frammento di usura;

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

Si può affermare che K_{ad} sia direttamente proporzionale al lavoro di adesione W_{12} e lo sia inversamente alla durezza, dato che la fatica oligociclica o il *ratchetting* dipendono direttamente dalla essa. Possiamo quindi dire che K_{ad} è direttamente proporzionale anche al coefficiente d'attrito μ_{AD} (11).

I frammenti di usura possono presentare diverse morfologie. Se la durezza dello strato tribologico è simile a quella delle zone sub-superficiali, i frammenti che si formano hanno la tipica morfologia a scaglie: in questo caso si parla di usura per delaminazione. Se, invece, la durezza delle zone sub-superficiali è molto inferiore a quella dello strato tribologico, quest'ultimo si mescolerà con il metallo base con la conseguente formazione di frammenti di forma irregolare e spessore non molto inferiore alla loro larghezza [8].

1.3.2 Usura Abrasiva

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

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

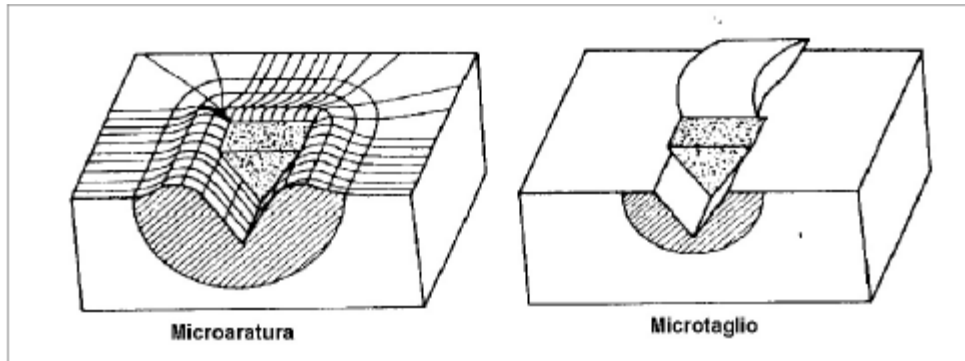


Figura 1.11. Azione abrasiva per microaratura e microtaglio.

Ci sono due casi limite:

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

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

$$W = (2 \tan \theta / \pi) \cdot (F_N / H) = K_{abr} \cdot F_N / H \quad (14)$$

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

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

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

$$W = F_N^{5/4} / (K_c^{3/4} H^{1/2}) \quad (15)$$

Ricapitolando:

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

1.3.3 Usura Tribossidativa

In questo caso entra in gioco l'azione dell'ambiente atmosferico, generalmente ossidante: in pratica l'usura tribo-ossidativa è un' azione combinata di ossidazione e contatto tribologico.

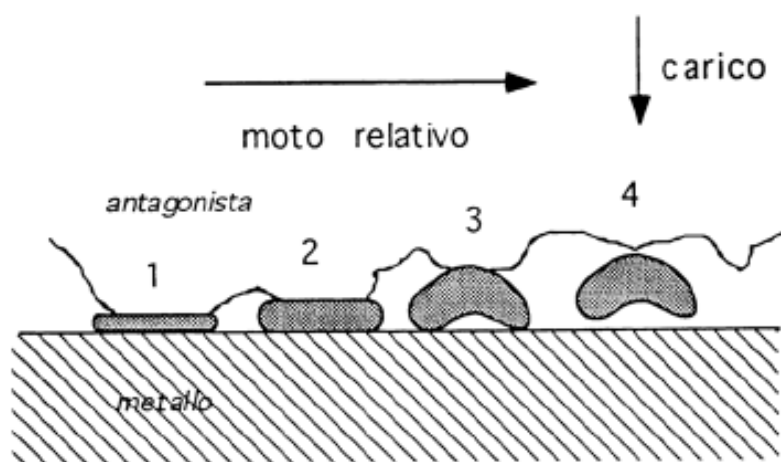


Figura 1.12. Modello di Quinn per l'usura ossidativa.

Una spiegazione del meccanismo viene data dal modello di Quinn si può dividere in quattro fasi:

1. La superficie metallica esposta comincia a coprirsi di una patina di ossido;
2. Continua la crescita della patina di ossido;
3. Quando lo spessore della patina raggiunge un valore critico, essa si stacca, esponendo all'ossidazione la superficie sottostante;
4. Le scaglie di ossido distaccate divengono detriti di usura.

In pratica i materiali a contatto si trovano a temperature molto elevate; la temperatura di *flash* (la temperatura delle asperità a contatto) raggiunge valori così elevati da promuovere un'ossidazione diretta delle asperità, con una cinetica di reazione sufficientemente elevata. L'ossido cresce quindi in corrispondenza delle asperità, rompendosi una volta raggiunto uno spessore critico Z_c , a seguito di un intervallo t_c , formando un frammento di usura. La

superficie può ossidarsi nuovamente continuando il processo di usura. Poiché l'ossidazione coinvolge essenzialmente le asperità che vengono a contatto, il tasso di usura (W) dipende direttamente dall'area reale di contatto (A_r), oltre che, naturalmente, dalla cinetica di ossidazione [1]. Il tasso di usura può essere quindi espresso con la seguente relazione [10]:

$$W = (C k / (v Z_c)) F_N/H = K_{ox} (F_N/H) \quad (16)$$

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

$$K = A \exp[-Q/(RT_f)] \quad (17)$$

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

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

1.3.4 Usura per Fatica Superficiale

Nel moto relativo sotto carico non si verificano soltanto fenomeni di adesione e tribossidazione. Se la sollecitazione superficiale è di tipo periodico, la superficie del metallo più tenero viene inizialmente spianata dalle asperità del materiale antagonista e, ad ogni passaggio, sottoposta a sollecitazioni cicliche più o meno forti a seconda del carico e del coefficiente d'attrito. La zona corticale del metallo ne risulta talmente incrudita da rendere possibile la nucleazione di cricche subsuperficiali; a causa dei ripetuti cicli di trazione e compressione, queste si propagano parallelamente alla superficie fino a creare delle vere e proprie lamelle facilmente asportabili (delaminazione). La presenza di discontinuità strutturali, di stati tensionali e di interfacce di separazione tra fasi di tipo diverso nella zona corticale del componente lo rendono più suscettibile a usura per fatica.

1.4 PROCESSI DI USURA

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

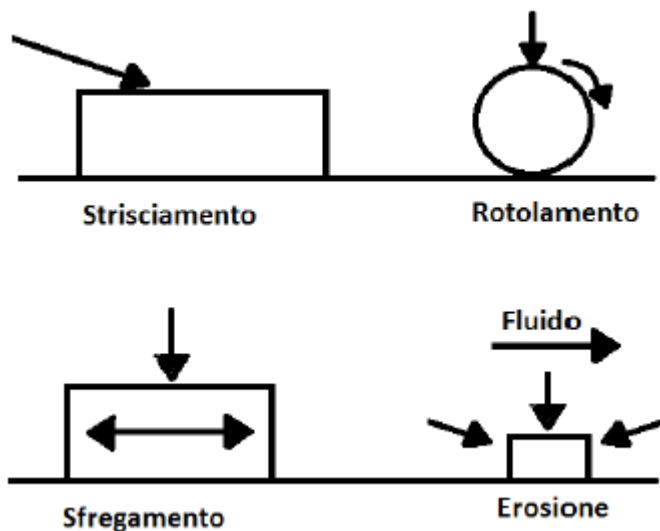


Figura 1.13. Classificazione dei processi di usura.

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

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

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

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

1.4.1 Usura per Strisciamento

I meccanismi che determinano il danneggiamento superficiale di due corpi a contatto e in mutuo strisciamento sono l'adesione e la tribossidazione; inoltre se nel sistema tribologico sono presenti particelle dure, si potrà avere anche abrasione. Quando quest'ultima è presente, sarà molto più intensa delle altre due, determinando l'intensità del processo di usura complessivo [1].

Prendendo in esame la **Fig. 1.14**, si può intuire che durante lo strisciamento tra due corpi a contatto, il volume di usura (V) aumenta con la distanza di strisciamento (s).

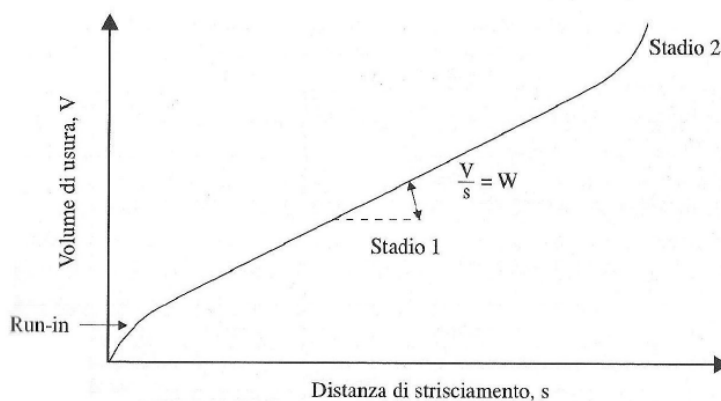


Figura 1.14. Tipica evoluzione del volume di usura con la distanza di strisciamento ^[1].

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

- *Run-in* (o rodaggio). In questa fase il tasso di usura è molto alto, questo è dovuto al fatto che le superfici a contatto si usurano finché la conformità del contatto è ottimizzata (esempio: si annullano possibili disallineamenti) o finché le superfici vengono pulite dalla presenza di ossidi o altri contaminanti.
- Stadio 1. Terminata la fase di rodaggio si arriva allo stato stazionario, dove il tasso di usura è normalmente inferiore a quello della fase precedente. Questo è lo stadio principale del processo tribologico, controllato da uno dei meccanismi di usura.

- Stadio 2. E' possibile che dopo una certa distanza di strisciamento si abbia una transizione del tasso di usura (in **Fig.1.14** aumenta, ma può anche diminuire), dovuta ad una transizione nel meccanismo di usura stesso.

Quando si è in condizioni di usura tribossidativa, come si è detto in precedenza, il tasso di usura è inferiore rispetto al caso di usura adesiva. In questo caso si dice che l'usura è moderata, mentre se il meccanismo predominante è quello di adesione si dice che l'usura è severa.

Di solito la formazione di uno strato tribologico non avviene subito, quindi si può osservare una fase di *run-in* caratterizzata da usura severa (adesiva o abrasiva), seguita da uno stato stazionario che si instaura in condizioni di usura moderata (ossidativa).

Dopo il rodaggio, può succedere che:

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

Il tasso di usura W può essere espresso:

$$W = K \cdot (F_N/H) \quad (18)$$

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

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

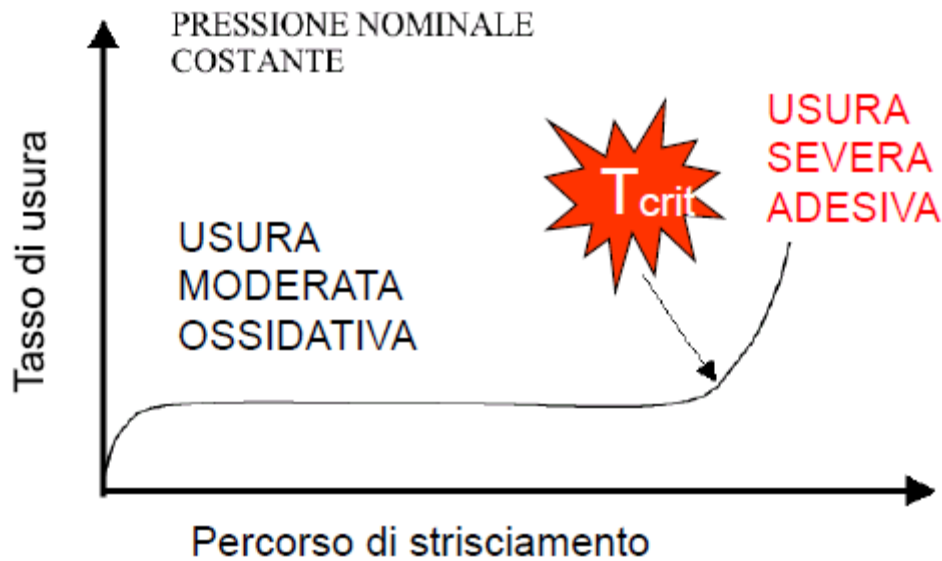


Figura 1.15. Esempio di transizione di usura nello strisciamento a secco per i metalli.

Al contrario, con la presenza di un velo di lubrificante tra le superfici a contatto, l'usura del sistema tribologico può risultare bassa. Il lubrificante impedisce i contatti diretti tra le asperità, riducendo lo sforzo di taglio medio trasmesso alle singole giunzioni. L'usura per strisciamento varia a seconda di una:

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

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

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

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

Mentre la resistenza all'usura di un materiale è direttamente proporzionale alla sua durezza, qualunque sia il meccanismo operante. Questo perché una bassa deformabilità plastica tende a:

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

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

1.5 TRIBOLOGIA DELLE SUPERFICI RIVESTITE

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

- Rivestimento soft su substrato hard. Come si vede dalla relazione (10), il rivestimento soft fa calare la resistenza al taglio e il substrato hard (poco deformabile) mantiene bassa l'area reale di contatto: ne consegue una bassa forza di attrito (vedi relazione 7).
- Rivestimento hard su substrato soft. Il rivestimento hard fa diminuire la deformabilità superficiale e riduce l'usura soprattutto in condizioni abrasive; tuttavia, se il substrato soft si deforma nelle condizioni di contatto, il rivestimento può subire cedimenti per frattura (vedi **Fig.1.16**).

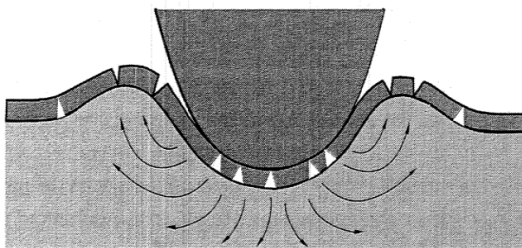


Figura 1.16. Frammentazione di un rivestimento duro depositato su un substrato tenero ^[12].

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

- Rivestimento soft sottile su substrato hard. Condizione ideale per l'attrito, perché l'area di contatto è bassa grazie al substrato poco deformabile (vedi relazione 3) e la resistenza al taglio è minore del caso del substrato non rivestito.
- Rivestimento soft spesso su substrato hard. L'attrito in questo caso è alto per effetto della elevata area di contatto (A_r) prodotta dalla deformazione dello strato soft, con bassa capacità di supportare il carico (essendo altamente deformabile). L'elevato spessore dello strato, infatti, limita l'effetto di supporto del carico prodotto dal substrato duro. Si verifica un effetto di solcatura.
- Rivestimento hard sottile su substrato soft. Se il rivestimento è sottile, non è in grado di supportare il carico, come conseguenza si deforma sia il rivestimento che il substrato. Il rivestimento contribuisce a interrompere il contatto substrato antagonista (può limitare la componente adesiva) e a ridurre, grazie alla sua alta durezza, la componente abrasiva per deformazione plastica; tuttavia, l'alto τ_m del rivestimento duro non dà luogo ad ulteriori riduzioni dell'attrito. Il rivestimento quindi si flette per seguire la deformazione del substrato; la ripetuta deflessione può portare a fenomeni di fatica con innesco di fratture nel rivestimento.
- Rivestimento hard spesso su substrato soft. Se il rivestimento è spesso, può contribuire a supportare il carico, quindi la sua deformazione non coinvolge il substrato né il rivestimento, data la sua durezza.

Il terzo parametro da considerare è la rugosità superficiale del rivestimento:

- Rivestimento soft spesso su substrato hard. In questo caso la rugosità non ha un effetto importante sull'attrito.
- Rivestimento soft sottile su substrato hard. L'effetto inizia a essere significativo, quando la rugosità diventa confrontabile con lo spessore del rivestimento.
- Rivestimento hard spesso su substrato soft. L'elevato spessore permette al rivestimento di supportare il carico applicato, però si creano alte pressioni di contatto, dovuto al fatto che esso si verifica su un'area limitata in corrispondenza delle asperità.

Se si sviluppano fenomeni di “bloccaggio” reciproco (*interlocking*) delle asperità dure, l’attrito può risultare elevato.

- Rivestimento hard sottile su substrato soft. In questo caso non si ha supporto del carico ad opera del rivestimento, ma si ottiene una deflessione ciclica del rivestimento. La ciclicità delle interazioni fra asperità dure porta a fenomeni di fatica e quindi frattura delle asperità dure; con significativa dissipazione di materiale (usura), ma con una limitata influenza sull’attrito.

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

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

Capitolo 2: RIVESTIMENTI DLC

2.1 CARBONIO SIMIL-DIAMANTE: CENNI STORICI

2.1.1 Introduzione

Il progresso dell'industria meccanica moderna spinge verso la produzione di componenti caratterizzati da un'alta affidabilità e da un'elevata efficienza, portando materiali e rivestimenti verso i loro limiti. Molte applicazioni industriali, inoltre, richiedono componenti adatti a operare in condizioni di contatto sotto un'elevata pressione e in assenza di lubrificanti. Queste premesse hanno portato negli ultimi decenni ad un notevole impegno nello studio di rivestimenti antiusura da applicare direttamente sui materiali, senza che il processi di deposizione induca modificazioni indesiderate nella microstruttura del substrato. Questi rivestimenti possono essere generalmente divisi in due categorie: a bassa durezza (*soft*) o ad elevata durezza (*hard*). I rivestimenti *soft* sono in genere ottimi se accoppiati a lubrificanti solidi e mostrano bassi coefficienti di attrito, ma tendono ad usurarsi facilmente. I rivestimenti *hard* forniscono una maggior protezione contro l'usura ed un'elevata durata nel tempo, dando luogo però ad alti coefficienti di attrito.

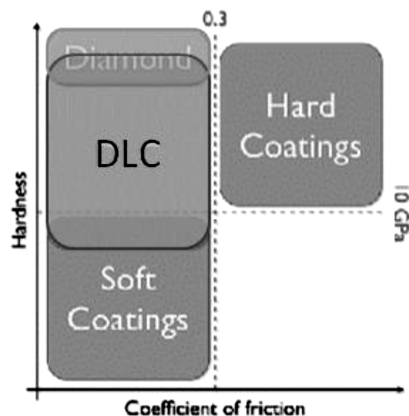


Figura 2.1. Classificazione dei rivestimenti in funzione della durezza e del coefficiente di attrito.^[15]

I rivestimenti a base di *Diamond-Like Carbon* (DLC) sembrano essere la soluzione a questi problemi. Essi mostrano infatti bassi coefficienti di attrito accoppiati ad un'alta resistenza all'usura. Tuttavia, perché un rivestimento DLC sia in grado di svolgere al meglio un'azione sia antiattrito che antiusura, occorre che il substrato sia in grado di supportare adeguatamente

il carico (quindi sia dotato di una durezza intrinseca sufficientemente elevata) in modo da non dare luogo a deformazioni plastiche che indurrebbero una deflessione che lo strato DLC, rigido e scarsamente deformabile, non sarebbe in grado di subire senza fratturarsi fragilmente (par. 1.1). La frattura ed il conseguente distacco dello strato DLC porterebbero quindi alla formazione di frammenti ad elevatissima durezza, che possono incrementare significativamente il tasso di usura dei materiali a contatto, peggiorando in casi limite la situazione rispetto ai materiali non rivestiti. Occorre quindi ragionare in termini di sistema rivestimento/substrato e non di solo rivestimento, universalmente applicabile indipendentemente dalle proprietà del substrato, e scegliere per i substrati deformabili un opportuno trattamento o la deposizione di un interstrato in grado di supportare adeguatamente lo strato DLC.

2.1.2 I primi studi

Storicamente, i primi tentativi di produrre film DLC risalgono al 1953, quando Heinz Schmellenmeier rilevò la presenza di un film nero di carbonio derivante da scariche luminose in un plasma di etilene. Il film da lui ottenuto mostrò una elevata durezza e, di conseguenza, una buona resistenza a graffi da parte di altri oggetti duri. Il lavoro successivo di Eisenberg e Chabot nei primi anni '70 produsse un rivestimento su substrati metallici polarizzati negativamente, utilizzando un sistema di deposizione tramite fascio di ioni. I loro film, oltre ad avere le caratteristiche già riscontrate da Schmellenmeier, possedevano anche una elevata costante dielettrica, un alto indice di rifrazione, una eccellente trasparenza ottica ed una elevata resistenza alla corrosione in soluzioni fortemente acide. Durante la metà degli anni '70, Holland ed altri ricercatori, sintetizzarono il DLC da altri idrocarburi, semplicemente applicando una polarizzazione a radiofrequenza (RF) al substrato e generando un plasma. A causa delle inaspettate proprietà meccaniche di questi rivestimenti, alcuni ricercatori ipotizzarono che fossero costituiti da diamante cristallino, ma gli studi di Weissmantel durante la fine dei '70 annullarono queste speculazioni confermando che il rivestimento era formato da carbonio amorfo.

Negli anni '80, furono pubblicati altri lavori riguardanti i rivestimenti DLC: nel 1985, Arnoldussen e Rossi discussero il potenziale utilizzo di film sottili DLC per i supporti di registrazione magnetica.

Tale possibilità era già stata esplorata nel 1981, dove si dimostravano le prestazioni di gran lunga superiori di un disco rigido rivestito in DLC, rispetto a altri dischi rivestiti con diversi materiali.

Nel 1986, Robertson pubblicò una documentazione completa sulle diverse tipologie di carbonio amorfo, tra cui i rivestimenti DLC, e riassunse le principali caratteristiche di tali materiali.

Negli anni '90, ci fu il boom delle applicazioni del DLC; furono svolte numerose attività di ricerca e furono concessi numerosi brevetti. Durante questi anni, molti nuovi tipi di DLC sono state formulati e cominciò la produzione su scala industriale con sistematici studi tribologici. Come conseguenza di tale aumento delle attività industriali e scientifiche, la mole di conoscenze di base sui DLC aumentò enormemente.

Sempre negli anni '90, ci furono studi per chiarire l'effetto dell' incorporazione di idrogeno e di altri eteroatomi (F, N, Si, ecc) sull'attrito e l'usura di questi film. Dall'inizio del 2000, numerosi articoli di *review* sono stati pubblicati su questo tema, per approfondire la comprensione sulla struttura, sulle proprietà meccaniche e tribologiche di questi rivestimenti.

[16]

2.1.3 Applicazioni pratiche

Fin dalla loro scoperta nei primi anni 1950, i rivestimenti DLC sono apparsi come uno dei materiali ingegneristici più promettenti, che ben si adattavano a varie applicazioni industriali, tra cui: microelettronica, ottica, industria dei trasporti, e campo biomedico. Infatti, nel corso degli ultimi due decenni, i rivestimenti DLC hanno trovato impieghi in dispositivi utilizzati quotidianamente che vanno dalle lamette da barba ai supporti di memorizzazione magnetici. Ad esempio, lo spessore dei rivestimenti di carbonio utilizzati sui dischi rigidi magnetici è diminuito quasi linearmente con il tempo dalla metà degli anni '80, e quelli utilizzati oggi possiedono solo uno spessore di pochi nanometri, ma la loro durata ed efficienza sono migliorate esponenzialmente.

Fino alla metà e la fine degli anni '90, le più diverse applicazioni industriali hanno tratto vantaggio

delle proprietà uniche dei rivestimenti DLC: ad esempio, alcune aziende hanno cercato di depositarlo su occhiali da vista e su scanner laser di codici a barre per migliorarne la resistenza a abrasione e ai graffi.

Negli ultimi dieci anni, sono state sintetizzate nuove versioni di DLC (co-depositando anche W-, Ti- e Cr-), e con il passaggio della deposizione su scala industriale, la produzione dei film di alta qualità è diventata piuttosto facile e poco costosa. I ricercatori hanno fatto ulteriori passi in avanti nel controllo della chimica e, quindi, delle proprietà e delle prestazioni dei rivestimenti in applicazioni reali.

I rivestimenti DLC sono utilizzati in grandi volumi da varie industrie manifatturiere per prevenire l'usura e il trasferimento di materiale durante la trafilatura, lo stampaggio e le operazioni di laminazione nella produzione del manufatto finito. Nell'industria dei trasporti, molti iniettori di combustibile in motori diesel ad alte prestazioni sono ora rivestiti con DLC, così come una varietà di altre parti del motore impiegati in auto da corsa. Nel breve futuro, non c'è dubbio che i film DLC si troveranno su molti altri componenti critici del motore, con sistemi molto più compatti, ma molto più efficienti rispetto ai predecessori.

Certamente dobbiamo la gran parte del progresso nella produzione e utilizzo del DLC ad una tecnologia di base molto ampia, acquisita nel corso degli ultimi due decenni nel campo dell'ingegneria delle superfici. Le conoscenze e competenze attuali in questo campo sono ad un punto in cui uno specialista di questi rivestimenti è in grado di produrre un rivestimento DLC su misura per soddisfare e superare le proprietà e le prestazioni multifunzionali necessarie per una determinata applicazione. In particolare, i recenti sviluppi in magnetron sputtering, nella deposizione fisica in fase vapore assistita da plasma, nella deposizione con impulsi laser, e nelle tecnologie ad arco catodico forniscono la necessaria flessibilità di cui uno specialista ha bisogno nella progettazione e nello sviluppo di rivestimenti DLC multifunzionali, in grado di fornire eccellente durezza, basso attrito e resistenza alla corrosione.

Nel campo automobilistico, come già accennato, il suo utilizzo su iniettori di carburante è diventato di routine. Altre applicazioni che sono attualmente in fase esplorativa per il settore automotive includono punterie e spinotti. Anche cerniere e sistemi di chiusure delle porte di alcune automobili sono state rivestite con DLC, in alternativa all'impiego di elevate quantità di grasso lubrificante.

Un'altra applicazione pratica in rapida crescita del DLC è stata riscontrata nell'industria tessile, dove vengono rivestiti i vari aghi e componenti.

L'ultimo campo emergente nel quale il DLC si sta inserendo, è il campo medico protesico e dei dispositivi impiantabili. Questi rivestimenti sono attualmente valutati per la loro durata e prestazione caratteristica in alcuni impianti biomedici, tra cui protesi dell'anca e del ginocchio oltre a stent coronarici.

2.2 STRUTTURA DEI RIVESTIMENTI IN CARBONIO AMORFO (DLC)

I rivestimenti in Diamond-Like Carbon (DLC) sono costituiti da carbonio amorfo (a-C) o da carbonio amorfo idrogenato (a-C:H) e si presentano come strati molto sottili con un'alta frazione di legami sp^3 . A seconda della frazione di quest'ultimi, e di idrogeno, vengono classificati vari tipi di DLC, per i quali è ulteriormente possibile creare diverse varianti, ottenibili modificando il rivestimento con altri elementi come Si, metalli o B, N e F.

I tipi di DLC vengono mostrati in un diagramma ternario (Fig. 2.2) dove è possibile collocare i diversi strati in funzione del contenuto di C ibridato sp^3 o sp^2 e del tenore di idrogeno.

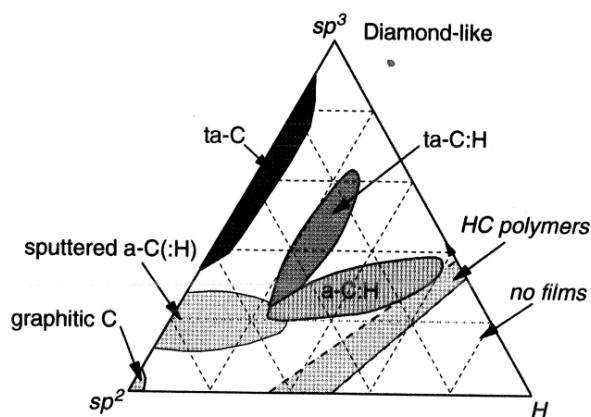


Figura 2.2. Diagramma di fase ternario di un sistema C (sp^2 o sp^3), H ^[15]

Il DLC è un rivestimento innovativo con ampio spettro di applicazione e permette di fronteggiare problemi principalmente di tipo tribologico, legati a fenomeni di abrasione e di strisciamento. La bassa temperatura di deposizione, la durezza ed il basso coefficiente di attrito lo rendono di estremo interesse per applicazioni antiusura. Viene inoltre applicato su componenti finiti mantenendo lo stato di finitura superficiale precedente.

L'elevata durezza nasce dalla presenza di un'elevata frazione di C ibridato sp^3 (con struttura simil-diamante), tetraedrico, fortemente interconnesso, a discapito di legami con idrogeno che conferirebbero al contrario una durezza notevolmente inferiore. La tendenza al basso attrito contro la maggior parte degli antagonisti deriva invece dalla struttura lamellare (quindi a basso sforzo di taglio [2]), tipica del C sp^2 (simil-grafite), che essendo di forma planare ed avendo quindi una scarsa interazione tra gli orbitali p perpendicolari al piano, permette lo scorrimento fra i piani basali.

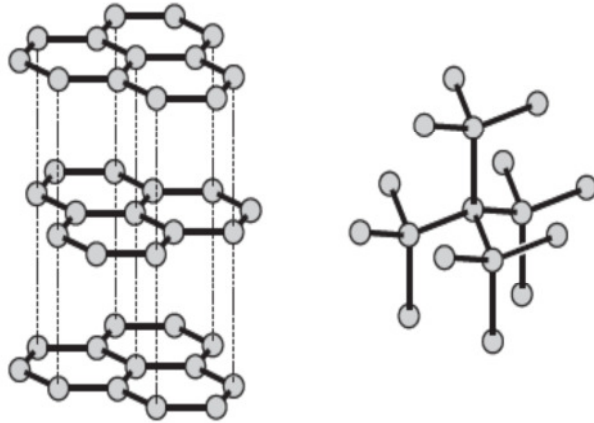


Figura 2.3. Reticoli cristallini della grafite (sinistra) e del diamante (destra). ^[16]

Questa proprietà permette di lavorare anche con “contatti a secco”, ovvero eliminando oli lubrificanti, con gli evidenti vantaggi ambientali ed economici che ne derivano.

2.2.1 Tecnologie di deposizione

Il primo rivestimento a base di carbonio amorfo simil-diamante venne preparato nel 1970 da Aisenberg e Chabot utilizzando la tecnica *ion beam* (a fascio ionico). Ad oggi esistono svariati metodi per ottenere un rivestimento a base di carbonio, alcuni più indicati per gli studi di laboratorio, altri più utilizzati nell’industria. La caratteristica comune ai vari metodi è che il rivestimento è fatto condensare da un raggio a media energia (circa 100 eV) contenente carbonio o idrocarburi in forma ionica. L’impatto di questi ioni contro il rivestimento determina la formazione dei legami sp³ portando ad accrescimento. Generalmente la sorgente di atomi di carbonio è costituita da grafite o da idrocarburi gassosi.

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

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

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

2.2.2 PECVD

La tecnica più utilizzata per depositare i rivestimenti di carbonio amorfo è la *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD, nota anche come PACVD, *Plasma Assisted CVD*). Tramite l'utilizzo di radiofrequenze si riesce a generare e mantenere un plasma, di intensità specifica, attorno al catodo costituito dal campione e all'anodo corrispondente alla camera di deposizione. Gli elementi che andranno a comporre lo strato di rivestimento sono forniti sotto forma gassosa e attraverso reazioni chimiche sono resi disponibili per la deposizione. La presenza del plasma è essenziale per la formazione dei composti da depositare. Infatti l'energia per avviare le reazioni chimiche che nel caso del processo CVD tradizionale è fornita dalla temperatura, nel caso del PACVD viene fornita dal plasma stesso; ed è grazie a quest'ultimo che la reazione può essere avviata anche a temperature basse, fino a quella ambiente. L'alta mobilità degli elettroni, all'interno del plasma, genera un eccesso di cationi nell'intorno del campione che essendo caricato negativamente li attira su se stesso, permettendo al rivestimento di cominciare a depositarsi. Questa fase della deposizione è analoga al processo CVD, quindi in PACVD, contrariamente al PVD, l'uniformità della deposizione non dipende dall'esposizione dei particolari ad una sorgente (es. nel PVD una faccia disposta parallelamente e una disposta perpendicolarmente alla sorgente avranno spessori diversi, con uno spessore più alto nella faccia parallela) ma piuttosto dalla capacità del plasma di avvolgerli.

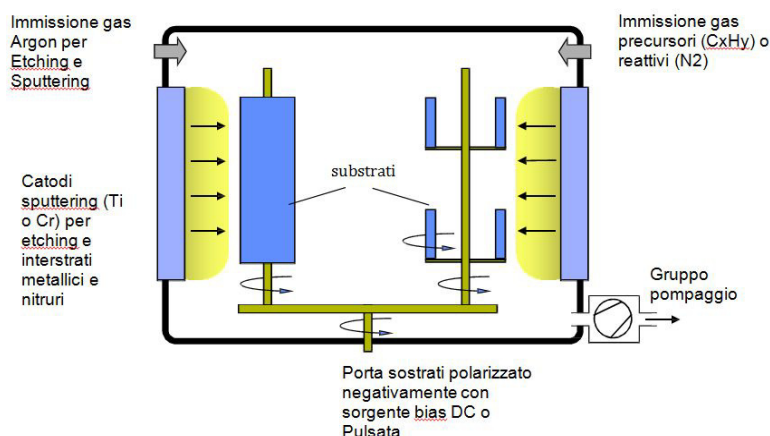


Figura 2.4. Schema di un impianto PACVD [17]

L'idrocarburo utilizzato come precursore del rivestimento viene scelto, come descritto in seguito, in base al tasso di crescita desiderato, all'energia di ionizzazione, sicurezza ecc..

2.2.3 Processo di crescita

Il legame sp^3 , caratteristica fondamentale del rivestimento DLC, deriva dal processo di deposizione *ion-assisted*, mediante il quale, a seconda dell'energia posseduta dagli ioni coinvolti e del precursore di C impiegato, è possibile produrre strati con predominanza di carbonio amorfo (a-C) o di carbonio amorfo idrogenato (a-C:H). Nella formazione dello strato di DLC, la gestione dell'energia fornita alle specie ioniche è fondamentale, dato che da essa dipenderanno le caratteristiche del rivestimento. Il meccanismo di crescita, infatti, si basa su un processo di subplantazione, nel quale l'energia fornita andrà a determinare la quantità di carbonio sp^3 nello strato a-C e condiziona il contenuto di idrogeno in strati a-C:H. Quando un atomo viene addizionato ad un solido, normalmente dalla superficie si diffonderà alla ricerca della posizione con minore energia. Al contrario, nella subplantazione, lo ione carbonio entrante possiede già abbastanza energia da attraversare lo strato superficiale e dare luogo alla crescita del rivestimento al di sotto di esso. Questa fase è necessaria per la creazione di siti sp^3 nel carbonio amorfo.

Come detto precedentemente, la frazione di sp^3 e la densità del film depositato dipenderanno dall'energia degli ioni ed il picco massimo si avrà con un'energia per ione di carbonio pari a circa 100eV. Nel caso in cui l'energia sia troppo bassa, gli ioni non riuscirebbero a subplantarsi, ma si accrescerebbero sulla superficie come sp^2 . Lo stesso risultato si otterrebbe se gli ioni possedessero un'energia troppo elevata, infatti essa permetterebbe interazioni tra gli atomi subplantati e convertirebbe i legami sp^3 in legami sp^2 . L'esatto meccanismo di questo fenomeno è tuttavia ancora oggi oggetto di grande dibattito.

La deposizione *ion-assisted* causa la perdita di idrogeno, prevalentemente attraverso il dislocamento dell'atomo di H dal legame C-H per andare a formare molecole di H_2 , che una volta formatesi lasceranno il reticolo. La rottura del legame sarà quindi possibile esclusivamente all'interno del *range* d'azione degli ioni incidenti CH_x^+ .

È stato possibile ridurre il contenuto di idrogeno nel rivestimento in strati a base di silicio (a-Si:H), prodotti a partire da un plasma al silano a basso contenuto di idrogeno. La quantità ridotta di idrogeno nel plasma porta alla formazione di strutture microcristalline di Si con un contenuto di solo ~1%, rispetto al 10% posseduto nelle molecole precursori. Situazione

opposta accade per il carbonio amorfo idrogenato (a-C:H), il quale, seppur crescendo in un plasma a basso contenuto di idrogeno, sembra avere comunque la stessa, se non più alta, quantità di idrogeno rispetto ad uno strato a-C:H cresciuto da un idrocarburo puro. Probabilmente, mentre un atomo di idrogeno ne estrae un altro, contemporaneamente un altro atomo di idrogeno può aggiungersi al carbonio. In ogni caso il meccanismo principale rimane lo spostamento di idrogeno dal legame C-H ad opera degli ioni incidenti.

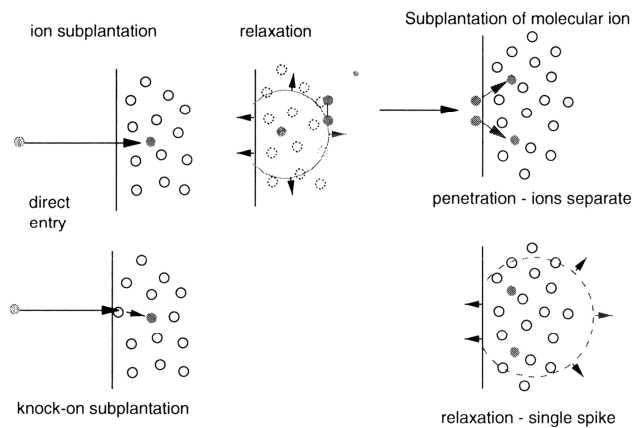


Figura 2.5. Meccanismo che porta alla perdita e al guadagno di idrogeno nello strato di a-C:H ^[15]

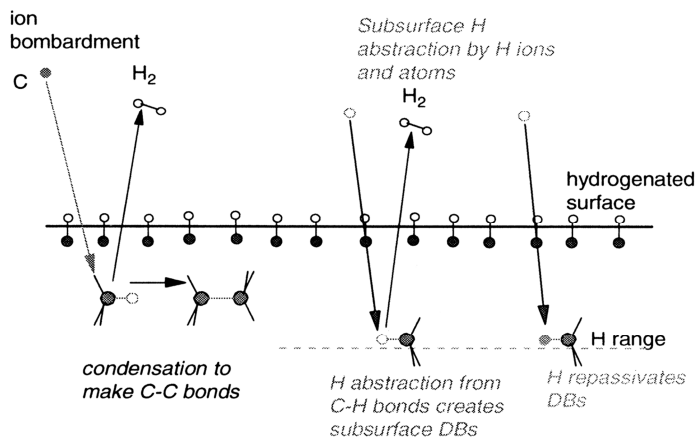


Figura 2.6 Formazione legami C-C ed estrazione H da legami C-H ^[15]

2.2.4 Tassi di crescita

La molecola precursore per la crescita del a-C:H è generalmente scelta considerando il tasso di crescita desiderato (*growth rates*) dello strato di DLC. La crescita è correlata al potenziale di ionizzazione delle molecole, come mostrato in **Fig.2.7**.

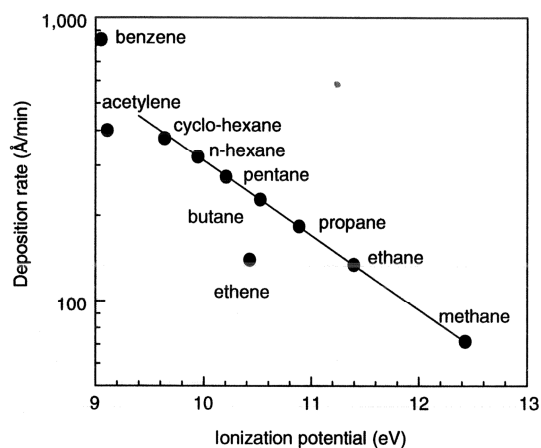


Figura 2.7. Variazione del tasso di crescita di strati a-C:H in funzione del potenziale di ionizzazione ^[15]

Molecole insature con un basso potenziale di ionizzazione, come l'acetilene, danno un più alto tasso di crescita, rispetto ad esempio, al metano. Tuttavia l'acetilene è preferito come precursore in molti processi industriali per la sua disponibilità in purezze elevate. Dalla scelta del precursore dipende anche la densità del rivestimento (**Fig.2.8**).

Dato che il modulo di Young (E) dipende dalla frazione di legami C-C, ad un calo del contenuto di idrogeno corrisponde un aumento di E di pari passo con la durezza, a parità di frazione di C sp³. Un'inusuale combinazione è quella di depositare a-C:H dal metano con un'alta energia ionica (600-1200 eV). Questa scelta porta a produrre i cosiddetti *superlow friction films* (strati ad attrito estremamente basso).

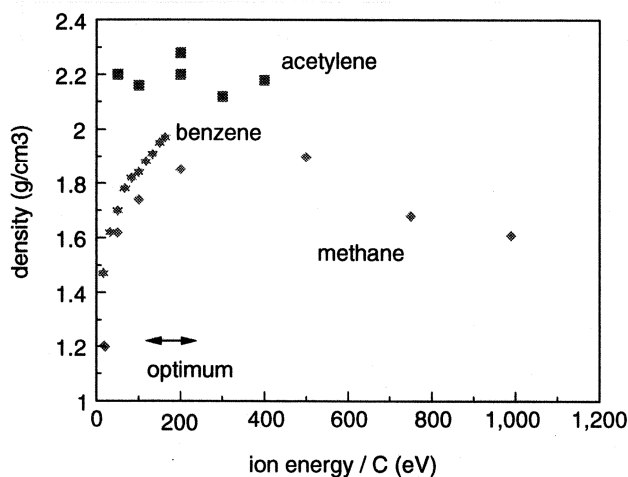


Figura 2.8. variazione densità in strati a-C:H rispetto all'energia per ione C, per diversi precursori ^[15]

L'alta energia ionica può portare alla deposizione di uno strato più spesso, grazie alla diminuzione del livello di tensioni residue, tipicamente elevate nei DLC.

È possibile modificare la densità (**Fig. 2.9**) dei rivestimenti in carbonio amorfo agendo sulla frazione sp³ agendo sull'energia del plasma durante la deposizione. Infatti, se il rivestimento ta-C:H (carbonio amorfo idrogenato tetraedrico) o ta-C (carbonio amorfo tetraedrico) è

preparato con plasma ad alta energia, la densità dello strato cresce in maniera monotona con la frazione di sp^3 .

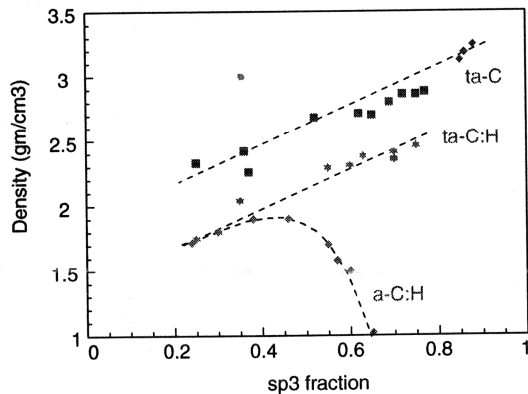


Figura 2.9. Variazione densità con frazione sp^3 [15]

2.2.5 Tensioni residue

Lo svantaggio maggiore del DLC, accresciutosi sotto bombardamento ionico come descritto nei paragrafi precedenti, è che si crea un forte stato tensionale che può causare il distacco del rivestimento, se lo spessore cresce oltre un certo limite (tabulato a seconda del tipo di DLC, ma in genere inferiore ai 3 μm). Sono stati studiati molti metodi per cercare di ridurre questo effetto, come l'utilizzo di un interstrato d'adesione a base di Si, una deposizione a gradiente o una deposizione multi strato. Uno degli ultimi sistemi studiati è quello di utilizzare una deposizione ad alta energia pulsata, come nel *PIII* (*plasma ion implantation immersion*). In questo caso il DLC viene depositato per mezzo di ioni a 100 eV, soggetti a picchi energetici improvvisi molto più alti, prodotti da una tensione di accelerazione pulsata (con masimi di 1000 eV o maggiori). L'alta energia permette un rilassamento dello strato, consentendo delle interazioni tra atomi che tendono ad alleviare lo stress. Nel fare questo, un piccolo numero di siti sp^3 vengono convertiti in sp^2 , senza andare ad intaccare il carattere simil-diamante del rivestimento.

2.2.6 DLC alligati

Le proprietà del DLC sono diventate così interessanti che numerosi studi puntano a formare leghe con altri elementi, che permettano di superare il problema dell'eccessivo stress caratteristico di questo rivestimento. Questo ha portato alla sperimentazione di alligazione con

metalli di transizione come titanio (Ti), cromo (Cr) e alluminio (Al). Quest'ultimo riesce a ridurre le tensioni interne dando così la possibilità di depositare uno strato più spesso. Il rivestimento a-C:H si trasforma quindi in a-C:H:Me e per evitare ulteriormente il problema dello stress, lo strato viene normalmente depositato a gradiente (incrementando gradualmente la concentrazione di alliganti attraverso lo spessore). Il dopaggio con altri metalli è anche molto utile per migliorare le proprietà meccaniche del rivestimento, essendo infatti il DLC tendenzialmente fragile. Un altro vantaggio dell'utilizzo di alliganti o dopanti, è la possibilità di modificare l'energia superficiale. Fluoro (F), boro (B) o azoto (N) svolgono egregiamente questo compito, riuscendo ad abbassare ulteriormente l'attrito di superfici rivestite contro la maggior parte degli antagonisti di interesse. In termini di ottimizzazione della resistenza ad usura invece, rivestimenti con l'aggiunta di N sono stati largamente studiati grazie all'interesse per ipotetici composti C_3N_4 , dove il C è ibridato sp^3 mentre N è sp^2 .

2.3 COMPORTAMENTO TRIBOLOGICO DEI RIVESTIMENTI A BASE CARBONIO

Negli anni '50 del secolo scorso Bowden e Tabor proposero per primi l'utilizzo di rivestimenti "morbidi" (con durezza inferiore ai 10 GPa cioè circa 1000 HV) per diminuire l'attrito nei casi di strisciamento tra materiali in assenza di lubrificazione. Da studi che compirono su vari metalli, osservarono che l'attrito era controllato principalmente dalla sua componente adesiva, la quale dipende direttamente dalla forza che occorre per rompere le micro giunzioni che si formano tra i due materiali e può essere espressa come: $F_T = \tau_m \cdot A_r$, dove A_r è l'area reale di contatto e τ_m lo sforzo di taglio. Se due materiali duri vengono posti a contatto lo sforzo di taglio sarà molto alto mentre l'area di contatto sarà bassa; nel caso di materiali a bassa durezza, invece, si avrà un basso sforzo di taglio associato però ad un'elevata area di contatto. Da qui nacque l'idea di rivestire una superficie dura come quella del metallo con un rivestimento a bassa durezza, in modo da ottenere un basso sforzo di taglio ed una bassa area di contatto dettata dalla morfologia del substrato rivestito. Anche se il contributo adesivo non è l'unico che costituisce l'attrito, i rivestimenti cosiddetti "soft" permettono di abbassare notevolmente la forza necessaria allo scorrimento dei materiali posti a contatto sotto carico. Tuttavia, proprio l'elevata deformabilità, fa sì che il tasso di usura di questi rivestimenti sia molto elevato, portando così ad una parziale o totale eliminazione degli stessi in breve tempo. Per contro, i rivestimenti duri hanno una durata molto maggiore ma il loro comportamento tribologico, confrontabile a quello dei substrati, porta invariabilmente ad alti coefficienti di attrito.

Una notevole svolta fu data dallo studio dei rivestimenti a base carbonio: questi infatti permettono di associare a coefficienti di attrito molto bassi (0.01 – 0.2) una resistenza all'usura molto elevata grazie alla loro notevole durezza [15].

2.3.1 Usura ed attrito dei rivestimenti a base di carbonio

Come detto, l'usura dei rivestimenti a base carbonio, che posseggono una frazione non trascurabile di atomi di carbonio ibridati sp^3 ed interconnessi, è generalmente bassa a causa

della loro elevata durezza. I meccanismi di usura principalmente coinvolti sono l'usura abrasiva e l'usura adesiva.

I fenomeni abrasivi sono scarsamente osservabili sui rivestimenti a base carbonio, poiché la maggior parte dei materiali con cui possono essere posti a contatto presenta durezza inferiori alla loro e la si osserva quasi solo testandoli contro alcune tipologie di materiali ceramici dall'elevata rugosità. Generalmente quindi, nei contatti contro metalli, l'usura abrasiva può essere solo dovuta al rivestimento a base di carbonio che abrade il metallo antagonista e non viceversa. Anche questo caso è però limitato, poiché questa categoria di rivestimenti presenta generalmente una bassissima rugosità superficiale. L'usura abrasiva si verifica, quindi, solo se il rivestimento al carbonio è applicato su substrati dall'elevata rugosità.

Nella maggior parte dei contatti tribologici invece viene osservata la formazione di un interstrato tra il rivestimento simil diamante ed il materiale antagonista. Tale interstrato presenta caratteristiche lubrificanti e contribuisce a diminuire il coefficiente di attrito tra i due materiali.

Anche il fenomeno di usura adesiva non è generalmente significativo per i rivestimenti a base di carbonio. Per comprenderlo occorre però conoscere le interazioni chimico-fisiche tra i due materiali posti in contatto tribologico. Perché avvenga un fenomeno di adesione occorre infatti che si instaurino dei legami chimici tra il rivestimento a base di carbonio e l'antagonista. La situazione in cui la formazione di legami è massimizzata si presenta quando i due materiali posti a contatto sono uguali, oppure quando si viene a formare uno strato di trasferimento composto da carbonio simil diamante che va ad interagire con il rivestimento. In entrambi i casi gli orbitali liberi degli atomi di carbonio, presenti sulla superficie del rivestimento, possono generare forti interazioni con gli orbitali liberi dell'antagonista o dello strato di trasferimento. La formazione di questi legami dipende dalla quantità di orbitali liberi presenti; questi a loro volta dipenderanno dal grado di idrogenazione dello strato a base di carbonio (a-C:H) e dall'atmosfera presente.

La combinazione di elevate proprietà meccaniche e deboli interazioni superficiali è la causa, non solo dell'elevata resistenza ad usura, ma anche del basso coefficiente di attrito dei rivestimenti a base di carbonio simil diamante. Questo perché sia la componente adesiva che la componente abrasiva dell'attrito sono qui minimizzate [15].

2.3.2 Grafittizzazione

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

L'esperimento più significativo che dimostra la formazione dello strato di grafite è stato effettuato utilizzando un tribometro che permetteva l'analisi micro - Raman *in situ* durante la prova. Il tribometro utilizzato era costituito da una sfera di zaffiro che strisciava contro un disco con rivestimento a base di carbonio simil diamante posto in rotazione, sotto un carico noto (Fig. 2.10).

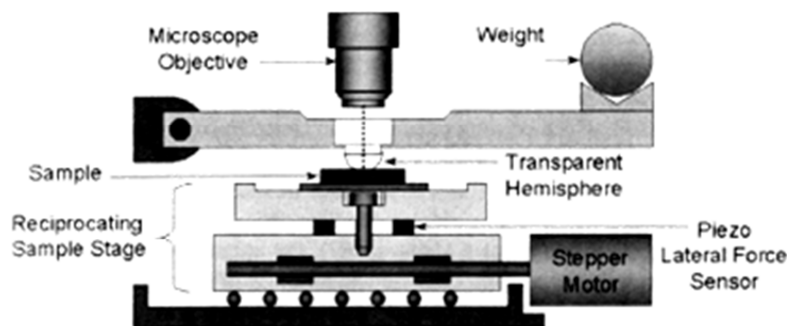


Figura 2.10. tribometro con sfera di zaffiro per analisi micro - Raman *in situ*. [20]

Dato che lo zaffiro è trasparente alla radiazione laser utilizzata per l'analisi Raman, questa poteva essere svolta *in situ* per l'intera durata della prova tribologica. Gli spettri così ottenuti dalla superficie del rivestimento, mostrano ad inizio prova il solo picco G, tipico dei rivestimenti ad alta tetraedricità (circa 1550 cm^{-1}), con un accenno di spalla del picco D, rappresentativo del grado di disordine strutturale (circa 1350 cm^{-1}). All'aumentare del numero di cicli la spalla evolve fino a formare distintamente il picco D, a seguito dell'aumento di

disordine conseguente alla formazione di grafite. In contemporanea il coefficiente di attrito cala, per mantenersi poi stabile quando si forma lo strato di grafite (**Fig. 2.11**). [20]

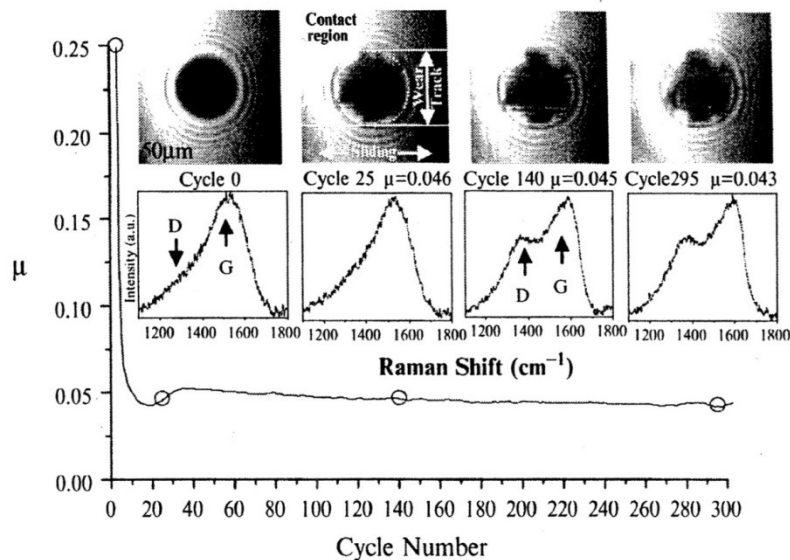


Figura 2.11. andamento del coefficiente di attrito in funzione del numero di cicli per un rivestimento a base di carbonio diamantato e corrispondenti spettri micro – Raman *in situ*. [20]

2.3.3 Effetto dell'ambiente

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

- rivestimenti idrogenati, quelli che presentano una frazione di idrogeno compresa tra il 20 ed il 40% atomico,
- rivestimenti non idrogenati, quelli che presentano solamente tracce di idrogeno (>3 at.%).

Il fattore ambientale di maggior importanza è la presenza di umidità. In ambiente secco i rivestimenti idrogenati presentano valori di coefficiente di attrito molto bassi e raggiungono valori estremi compresi tra 0.001 e 0.02 per rivestimenti ad elevatissimo contenuto di idrogeno. In ambiente umido, invece, il coefficiente di attrito di questa tipologia di rivestimenti aumenta fino ad assestarsi nell'intorno compreso tra 0.1 e 0.2. Nello stesso intorno troviamo anche i valori di coefficiente di attrito, per ambienti umidi, dei rivestimenti non idrogenati, mentre in ambiente secco tale valore aumenta fino a massimi compresi tra 0.4 e 0.7 (**Fig. 2.12**). [19]

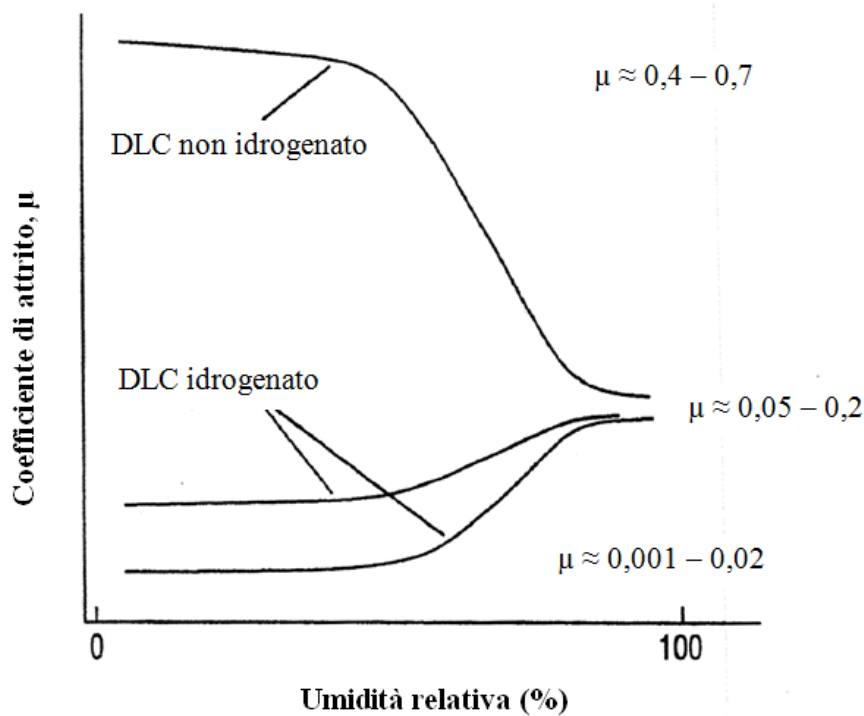


Figura 2.12. variazione del coefficiente di attrito in funzione dell'umidità per rivestimenti a base di carbonio idrogenati e non. ^[19]

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

Capitolo 3: TRATTAMENTI TERMOCHIMICI DI DIFFUSIONE

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

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

Di seguito, vengono trattati in dettaglio i trattamenti relativi ai materiali studiati nel presente lavoro di tesi, la cui effettuazione sui substrati da rivestire si rende necessaria per fornire ai rivestimenti sottili DLC un adeguato supporto del carico (come descritto nel paragrafo 1.5).

3.1 CEMENTAZIONE

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

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

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

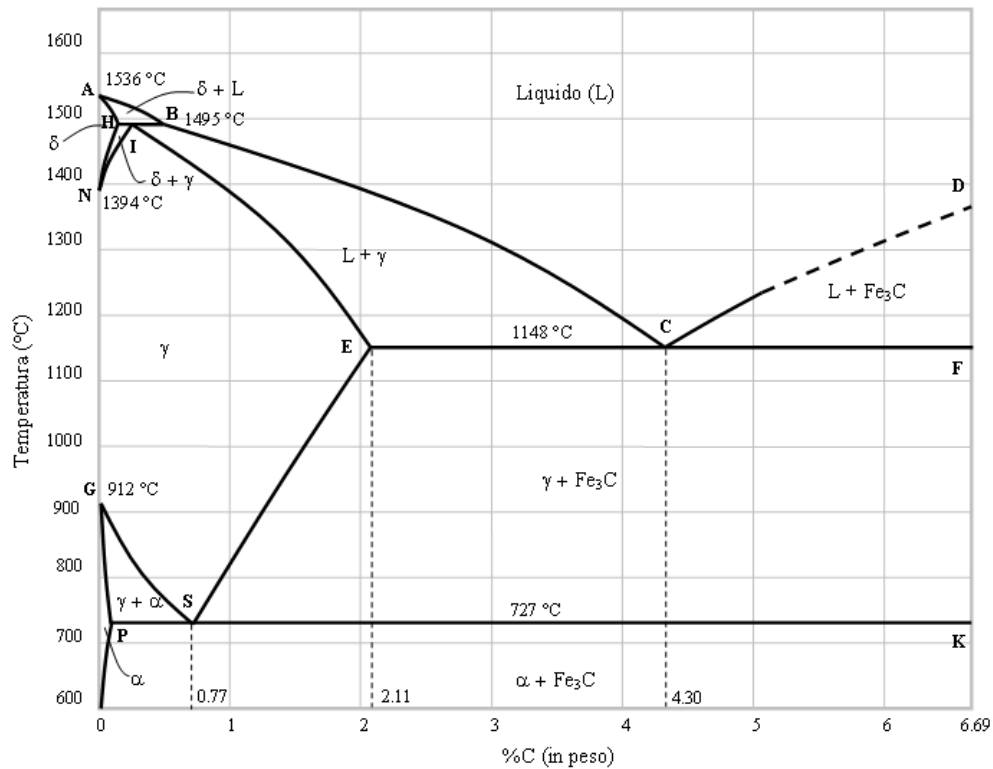


Figure 3.1. Diagramma di stato Fe-C.

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

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

Sono possibili tre modi per fare la cementazione:

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

3.1.1 Cementazione solida

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

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

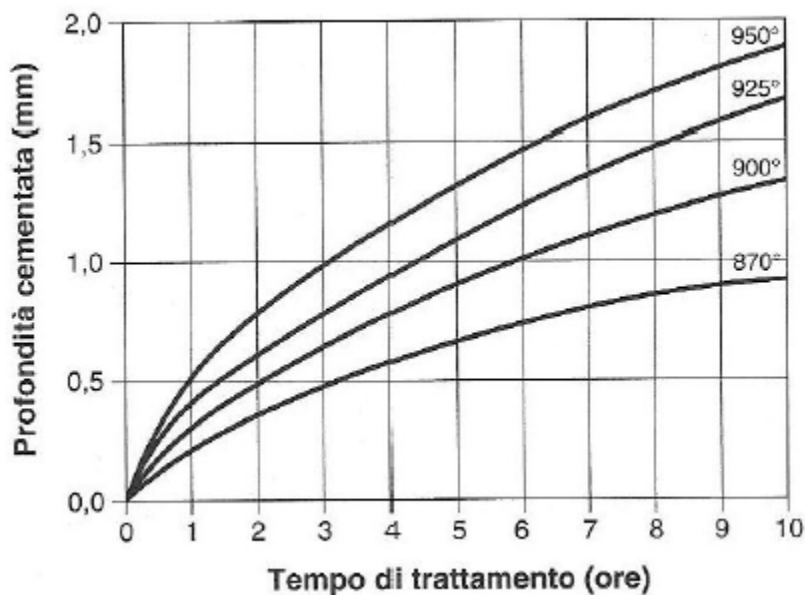


Figura 3.2. Correlazione tra spessore totale cementato, temperatura e durata del processo di cementazione solida per un acciaio C15 [13].

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

I vantaggi della cementazione in fase solida sono i seguenti:

- Tecnica semplice;
- Costo dell'impianto modesto.

Gli svantaggi sono i seguenti:

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

3.1.2 Cementazione liquida

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

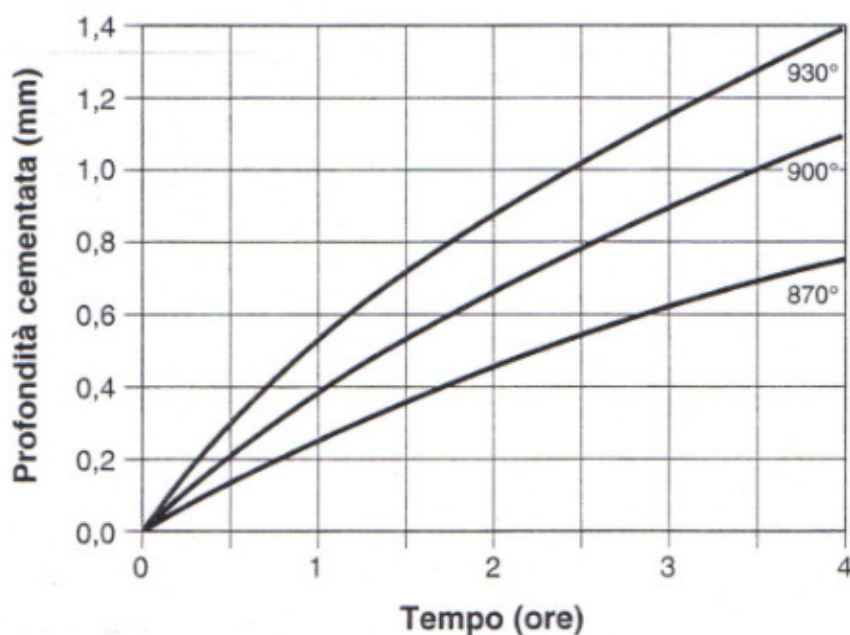


Figura 3.3. Correlazione tra spessore totale cementato, temperatura e durata del processo di cementazione in bagno di sali per un acciaio C15 ^[13].

I vantaggi della cementazione in fase liquida sono i seguenti:

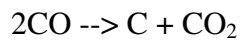
- Non ossidazione dei pezzi durante il trattamento;

- Modeste deformazioni del pezzo;
- Minore ingombro dell'impianto;
- Possibilità di temprare i pezzi direttamente in uscita dal bagno di cementazione.

3.1.3 Cementazione gassosa

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

La reazione fondamentale della cementazione gassosa è la seguente:



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

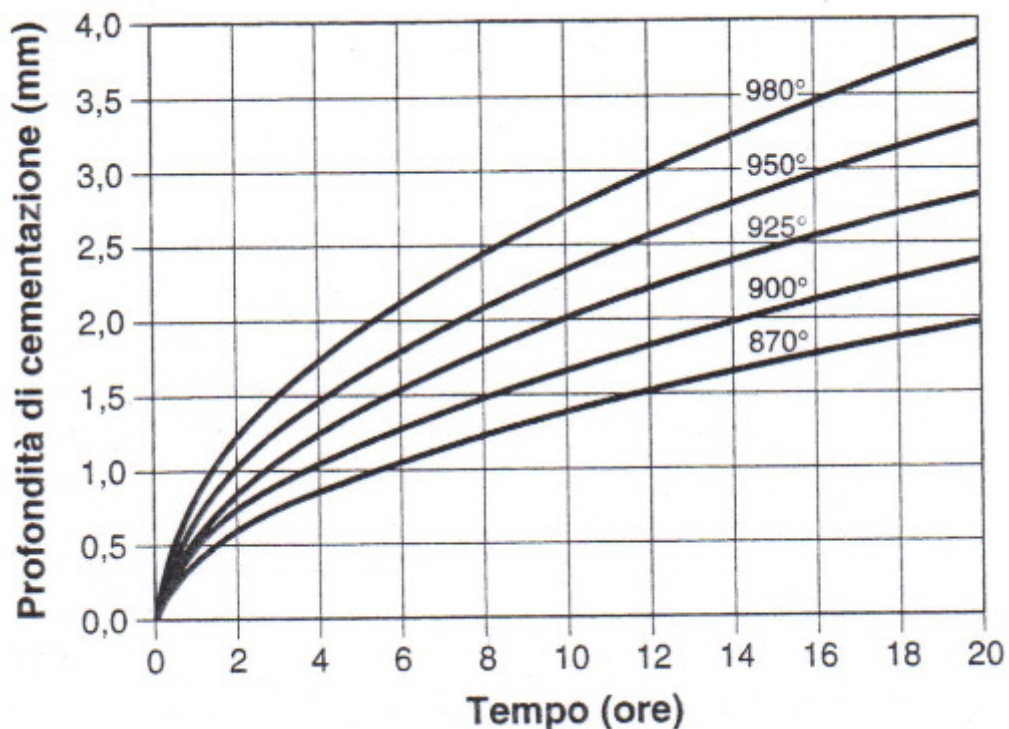


Figura 3.4. Correlazione fra spessore totale dello strato cementato in fase gassosa, temperatura e durata totale del processo ^[13].

3.1.4 Trattamento termico dopo cementazione

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

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

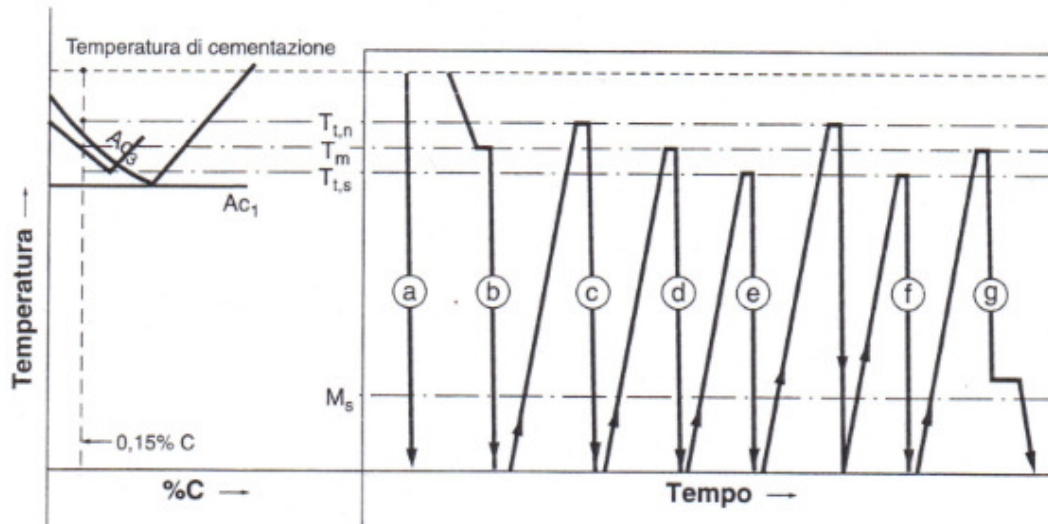


Figura 3.5. Rappresentazione schematica dei possibili trattamenti termici successivi alla carbocementazione ^[13].

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

Ciclo A: tempra diretta.

- Curva "a" del grafico in **Fig. 3.5**, la tempra viene eseguita direttamente all'uscita del pezzo dagli ambienti cementati.
- Curva "b" del grafico in **Fig. 3.5**, in questo caso, si prende il pezzo in esame e lo si porta a una temperatura tale compresa tra quella di cementazione ($870-920^{\circ}\text{C}$) e quella critica del cuore ($830-880^{\circ}\text{C}$).

Con la tempra diretta si ottiene una durezza superficiale elevata, facendo però attenzione alla presenza dell'austenite residua perché porterebbe ad un calo della stessa; in ogni caso la

tenacità del pezzo non sarà elevata. La tempra diretta viene eseguita quando i pezzi cementati non devono subire lavorazioni meccaniche.

Ciclo B: tempra singola.

- Curva “c” del grafico in **Fig. 3.5**: si austenizza il pezzo da trattare a una temperatura di 20-30°C superiore al punto critico del cuore. Questo trattamento ottimizza la resistenza e tenacità del cuore del pezzo, mentre lo strato superficiale sarà a cristalli grossolani per essere stato temprato a una temperatura troppo alta per il suo tenore di carbonio.
- Curva “d”: questo ciclo si usa nel caso di acciai molto legati.
- Curva “e”: si austenizza il pezzo da trattare a una temperatura di 20-30°C superiore al punto critico della superficie. Lo strato cementato si tenacizza, mentre il cuore si tempera solo parzialmente, ne consegue che i pezzi trattati in questo modo risultano fragili.

Ciclo C: doppia tempra.

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

Ciclo D: tempra scalare.

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

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

3.2 NITRURAZIONE

Se con la carbocementazione si provoca l'indurimento superficiale dell'acciaio con carbonio prima di procedere alla tempra, con la nitrurazione l'indurimento è prodotto dall'introduzione, attraverso la superficie, di azoto atomico a 520-590 °C nella ferrite, con formazione di nitruri particolarmente duri, che per di più ne distorcono il reticolo; a questa bassa T non avviene alcuna trasformazione di fase durante il raffreddamento, per cui l'acciaio non viene sottoposto a trattamento termico dopo il processo: esso è quindi un trattamento finale che non ossida né deforma i pezzi, se si eccettua un lievissimo aumento dimensionale di 20-30 µm.

Con questo processo termochimico, realizzato per la prima volta a fine anni '20, i componenti in acciaio acquistano:

- Una elevata durezza superficiale e resistenza all'usura;
- Elevata stabilità al rinvenimento con conseguente maggiore durezza a caldo
- Elevata resistenza a fatica e bassa sensibilità a intagli
- Migliore resistenza a corrosione se gli acciai non sono ossidabili
- Elevata stabilità dimensionale.

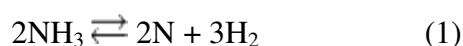
Anche se in linea di principio tutti gli acciai potrebbero essere nitrurati, l'elevato costo di questo trattamento consiglia di sfruttarlo al meglio, per cui si preferisce nitrurare solo acciai contenenti elementi che presentano elevata affinità con l'azoto come: cromo, molibdeno e alluminio, i cui nitruri presentano durezze maggiori del nitruro di ferro. [21]

I metodi di nitrurazione sono tre:

- bagno di sale
- ambiente gassoso
- tramite l'utilizzo di polveri

3.2.1 Nitrurazione in fase gassosa

Come mezzo nitrurante si impiega l'ammoniaca, la cui dissociazione termica, catalizzata dall'acciaio, produce azoto monoatomico secondo la reazione:



Sebbene una parte dell'azoto si trasformi in azoto molecolare, la restante parte diffonde nell'acciaio. L'entità di svolgimento di questa reazione, cioè il grado di dissociazione dell'ammoniaca che, in definitiva, condiziona il potenziale di nitrurazione dell'atmosfera, è tanto maggiore quanto più elevata è la temperatura; pertanto le variabili che governano il processo, e quindi la durezza e la profondità dello strato, sono in questo caso la composizione dell'acciaio, la temperatura di trattamento ed il tempo di permanenza.

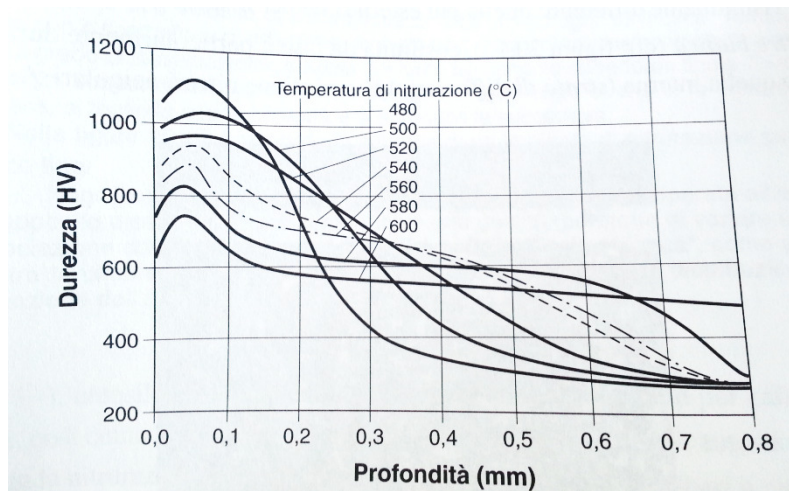


Figura 3.6. Influenza della temperatura di nitrurazione (per 60h) sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato dell'acciaio SAE 2940. ^[21]

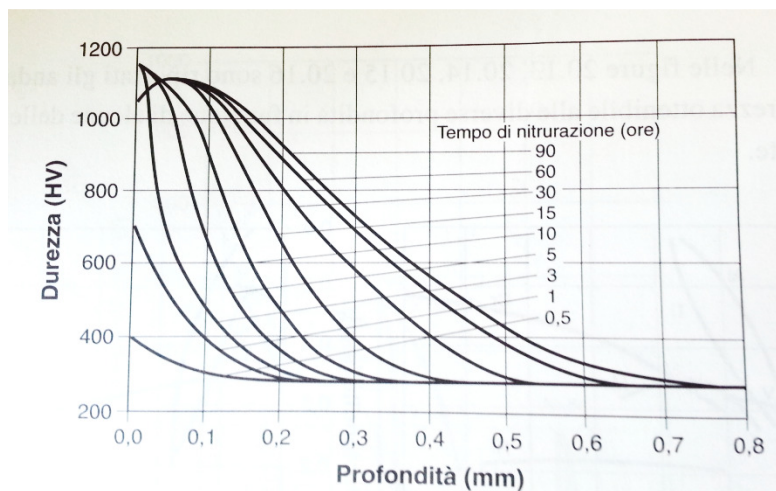


Figura 3.7. Influenza del tempo di nitrurazione (a 510°) sulla durezza e sulla profondità dello strato nitrurato dell'acciaio SAE 2940. ^[21]

La superficie, a contatto con l'atmosfera ricca di N, forma uno strato di Fe_2N (fase ξ) che, a contatto con gli strati sottostanti, cede azoto trasformandosi in Fe_4N ; d'altra parte il continuo apporto di azoto nascente dall'esterno ripristina la fase ξ e il processo continua. Pertanto lo strato nitrurato risulta costituito da due zone visibilmente differenti: quella più esterna, che

per il suo colore viene chiamata *coltre bianca*, costituita da fase ξ particolarmente dura e fragile, e quella interna (strato di diffusione) che contiene nitruri aciculari.

L'entità di queste zone dipende dal grado di dissociazione della reazione (1): se si opera con una dissociazione limitata (20-40%), si ricicla una maggiore quantità di ammoniaca, che conduce alla formazione della "coltre bianca". Ciò si ottiene a 520-560°C rinnovando continuamente l'ammoniaca attorno i pezzi allo scopo di lavare l'atmosfera e di apportare nuovo azoto monoatomico. La "coltre bianca" in tal caso verrà successivamente asportata con una operazione di rettifica. Se si desidera evitare la presenza di questo strato oltremodo fragile, essendo i pezzi già finiti di lavorazione, occorre operare in due fasi; dapprima come sopra, poi verso la fine del trattamento, si porta la dissociazione al 70-80%, il che comporta un minore riciclo di NH_3 e una scarsa alimentazione della "coltre bianca", che finisce per scomparire cedendo il suo azoto alla zona sottostante.

La durezza superficiale ottenibile con questo trattamento può raggiungere i 1200 HV, a seconda della composizione dell'acciaio trattato.

Questo trattamento viene utilizzato per calibri e riscontri, così come per l'ingranaggeria di precisione. Anche l'industria automobilistica impiega la nitrurazione per segmenti, fasce elastiche, camicie, alberi a camme e a domito per auto, in quest'ultimo caso con sensibile miglioramento del limite di fatica. [21]

3.2.2 Nitrurazione in bagno di sali fusi

Impiegando i bagni di sali fusi già esaminati per la carbocementazione, a temperatura di circa 550-570°C per 2-4 ore e con insufflazione di aria, si inibisce quasi totalmente la diffusione del carbonio, per cui il contatto del bagno con pezzi di acciaio ne promuove la nitrurazione per una profondità che varia da acciaio ad acciaio: ad esempio, l'acciaio dolce può raggiungere 5/10 mm in 2 ore a 560°C, con scarsa durezza e concentrazione, mentre acciai fortemente legati a fronte di una più lenta velocità di diffusione presentano una maggiore durezza e concentrazione di azoto. Ciò spiega il largo impiego della nitrurazione in bagno di sali nel campo degli utensili di acciaio rapido a profilo costante (creatori, pettini, maschi, punte) degli acciai inossidabili o per valvole austenitici, di alcuni acciai per stampi.

Non è opportuno protrarre il trattamento oltre le 4h a causa della formazione di micropori fragilizzanti nello strato. In uscita dal bagno di sali i pezzi possono essere raffreddati in acqua tiepida che, bloccando la precipitazione dei cristalli, aumenta sensibilmente il limite di fatica del pezzo a scapito della tenacità. A vantaggio di questo processo rispetto a quello in fase gassosa c'è la rapidità di trattamento e l'assenza di fragilità dello strato nitrurato. Al contrario, a svantaggio, si osserva l'imbrattamento dei pezzi (per altro rimovibile mediante semplice lavaggio in acqua calda), la tossicità dei sali a base di cianuri, la minore profondità dello strato nitrurato conseguente alla breve durata del trattamento. Nel caso di un raffreddamento rapido in uscita dal bagno di sali si può avere anche una leggera distorsione dei pezzi, a causa di tensioni termiche, e una inferiore tenacità

dello strato nitrurato [21].

Capitolo 4: MATERIALI E METODI

4.1 MATERIALI

Oggetto dello studio è stato il comportamento tribologico di materiali alternativi per un contatto da strisciamento in motori idraulici, valutato mediante prove di strisciamento con geometria di contatto pattino su cilindro. In particolare, è stato studiato il comportamento tribologico di cinque tipi di rivestimento DLC, depositati su acciaio 20MnV6 sottoposto a trattamento di cementazione gassosa con spessore efficace nominale massimo di 0.8 mm (CmtE 08) secondo la norma UNI5381.

Le diverse tipologie di rivestimento DLC sono state sviluppate da STS srl (Casalecchio di Reno, BO) per produrre rivestimenti antiusura/antiattrito su acciai.

Tabella. 4.1. Diverse tipologie di rivestimento DLC.

<i>Rivestimento</i>	K127	BREDA	WD	WSD	WSDM
<i>Interstrato</i>	CrN	CrN	WC/C	WC/C	WC/C
<i>Strato Esterno</i>	DLC	DLC	DLC	DLC	DLC
<i>Presenza Si (strato esterno)</i>	Si	Si	No	Si	Si
<i>T deposizione (°C)</i>	150-180	150-180	150-180	150-180	150-180
<i>Durata ciclo deposizione (solo strato DLC) (min)</i>	45	30	30	40	75

I rivestimenti descritti in **Tab 4.1.** si differenziano principalmente per:

- natura dell'interstrato (CrN oppure multistrato lamellare WC/C; entrambi i materiali sono ampiamente impiegati per incrementare l'adesione moderando gli stress interfacciali nei rivestimenti DLC applicati a substrati metallici [15]);
- presenza o assenza di Si nello strato esterno ricco di carbonio e interstrato (anche Si è un promotore di adesione fra strati e un moderatore di tensioni interfacciali, grazie alla sua capacità di formare carburi. [22])
- durata del ciclo di deposizione (in genere correlabile allo spessore degli strati, a parità di temperatura di deposizione).

I rivestimenti descritti in **Tab 4.1.** sono stati applicati su pattini (5x5x70 mm) di acciaio 20MnV6, (composizione nominale in **Tab 4.2.**), cementato e rettificato dopo il trattamento termochimico con finitura nominale $R_a = 0,2 \mu\text{m}$. La prima serie di prove di strisciamento non lubrificato è stata eseguita contro acciaio da bonifica 36CrNiMo4 sottoposto a nitrurazione gassosa (composizione nominale in **Tab 4.3.**).

Il rivestimento DLC che ha mostrato miglior comportamento tribologico nella prima serie di prove, è stato depositato su un ulteriore cilindro in acciaio da bonifica 36CrNiMo4 nitrato, per eseguire la seconda serie di prove tribologiche.

Tabella 4.2. Composizione chimica nominale dell'acciaio 20MnV6 (substrato per rivestimenti DLC)^[23].

Pattino	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%	Ni%	Al%	V%
		max		max		max	max	max		
20MnV6	0.16- 0.22	0.10- 0.45	1.30- 1.70	0.025	0.020- 0.040	0.50	0.15	0.30	0.020- 0.050	0.10- 0.20

Tabella 4.3. Composizione chimica nominale dell'acciaio 36CrNiMo4 (cilindro antagonista nelle prove tribologiche)^[24].

Albero eccentrico	C		Si	Cr		Ni		Mo		Mn		P	S
	min	max	max	min	max	min	max	min	max	min	max	max	max
36CrNiMo4	0.32	0.40	0.40	0.90	1.20	0.90	1.20	0.15	0.30	0.50	0.80	0.035	0.035

Tabella 4.4. Caratteristiche superficiali dell'acciaio 36CrNiMo4 (cilindro antagonista nelle prove tribologiche).

Cilindro	Rugosità	Durezza
36CrNiMo4	Ra=0.38±0.03 µm Rq=0.49±0.04 µm	636 ±3.5 HV ₁

4.2 CARATTERIZZAZIONE PRE-PROVA

4.2.1 Caratterizzazione metallografica in sezione trasversale

L'analisi metallografica, per l'identificazione della microstruttura sia a cuore che degli strati di diffusione negli acciai cementati o nitrurati e per la caratterizzazione dei rivestimenti a base di carbonio, ha richiesto una preventiva preparazione dei campioni analizzati; il procedimento svolto è il seguente:

- Taglio dei campioni ed eventuale schermatura nelle zone rivestite per evitare il distacco del rivestimento

- Inglobatura in resine termoindurenti (si mantiene il provino per 10 minuti a 180 °C e si lascia raffreddare per altri 10 minuti)

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

- Piastra abrasiva 320 μm con acqua per 5 minuti con un carico di 18 N
- Piastra abrasiva 90 μm con liquido abrasivo per 5 minuti con un carico di 18 N
- Panno con spray diamantato da 3 μm per 5 minuti con un carico di 18 N
- Panno con spray diamantato da 1 μm per 5 minuti con un carico di 18 N

Per l'attacco chimico (eseguito sui soli acciai trattati termochimicamente) si è utilizzato il reattivo Nital2 (acido nitrico al 2% in etanolo) per evidenziare la microstruttura dei campioni. Non è stato impiegato alcun attacco chimico sui campioni rivestiti DLC.

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

La caratterizzazione morfologica e compositiva dei rivestimenti DLC è stata effettuata mediante microscopia elettronica in scansione (SEM) con microanalisi EDS (modello EVO 50 della Carl Zeiss).

Ulteriori approfondimenti sono stati svolti mediante microscopia elettronica in scansione a emissione di campo (FEG/SEM+EDS Hitachi S4000).

4.2.2 Verifica profondità cementazione e nitrurazione

La profondità di cementazione e nitrurazione sono determinate in base alle variazioni della durezza in sezione trasversale. Essa è determinata, graficamente, sulla curva che rappresenta le variazioni di questa durezza in funzione della distanza dalla superficie del pezzo.

Viene eseguita una "cucitura", ovvero una serie di impronte di durezza ricavate lungo una o più linee normali alla superficie, situate entro un intervallo di 1,5 mm di larghezza. La prima impronta deve essere ricavata ad una distanza dalla superficie all'incirca uguale a due volte la sua diagonale. Le impronte devono essere ottenute con un carico di 9,8 N (1 kgf) e misurate per mezzo di un dispositivo ottico che consenta un ingrandimento di circa 400 x.

Per quanto riguarda la cementazione, il valore limite per identificare lo spessore efficace è di 550 HV; mentre per la zona nitrurata il valore soglia di durezza è quello che corrisponde ad un valore di soli 100 HV maggiore della durezza media del substrato [25, 26].

4.2.3 Rugosità

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

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

Dove a, b, c, d, \dots rappresentano le distanze (in valore assoluto) di un numero n di punti del profilo rugosimetrico, ottenuto sezionando idealmente una superficie con un piano a essa ortogonale (Fig. 4.1).

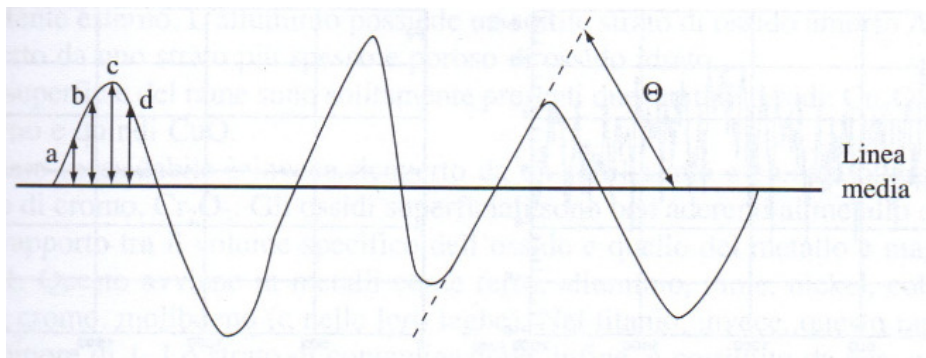


Figura 4.1. Profilo rugosimetrico e schematizzazione per la valutazione dei parametri R_a , R_q . Descrivono la rugosità superficiale [1].

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

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

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

Le misure di rugosità sono state effettuate sui componenti per le prove tribologiche di laboratorio con un profilometro a stilo Hommel-Werke T2000, con raggio di curvatura dello

stilo di 5 μm . In particolare sono stati svolti controlli pre-prova su pattini e cilindri e misure profilometriche per identificare profondità e larghezza delle piste di usura a fine prova su entrambi i corpi a contatto.

4.2.4 Microscopia a forza atomica e analisi Raman

Dato il ruolo chiave che la finitura superficiale dei campioni svolge nelle prove tribologiche si è controllato che essa risultasse omogenea anche su scala nanometrica, utilizzando un microscopio a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscopy* vedi appendice A.3), registrando immagini $10 \times 10 \mu\text{m}$, $5 \times 5 \mu\text{m}$ e $2 \times 2 \mu\text{m}$ con punta a contatto, frequenza di 0,5 Hz, forza applicata di $30 \pm 1 \text{ nN}$ e risoluzione massima di 512 punti per 512 profili.

Inoltre, sulle superfici rivestite sono state svolte analisi micro-Raman : per farle si è focalizzato il laser (lunghezza d'onda: 514,5 nm e potenza: 50 mW) con un obiettivo da 50 ingrandimenti, si è impostata la potenza all'1% e si sono effettuate 10 accumulazioni per prova. In totale si sono eseguite 10 prove su ogni campione registrando lo spettro compreso tra 500 e 2000 cm^{-1} per rilevare i picchi D e G, tipici del carbonio amorfo [27], rispettivamente a circa 1350 e 1550 cm^{-1} .

4.2.5 Nanoindentazione

La nanoindentazione viene eseguita utilizzando bassi carichi di indentazione (in genere $<50 \text{ mN}$) e varie dimensioni di punta, in modo che l'area di indentazione sia di dimensioni nanometriche. Per quantificare le dimensioni dell'impronta di indentazione, possono essere impiegate tecniche di microscopia a forza atomica o microscopia elettronica a scansione, ma nella maggior parte dei casi si impiega un indentatore con una geometria conosciuta ad alta precisione (di solito una punta di Berkovich che ha una geometria di una piramide a tre lati) e durante il processo di indentazione viene effettuata una registrazione della profondità di penetrazione e dunque l'area di indentazione viene determinata in base alla geometria nota della punta, potendo così misurare i vari parametri di indentazione come il carico e la profondità di penetrazione. Una registrazione di questi valori può essere riportata su un grafico per creare una curva di carico-spostamento (come quella mostrata nella **Fig. 4.2.**).

Queste curve possono essere usate per ricavare il modulo elastico (E) e la durezza intrinseca (H) di strati sottili.

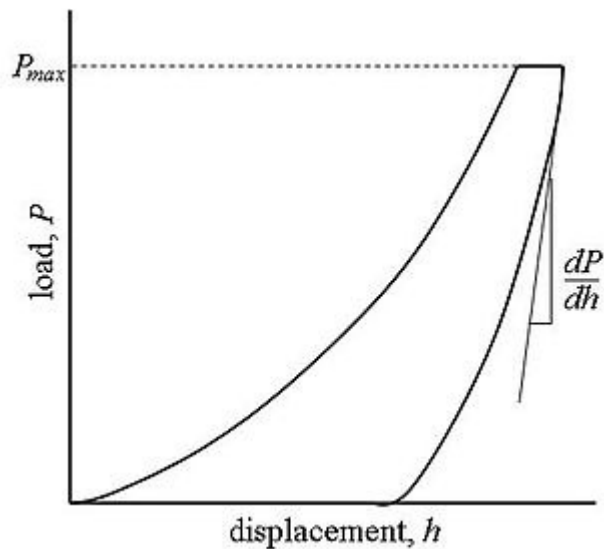


Figura 4.2. Schema di curva di carico-spostamento per un test fornito di nanoindentazione.

Tramite la nanoindentazione sono stati quindi misurati i parametri H ed E dei diversi rivestimenti in carbonio amorfo idrogenato.

4.2.6 Scratch test, Mercedes test

Per verificare l'adesione del rivestimento sul substrato, sono state effettuate prove di *scratch test* [28] e prove di indentazione Rockwell (il cosiddetto *Mercedes test* [29]). Lo *scratch test* è stato eseguito seguendo la normativa che descrive la misura dell'adesione pratica. Esso consiste nel generare solchi sulla superficie del sistema rivestimento-substrato tramite una punta di forma definita (normalmente un diamante *Rockwell C*) attraverso una pressione costante o progressiva. Il cedimento del rivestimento viene rilevato mediante osservazione microscopica diretta, o a volte utilizzando l'emissione acustica e la misurazione della forza d'attrito.

Le cause principali del distacco del rivestimento-substrato nello *scratch test* sono una combinazione di sollecitazioni elasto-plastiche, sollecitazioni dovute agli attriti ed infine quelle interne e specifiche di ogni tipo di rivestimento.

La forza applicata per la quale si verifica un determinato cedimento viene chiamata carico critico (*critical load* (L_c)).

Si identificano pertanto tre carichi critici (**Fig. 4.3.**):

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

Per ognuno di questi carichi critici sono riportate dalla normativa ISO 20502 (2005) molteplici varianti di distacco, che indicano diversi tipi di comportamento del rivestimento [30].

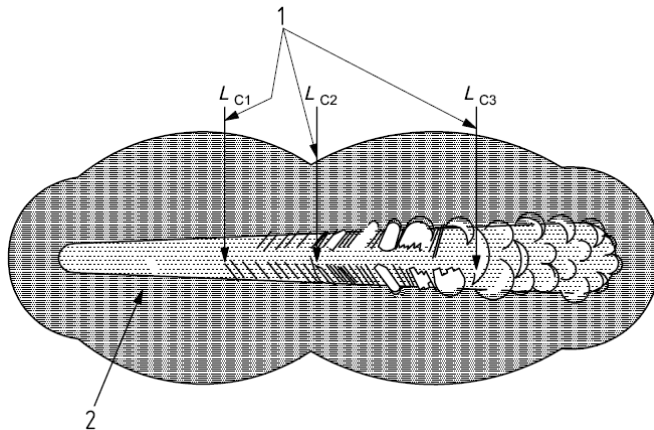


Figura 4.3. carichi critici di distacco, osservabili su di un graffio, prodotto durante *scratch test*.^[30]

Le prove sono state effettuate rispettando le condizioni di lavoro riportate sulla normativa ISO 20502 [28]:

- range di carico: da 0 a 100 N, con velocità applicazione di carico pari a 100 N/min;
- lunghezza traccia: 10mm, con velocità strisciamento 10 mm/min;
- punta: *Rockwell C* da norma ISO6508-2; raggio di curvatura 200 μm

Il *Mercedes test* viene utilizzato come test qualitativo distruttivo per la valutazione dell'adesione dei rivestimenti sui materiali rivestiti. Come nello *scratch*, anch'esso sfrutta un indentatore *Rockwell C* definito dalla norma VDI 3198 [29].

Il principio di questo metodo è presentato nella parte superiore destra della **Fig. 4.4**: un penetratore conico in diamante penetra nella superficie di un composto rivestito, causando così una grande deformazione plastica del substrato ed una frattura del rivestimento.

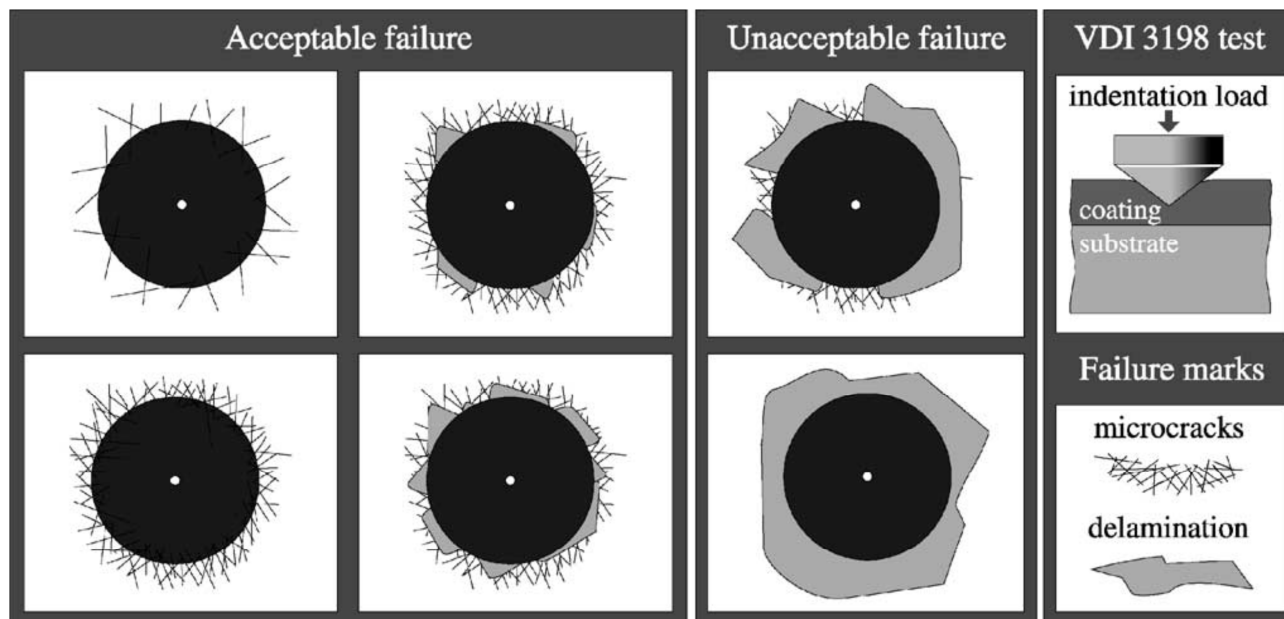


Figura 4.4. Funzionamento del test di indentazione VDI 3198 e classi di adesione rilevabili (decescenti da sinistra a destra) [29].

La tipologia di cedimento ed il volume del rivestimento interessato, mostrano a prima vista la qualità dell'adesione ed in secondo luogo la sua fragilità. Una volta applicato l'indentatore, i campioni rivestiti possono essere adeguatamente valutati mediante una convenzionale osservazione in microscopia ottica ad ingrandimento specificato (in genere 5x1).

La geometria di contatto, in combinazione con le elevate pressioni di contatto, induce sforzi di taglio estremi all'interfaccia. I rivestimenti ben aderenti riescono a resistere a queste forze di taglio prevenendo la delaminazione estesa nella zona adiacente alla circonferenza dell'impronta. Le diverse morfologie rappresentate nella parte sinistra di **Fig. 4.4** illustrano la suddivisione delle possibili morfologie di cedimento in 6 classi di adesione decrescente [29].

4.2.7 Prove tribologiche pattino su cilindro

Il coefficiente di attrito, il tasso di usura per strisciamento o la resistenza all'usura abrasiva non sono proprietà specifiche di un materiale, ma dipendono dal sistema tribologico, cioè dal tipo di accoppiamento, dalle caratteristiche superficiali dei materiali a contatto, dall'ambiente esterno e da diversi altri fattori. Per determinare quindi il comportamento tribologico di un determinato accoppiamento, in una configurazione prestabilita, è necessario effettuare prove sul campo. Tali prove però, oltre ad essere molto onerose, porterebbero a risultati talmente specifici da poter essere utilizzati solo in quel determinato caso. Per diminuire i costi, ed

ottenere risultati confrontabili in tutto il mondo la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) ha codificato delle prove standardizzate che sono oggi largamente riconosciute dalla comunità scientifica [1].

Tra le varie tipologie esistenti, in questo lavoro di tesi si è scelta la prova denominata *block on ring* (blocco contro anello) per lo studio dei campioni. Tale prova, descritta dalla normativa ASTM G77-05 (2010) [18], consiste nell'applicare al campione un carico noto e nel porlo a contatto con un cilindro o anello posto in rotazione ad una velocità prefissata. Il campione avrà forma di parallelepipedo ed appoggerà sul cilindro mediante una faccia piana **Fig. 4.5**. La prova verrà condotta per un tempo tale da far percorrere al campione un percorso di strisciamento, misurato in metri, sufficiente a produrre una pista di usura rilevabile. Si calcolerà poi il volume di usura come riportato dalla norma stessa (**Fig. 4.6**). [18]

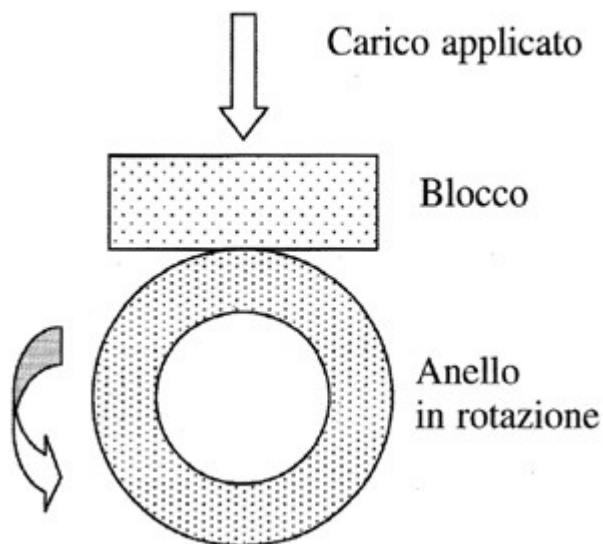
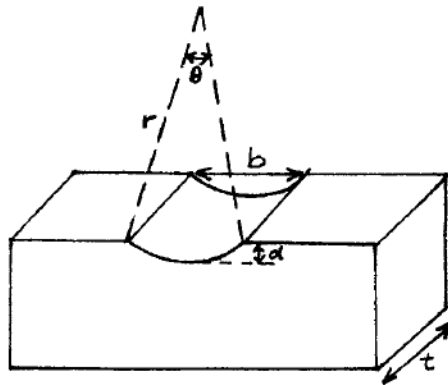


Figura 4.5. schematizzazione della prova blocco contro anello. ^[1]

ASTM G 77 - 05^{ε1}



t = block width, mm
 r = radius of ring, mm
 D = $2r$ = diameter of ring, mm
 b = average scar width, mm
 θ = sector angle in radians
 d = scar depth, mm

Scar Width = $b = D \sin \frac{\theta}{2}$
 Scar volume = $\frac{D^2 t}{8} (\theta - \sin \theta)$

where $\theta = 2 \sin^{-1} \frac{b}{D}$

\therefore Scar Volume = $\frac{D^2 t}{8} \left[2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right]$

Figura 4.6. Calcolo del volume di usura per la prova blocco contro anello. ^[18]

I pattini ed i cilindri sono stati sottoposti a prove tribologiche di strisciamento in configurazione pattino su cilindro, in assenza nominale di lubrificazione, a temperatura ambiente e in aria. La prova corrisponde alla geometria di contatto block on ring è descritta dalla normativa ASTM G77-05 [18].

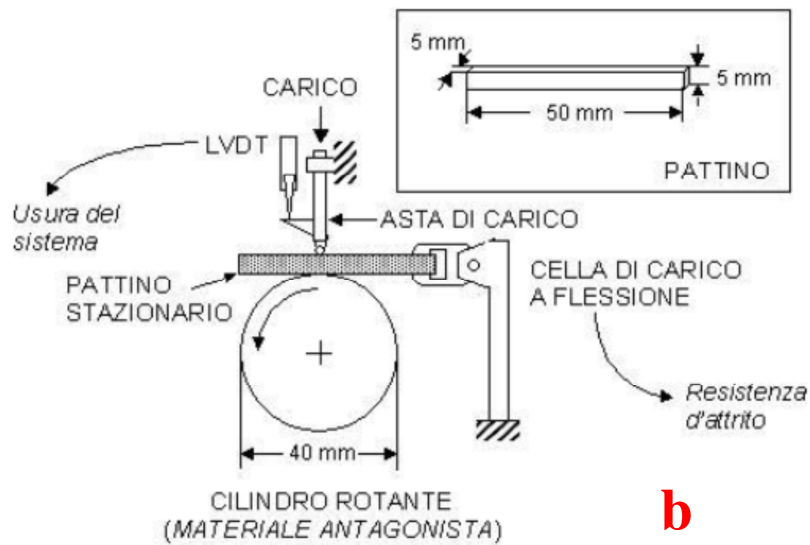
Si applica al pattino, cioè un campione a forma di parallelepipedo che si appoggia sul cilindro in rotazione mediante una faccia piana, un carico noto. Questo tipo di tribometro consente la registrazione in continuo durante le prove del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema (pattino + cilindro)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

Le prove sono quindi svolte in condizioni scelte in riferimento all'applicazione in corso di esame :

- Carico normale: 5, 10, 20, 40, 80 N
- Velocità di strisciamento: 1,4 m/s
- Percorso di strisciamento: 5 km



a



b

Figura 4.7. Immagine (a) e schema (b) del tribometro pattino su cilindro utilizzato.

Nella prima serie di prove tribologiche, sono stati posti a contatto i pattini in acciaio 20MnV6 cementato, rivestiti con differenti strati di DLC, con un cilindro rotante in acciaio *36CrNiMo4*, bonificato e nitrurato.

Tabella 4.5. Materiali accoppiati nella prima serie di prove tribologiche per lo studio dei rivestimenti DLC.

Rivestimento depositato sul pattino in acciaio 20MnV6 cementato	Cilindro in acciaio da bonifica sottoposto a nitrurazione gassosa	Rivestimento Cilindro
K127	<i>36CrNiMo4</i>	No
BREDA	<i>36CrNiMo4</i>	No
WD	<i>36CrNiMo4</i>	No
WSD	<i>36CrNiMo4</i>	No
WSDM	<i>36CrNiMo4</i>	No

Nella seconda serie di prove tribologiche, sono stati posti a contatto gli stessi pattini in acciaio 20MnV6 cementato, rivestiti con le diverse tipologie di DLC, contro un altro cilindro rotante in acciaio *36CrNiMo4*, bonificato, nitrurato e rivestito anch'esso con il rivestimento DLC che nella prima serie di prove ha mostrato il miglior comportamento all'usura (K127).

Tabella 4.6. Materiali accoppiati nella seconda serie di prove tribologiche per lo studio dei rivestimenti DLC.

Rivestimento depositato sul pattino in acciaio 20MnV6 cementato	Cilindro in acciaio da bonifica sottoposto a nitrurazione gassosa	Rivestimento Cilindro
K127	<i>36CrNiMo4</i>	K127
BREDA	<i>36CrNiMo4</i>	K127
WD	<i>36CrNiMo4</i>	K127
WSD	<i>36CrNiMo4</i>	K127
WSDM	<i>36CrNiMo4</i>	K127

4.3 CARATTERIZZAZIONE POST-PROVA

4.3.1 Profilometria a stilo

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

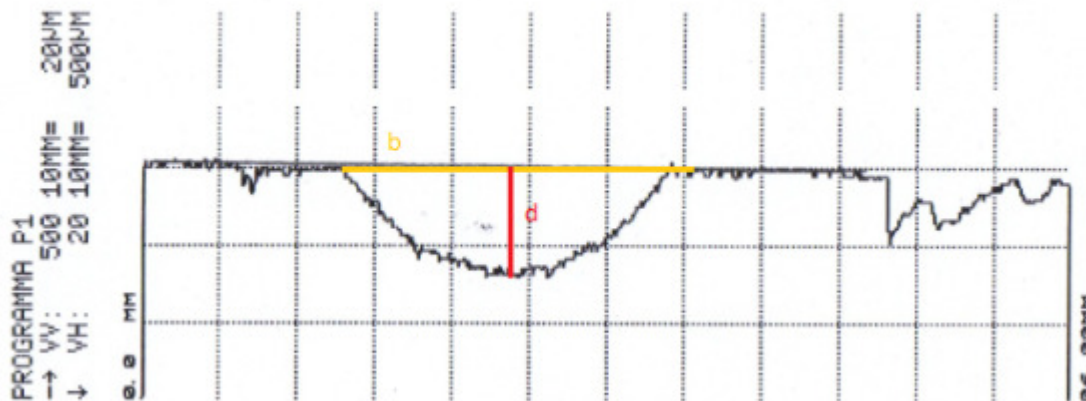


Figura 4.8. Esempio del grafico profilometrico ottenuto, con i parametri b (larghezza) e d (profondità massima).

4.3.2 Microscopio Multifocale e Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)

Per caratterizzare le piste di usura dal punto di vista morfologico, è stato inizialmente impiegato un microscopio multifocale, che utilizza una procedura di scansione attraverso la movimentazione motorizzata dell'asse di messa a fuoco. In questo modo è possibile memorizzare una serie di piani focali ed ottenere una loro nitida sovrapposizione allo scopo di studiare la morfologia e la topografia delle superfici si è utilizzato un Microscopio Multifocale Hirox KH 7700 per fare una valutazione qualitativa delle varie morfologie superficiali ottenute sui pattini e cilindri dopo le prove al tribometro.

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

Capitolo 5: RISULTATI

5.1 CARATTERIZZAZIONE PRE-PROVA

5.1.1 Verifica profondità cementazione pattini e nitrurazione cilindro

Come è possibile notare dai grafici in **Fig. 5.1 e 5.2**, lo spessore dello strato nitrurato è di 0,31 mm, dato che la durezza a cuore è di 350 HV₁ e la normativa UNI 5478 [26] prescrive che lo spessore efficace si misuri nel punto in cui la durezza scende a valori pari alla durezza a cuore aumentata di 100 HV₁. La presenza dello strato nitrurato si può osservare anche visivamente in **Fig. 5.3**, riconoscendo nella zona più esterna il classico strato superficiale denominato “coltre bianca”, caratteristico per questa tipologia di trattamento.

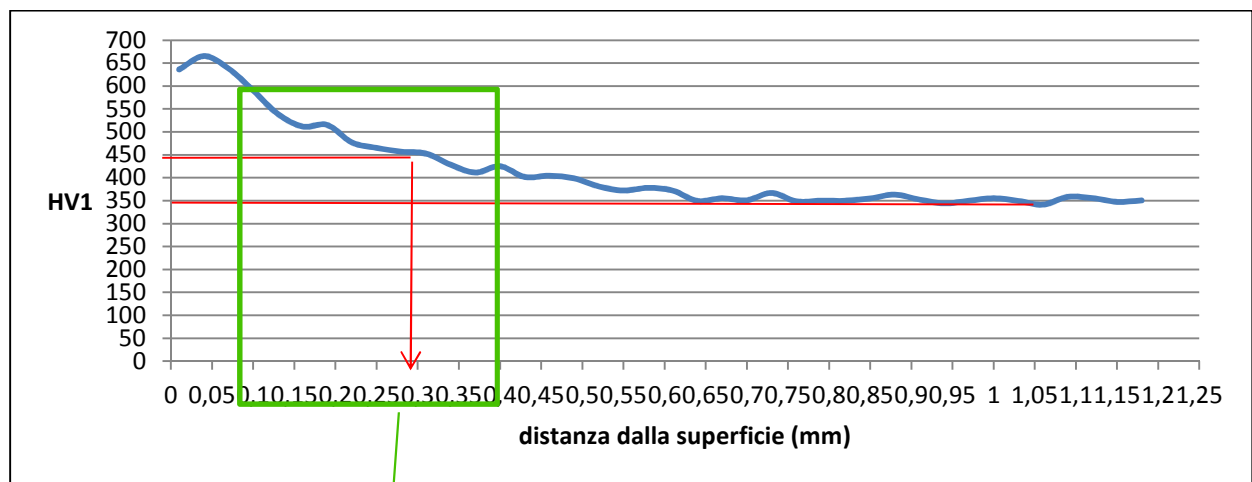


Figura 5.1. Grafico della durezza in funzione della distanza dalla superficie per il cilindro in acciaio 36CrNiMo4 bonificato e sottoposto a nitrurazione gassosa (misura dello spessore efficace).

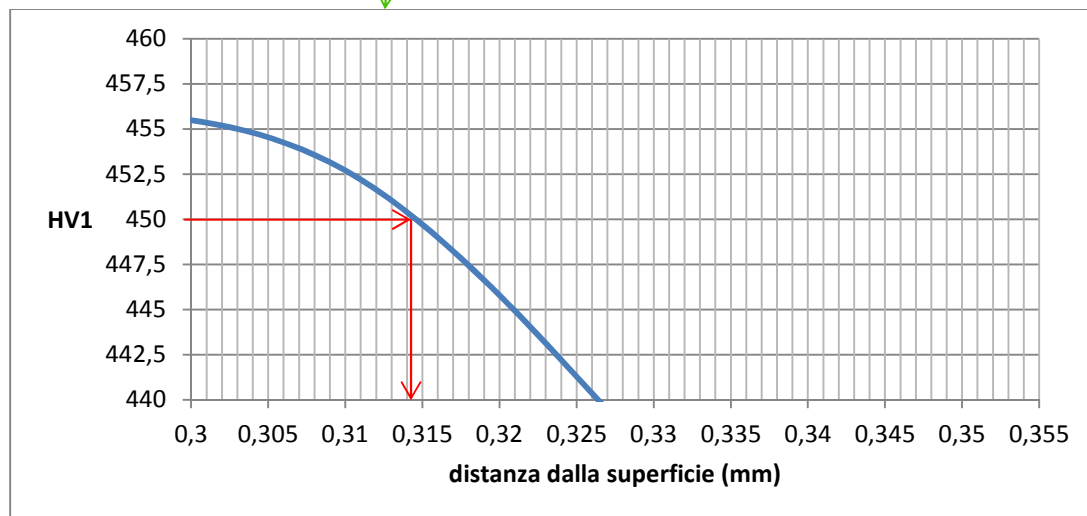


Figura 5.2. Dettaglio del grafico durezza vs. distanza dalla superficie, per la valutazione dello spessore efficace di nitrurazione.

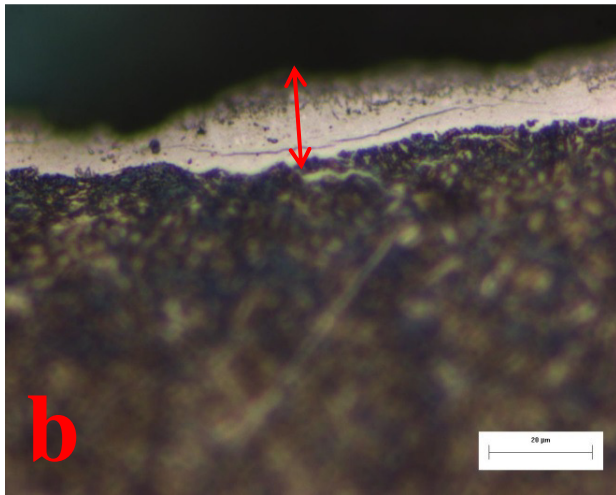
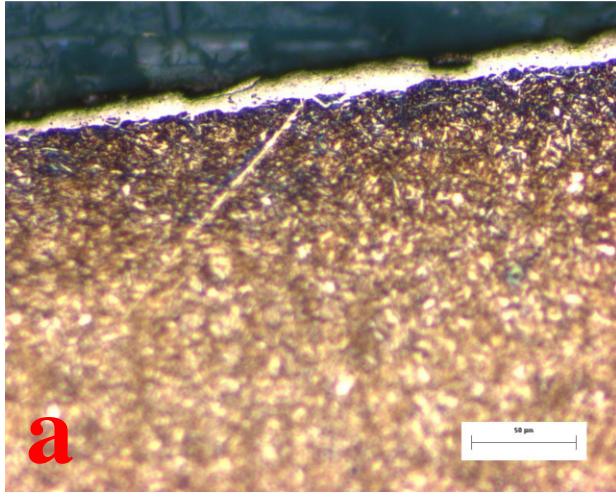


Figura 5.3. Sezione trasversale del cilindro nitrurato in acciaio 36CrNiMo4: vista generale (a) a 20x e dettaglio ad alto ingrandimento (b) 50x nel quale è riconoscibile la “coltre bianca”.

Dalle misure eseguite con programmi specifici, lo spessore medio di “coltre bianca” è risultato pari a 15 μm .

Per quanto riguarda la profondità di cementazione sui pattini in acciaio 20MnV6, misurata secondo normativa UNI 5381 [25], tutti i campioni presentano valori confrontabili fra loro e corrispondenti alle specifiche richieste, visibili in **Tab. 5.1**.

Tabella 5.1. Valori della profondità efficace di cementazione rilevate sui pattini rivestiti DLC.

PROFONDITA' CEMENTAZIONE PATTINI	
<i>PATTINO</i>	Profondità efficace (mm)
K127	0.78
BREDA	0.75
WD	0.77
WSD	0.80
WSDM	0.83

Micrografie ottiche rappresentative della sezione trasversale per i pattini cementati (dopo attacco chimico con Nital 2) sono riportate in **Fig. 5.4;5.5**.

Nelle **Fig. 5.4;5.5** si nota la presenza di martensite, riconoscibile dalla tipica struttura aghiforme, con aree più chiare dovute alla possibile presenza di austenite residua.

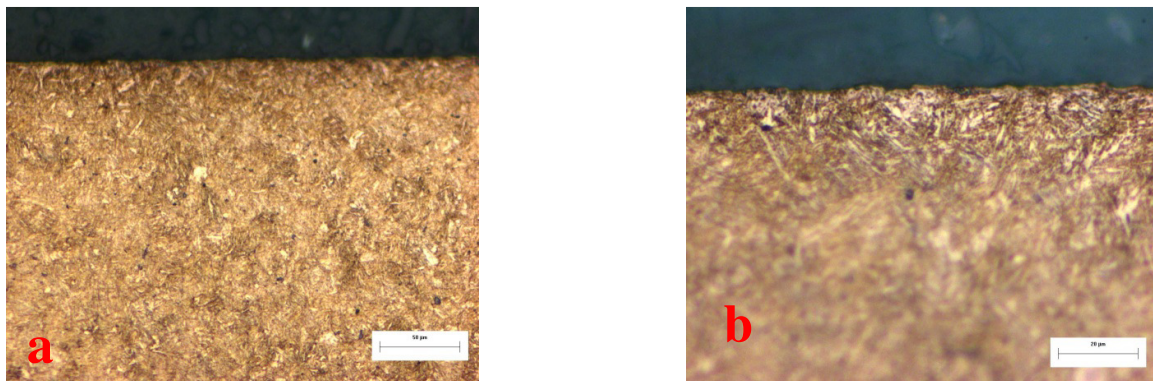


Figura 5.4. Immagini in sezione trasversale (zona superficiale) a 20x e 50x di un pattino in acciaio 20MnV6 cementato.

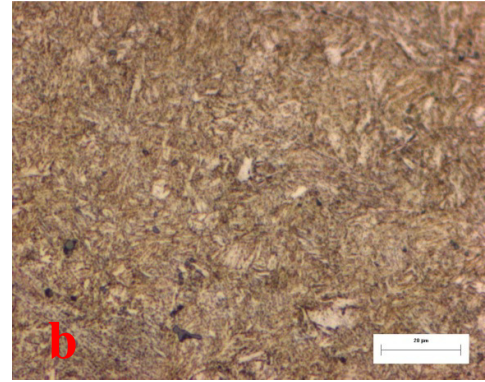
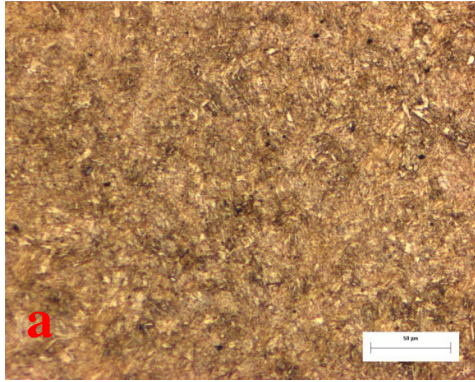


Figura 5.5. Immagini in sezione trasversale (zona a cuore) a 20x e 50x di un pattino in acciaio 20MnV6 cementato.

Per un'ulteriore verifica, è stata effettuata anche una prova di durezza sul substrato, riscontrando un valore di $346,6 \pm 2,5 \text{ HV}_1$. La durezza superficiale e la rugosità del cilindro nitrurato sono riportate in Tab. 4.4.

5.1.2 Rugosità

I pattini e i cilindri utilizzati per le prove tribologiche sono stati sottoposti a controlli preliminari. Per i pattini in acciaio 20MnV6 cementati i dati di rugosità misurati dopo la deposizione dei rivestimenti DLC misurati dopo la deposizione dei rivestimenti DLC sono riportati in **Tab. 5.2.** e **Fig. 5.5.**

Tabella 5.2. Rugosità dei pattini in acciaio 20MnV6.

	R _a Longitudinale (µm)				R _q Longitudinale (µm)			
	Lato A	Lato B	Lato C	Lato D	Lato A	Lato B	Lato C	Lato D
K127	0.42	0.36	0.45	0.49	0.53	0.47	0.56	0.58
	0.38	0.46	0.42	0.49	0.49	0.6	0.51	0.63
	0.43	0.43	0.45	0.61	0.58	0.57	0.53	0.78
Media	0.41	0.42	0.44	0.53	0.53	0.55	0.53	0.66
Dev. St.	0.03	0.05	0.02	0.07	0.05	0.07	0.03	0.10
BREDA	0.3	0.44	0.31	0.47	0.39	0.59	0.4	0.59
	0.26	0.59	0.37	0.41	0.34	0.72	0.46	0.52
	0.28	0.45	0.33	0.43	0.37	0.6	0.43	0.54
Media	0.28	0.49	0.34	0.44	0.37	0.64	0.43	0.55
Dev. St.	0.02	0.08	0.03	0.03	0.03	0.07	0.03	0.04
WD	0.47	0.38	0.35	0.44	0.58	0.47	0.43	0.58
	0.41	0.35	0.27	0.43	0.56	0.44	0.35	0.56
	0.43	0.33	0.33	0.47	0.57	0.43	0.43	0.59
Media	0.44	0.35	0.32	0.45	0.57	0.45	0.40	0.58
Dev. St.	0.03	0.03	0.04	0.02	0.01	0.02	0.05	0.02
WSD	0.41	0.42	0.3	0.49	0.54	0.53	0.38	0.64
	0.48	0.42	0.26	0.52	0.62	0.53	0.34	0.66
	0.48	0.43	0.31	0.5	0.61	0.55	0.4	0.66
Media	0.46	0.42	0.29	0.50	0.59	0.54	0.37	0.65
Dev. St.	0.04	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01
WSDM	0.45	0.43	0.47	0.24	0.58	0.56	0.61	0.31
	0.43	0.29	0.54	0.32	0.56	0.38	0.70	0.42
	0.40	0.40	0.51	0.30	0.54	0.54	0.69	0.40
Media	0.43	0.37	0.51	0.29	0.56	0.49	0.67	0.38
Dev. St.	0.03	0.07	0.04	0.04	0.02	0.10	0.05	0.06

I dati raccolti mostrano che i provini presi in esame hanno finitura fra loro confrontabile ed uniforme su tutte le facce. La rugosità dei pattini è relativamente pronunciata ed è dovuta alla finitura dei substrati (dato che i rivestimenti DLC, sottili e con struttura amorfa, replicano la topografia delle superfici su cui sono applicati [31]). Questo tipo di finitura non è ottimale per la deposizione del rivestimento DLC, dato che tende ad incrementare la componente abrasiva dell'attrito nel sistema [1], ma è rappresentativa delle condizioni nell'applicazione reale presa in esame.

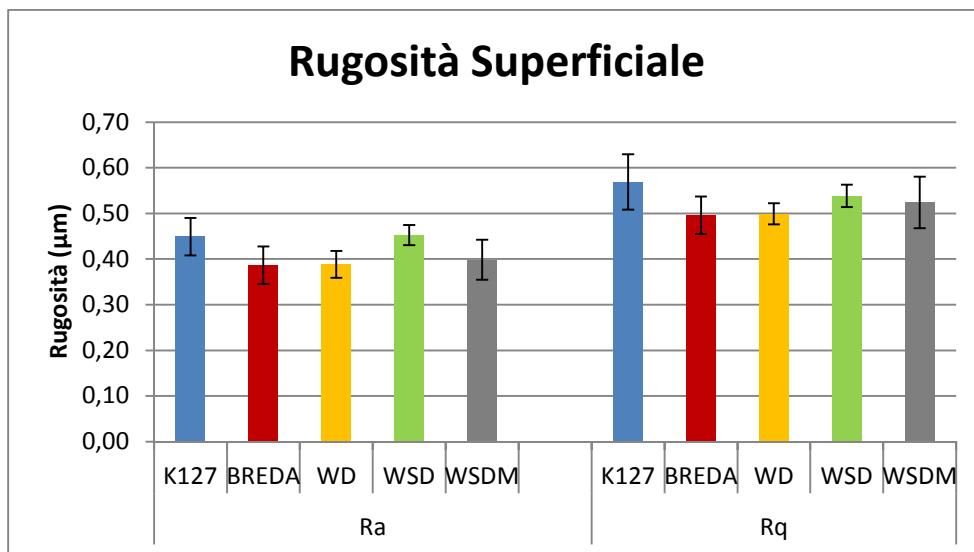


Figura 5.5. Confronto fra le rugosità superficiali dei vari pattini rivestiti.

5.1.3 Sezioni trasversali e misure di spessore dei rivestimenti

Le sezioni trasversali dei pattini sono state analizzate al SEM per verificare la morfologia e la sequenza dei vari strati che costituiscono i rivestimenti DLC depositati. Nelle **Fig. 5.6 - 5.10** è osservabile la distribuzione dei vari elementi all'interno dei rivestimenti.

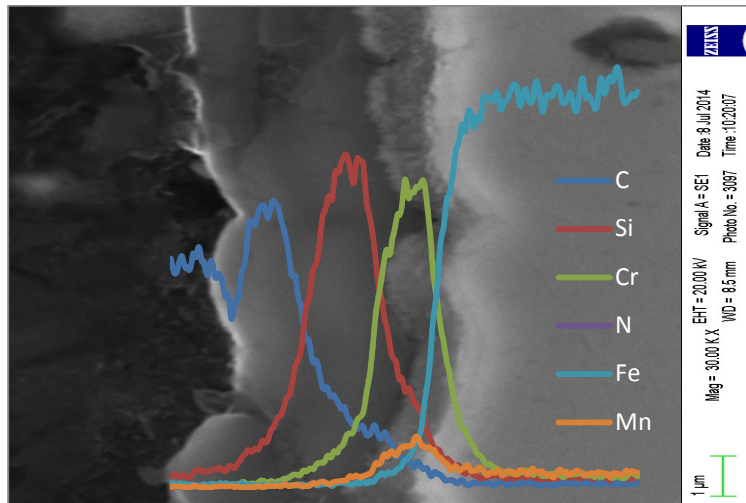


Figura 5.6. Immagine SEM del rivestimento K127, con grafico micro-analisi sonda EDS; 30000x

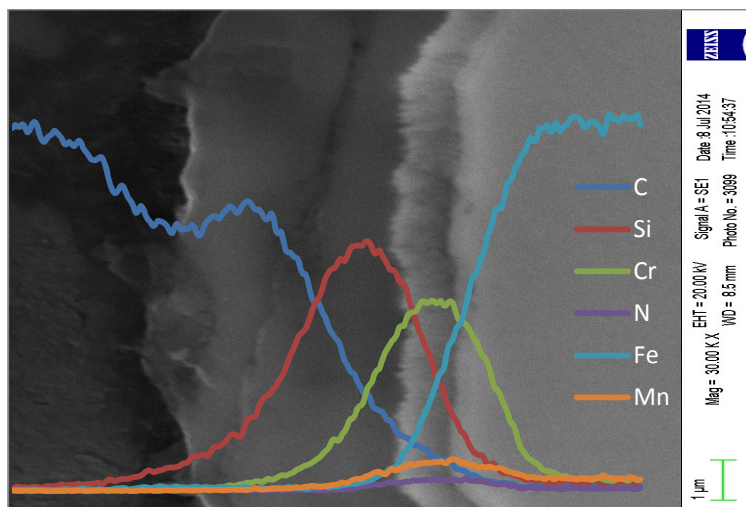


Figura 5.7. Immagine SEM del rivestimento BREDA, con grafico micro-analisi sonda EDS ; 30000x

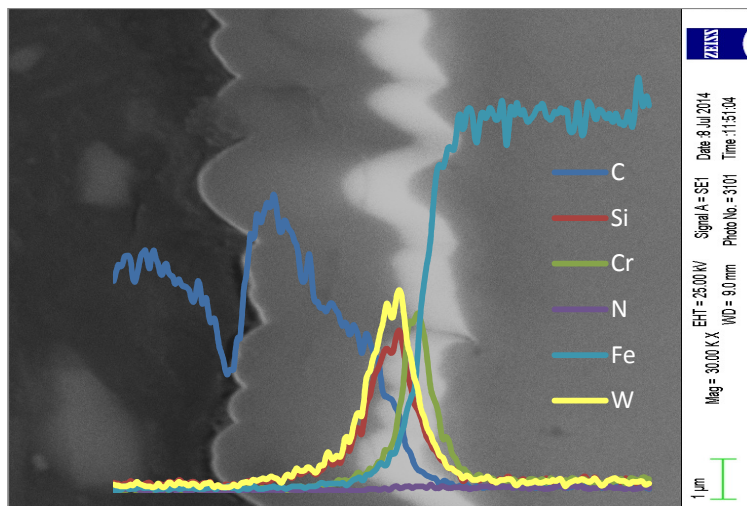


Figura 5.8. Immagine SEM del rivestimento WD, con grafico micro-analisi sonda EDS; 30000x

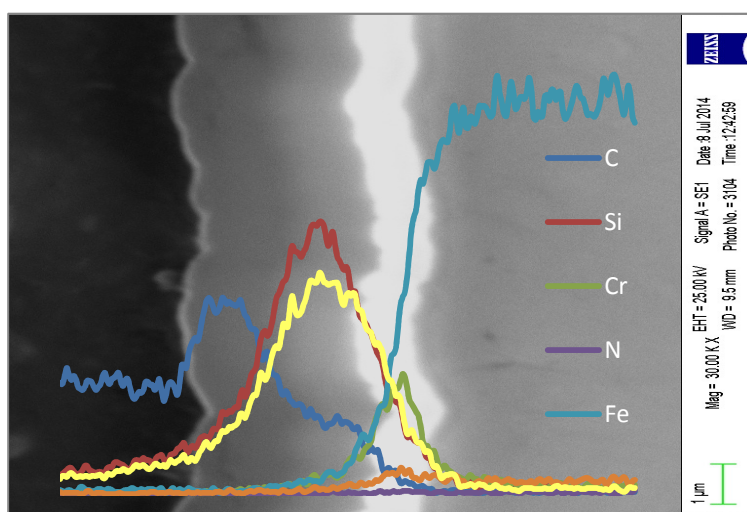


Figura 5.9. Immagine SEM del rivestimento WSD, con grafico micro-analisi sonda EDS; 30000x

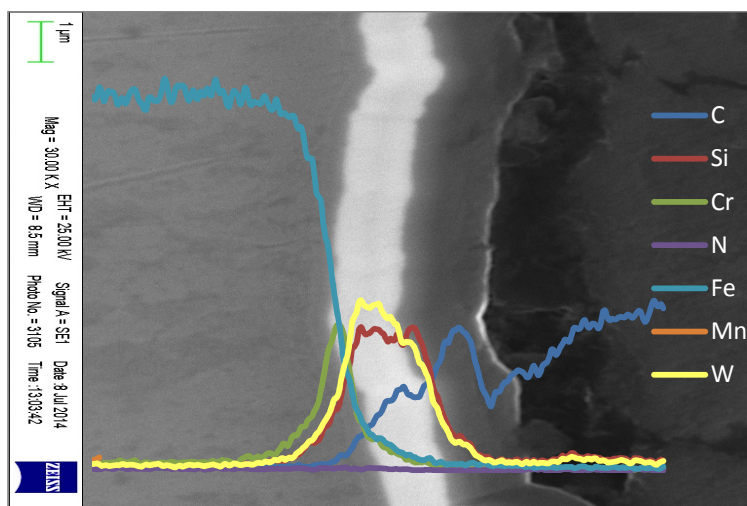


Figura 5.10. Immagine SEM del rivestimento WSDM, con grafico micro-analisi sonda EDS; 30000x

Le analisi EDS effettuate mostrano la presenza di Cr negli interstrati, abbinata a W nel caso dei rivestimenti WD, WSD e WSDM. La risoluzione spaziale della sonda EDS comunque non

permette di discriminare in modo adeguato i singoli contributi. Si osserva anche la presenza di Si nella porzione dello strato superiore in DLC più prossima all'interstrato di adesione, come atteso in base alle modalità di deposizione adottate.

Un'analisi più dettagliata degli interstrati è stata effettuata mediante microscopio FEG-SEM. Le immagini relative ai diversi rivestimenti sono riportate in **Fig. 5.11 - 5.15**. In ciascuna immagine sono indicati a lato gli elementi riscontrati mediante analisi EDS in ciascuna zona.

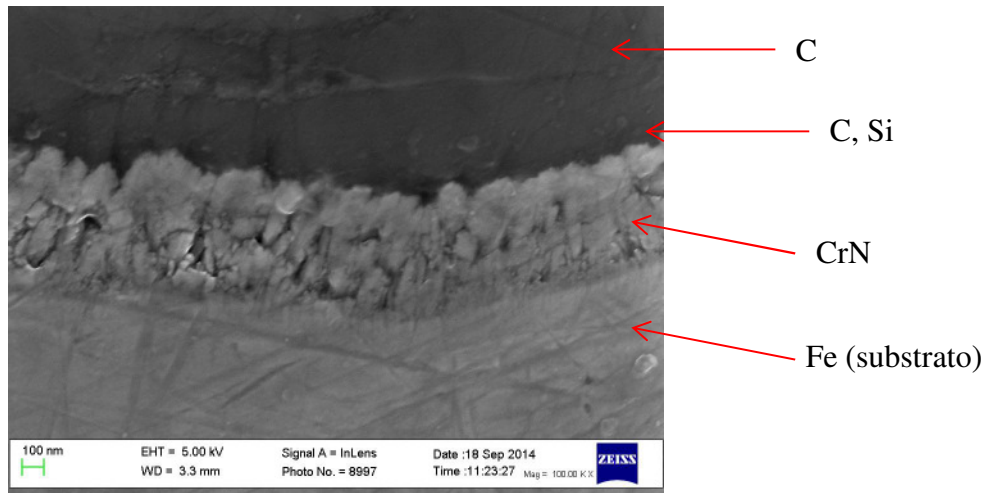


Figura 5.11. Immagine FEG-SEM dell'interstrato in CrN del rivestimento K127; 100000x.

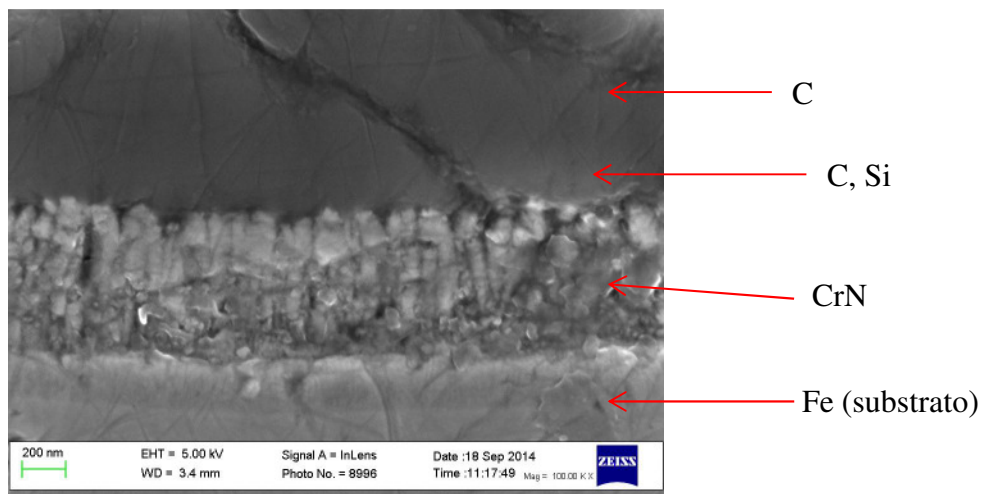


Figura 5.12. Immagine FEG-SEM dell'interstrato in CrN del rivestimento BREDA; 100000x.

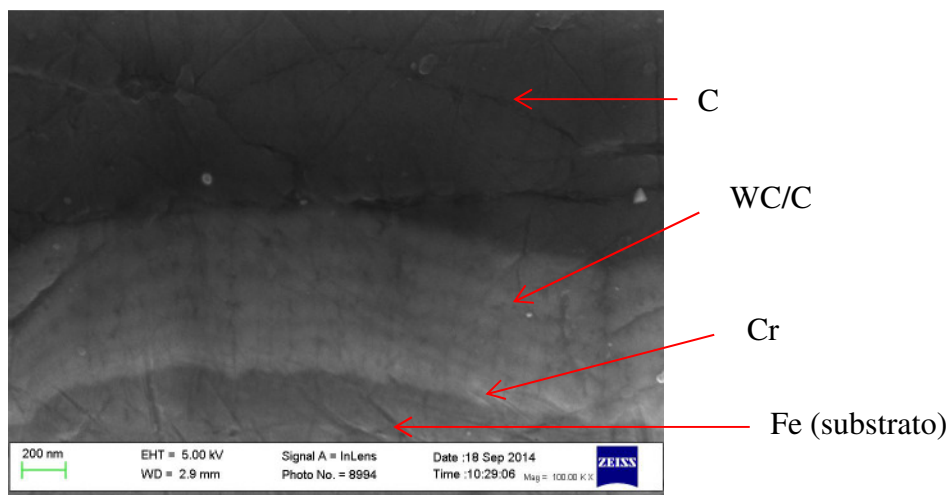


Figura 5.13. Immagine FEG-SEM dell'interstrato in WC/C del rivestimento WD; 100000x.

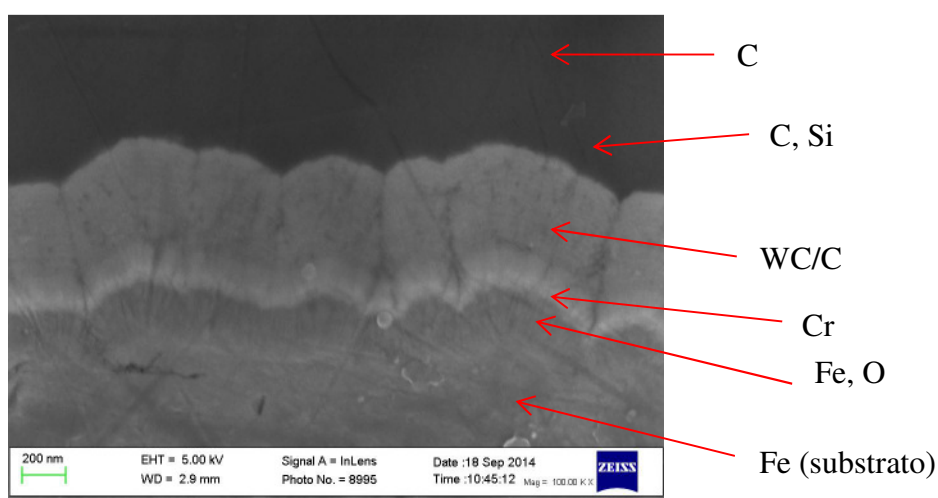


Figura 5.14. Immagine FEG-SEM dell'interstrato in WC/C del rivestimento WSD; 100000x.

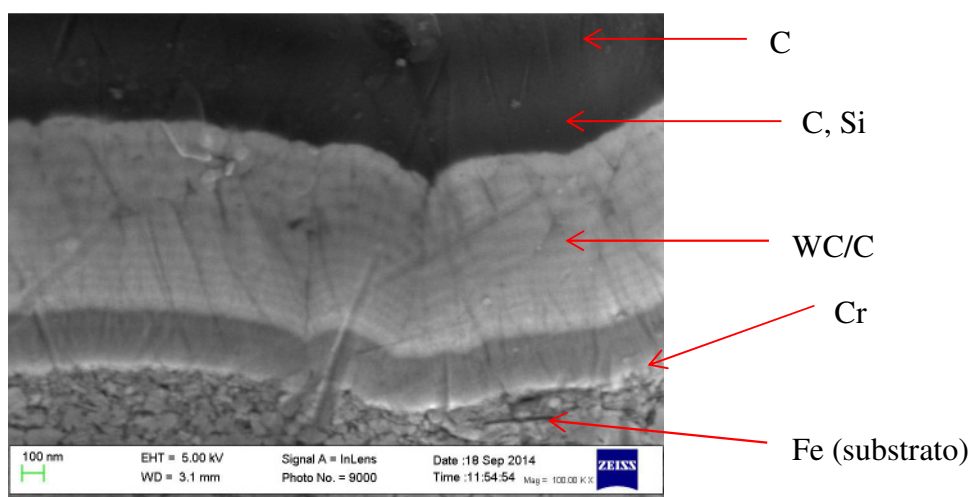


Figura 5.15. Immagine FEG-SEM dell'interstrato in WC/C del rivestimento WSDM; 100000x.

Dalle immagini FEG-SEM è possibile notare in modo più chiaro rispetto alle analisi mediante SEM/EDS convenzionale la differenza tra gli interstrati nei due gruppi di rivestimenti. Infatti, gli interstrati di CrN (**Fig. 5.11; 5.12**), presentano una morfologia colonnare poco compatta,

con numerosi difetti “pin-hole”, mentre i rivestimenti DLC aventi un interstrato in WC/C (Fig. 5.13; 5.14; 5.15), mostrano una struttura lamellare molto compatta, costituita da numerosi strati alternati WC o C di spessore nanometrico, che vanno ad aumentare la tenacità a frattura, dato che le interfacce multiple ostacolano la propagazione delle eventuali cricche, limitando l’accumulo di tensioni dovute alla crescita del rivestimento [32].

La micro-analisi EDS degli interstrati in questione ha mostrato che anche tra WC/C e substrato è presente un sottile strato di Cr, il quale ha la funzione di favorire la gradualità della transizione in termini di proprietà fisiche (soprattutto per quanto riguarda il coefficiente di espansione termica) e meccaniche (durezza, rigidità) dal substrato ferroso al rivestimento, come tipicamente osservabile nell’architettura di questi rivestimenti multistrato [33].

Inoltre è stato talvolta rilevato un sottile strato di ossido di Fe sulla superficie del substrato, dovuto ad un’ossidazione blanda avvenuta in camera prima della deposizione dell’interstrato.

Dalle immagini SEM, inoltre, è stato possibile misurare lo spessore dei diversi rivestimenti tramite l’utilizzo di un software specifico (JMicrovision). I valori misurati sono riassunti in **Tab 5.3**.

Tabella 5.3. Tabella riassuntiva valori spessore rivestimenti.

SPESSORE(μm	<i>K127</i>	<i>BREDA</i>	<i>WD</i>	<i>WSD</i>	<i>WSDM</i>
<i>Strato esterno ricco in carbonio</i>	2.64 ± 0.04	2.21 ± 0.16	1.88 ± 0.03	2.12 ± 0.04	1.01 ± 0.01
<i>Interstrato</i>	0.67 ± 0.03	0.63 ± 0.06	0.81 ± 0.04	0.79 ± 0.02	0.87 ± 0.05
TOTALE	3.31 ± 0.07	2.84 ± 0.22	2.69 ± 0.07	2.91 ± 0.06	1.88 ± 0.06

5.1.4 Microscopia a forza atomica (AFM)

L'analisi AFM dei vari campioni ha messo in evidenza una morfologia superficiale a calotte comune a tutti gli strati esaminati, visibile nelle **Fig. 5.16 - 5.20**. Le dimensioni delle calotte sono submicrometriche e correlabili alle condizioni di crescita del rivestimento. Nel caso dei rivestimenti con interstrato in WC/C, lo strato superiore in DLC presenta un maggior numero di asperità

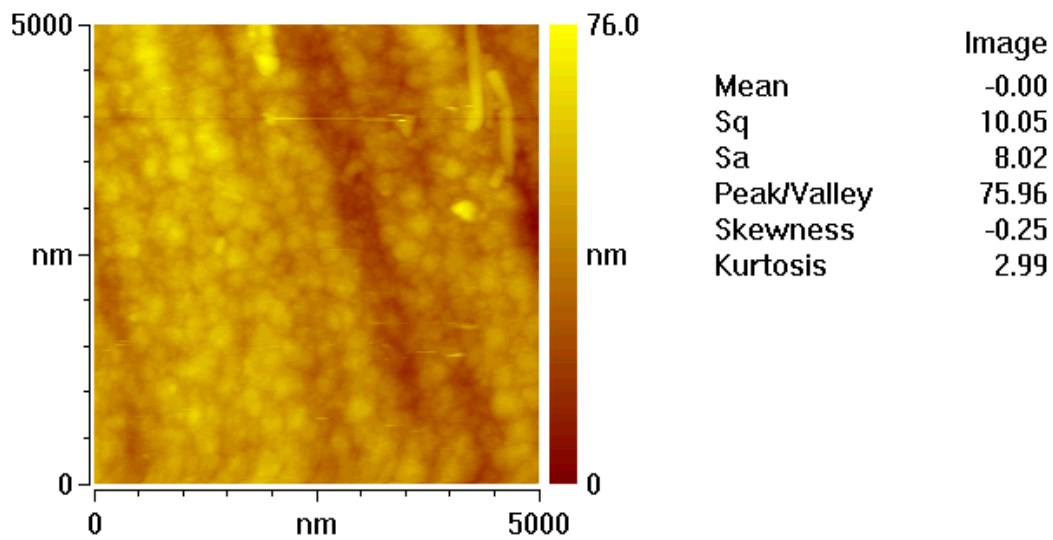


Figura 5.16. immagini AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ della superficie del rivestimento DLC: K127.

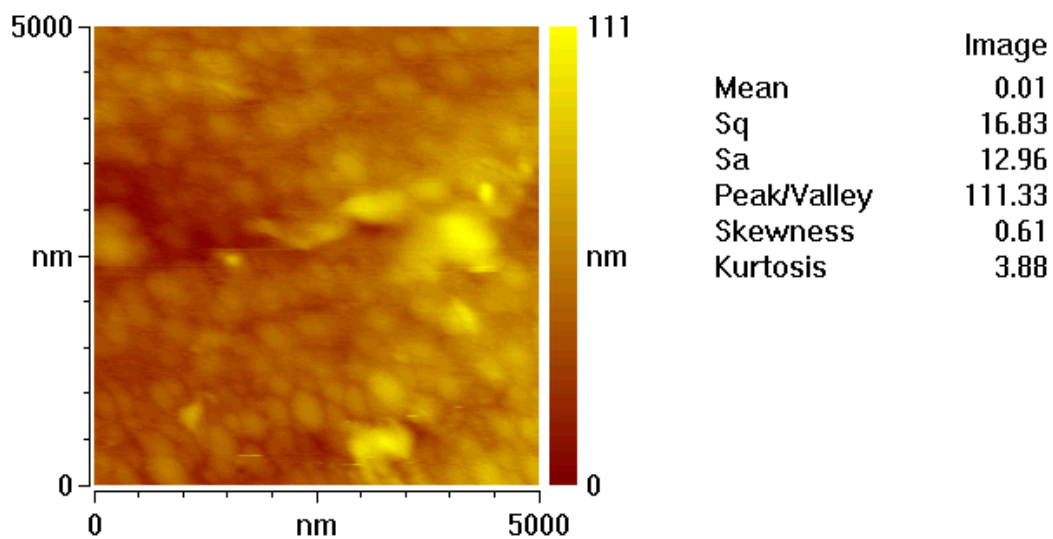


Figura 5.17. immagini AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ della superficie del rivestimento DLC: BREDA.

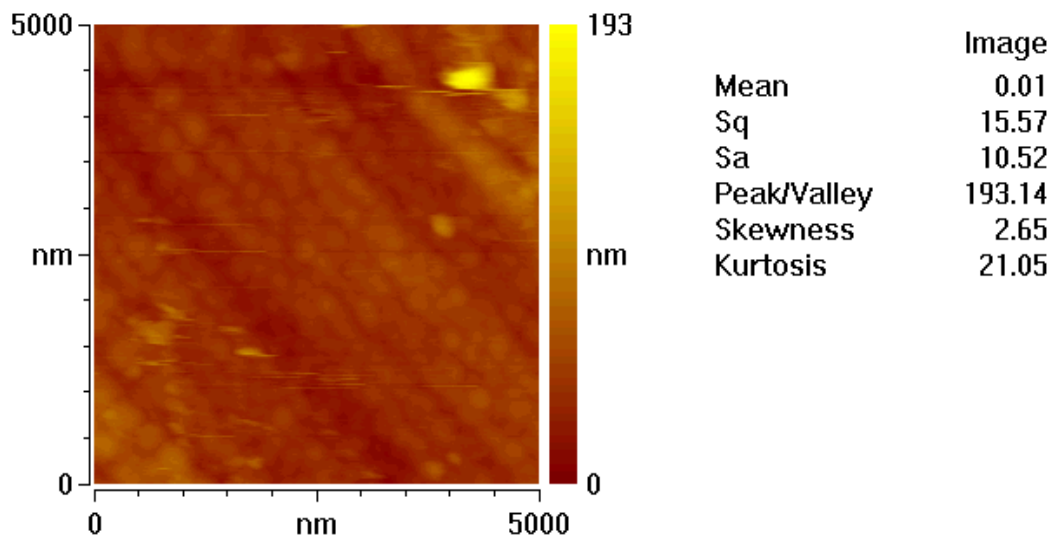


Figura 5.18. immagini AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ della superficie del rivestimento DLC: WD.

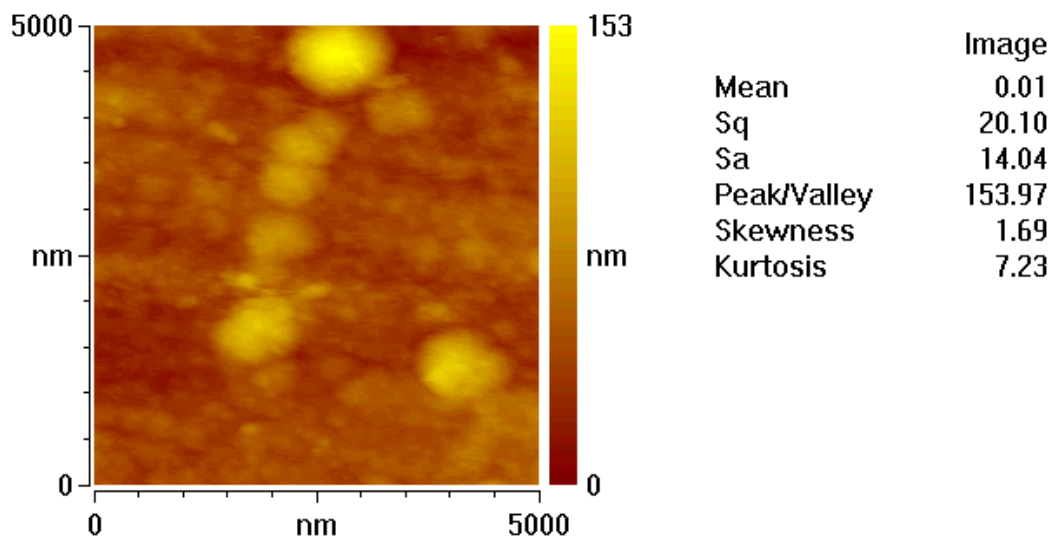


Figura 5.19. immagini AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ della superficie del rivestimento DLC: WSD.

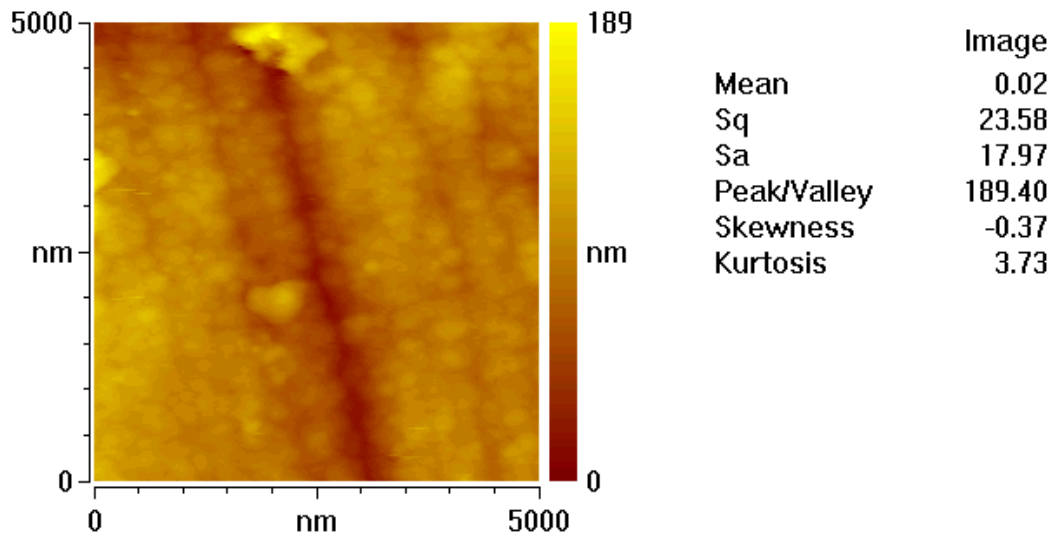


Figura 5.20. immagini AFM $5 \times 5 \mu\text{m}$ della superficie del rivestimento DLC: WSDM.

5.1.5 Analisi Raman

L'analisi Raman è stata eseguita esclusivamente su K127 e BREDA (per composizione vedi **Tab 4.1**), data la presenza di W negli altri campioni che diventano così non comparabili con i precedenti. Dagli spettri ottenuti sono riconoscibili i picchi tipici dei rivestimenti a-C:H: picco G (a circa 1550 cm^{-1}) e picco D (verso 1350 cm^{-1}), parzialmente convoluto col precedente. (**Fig. 5.21 ; 5.22**)

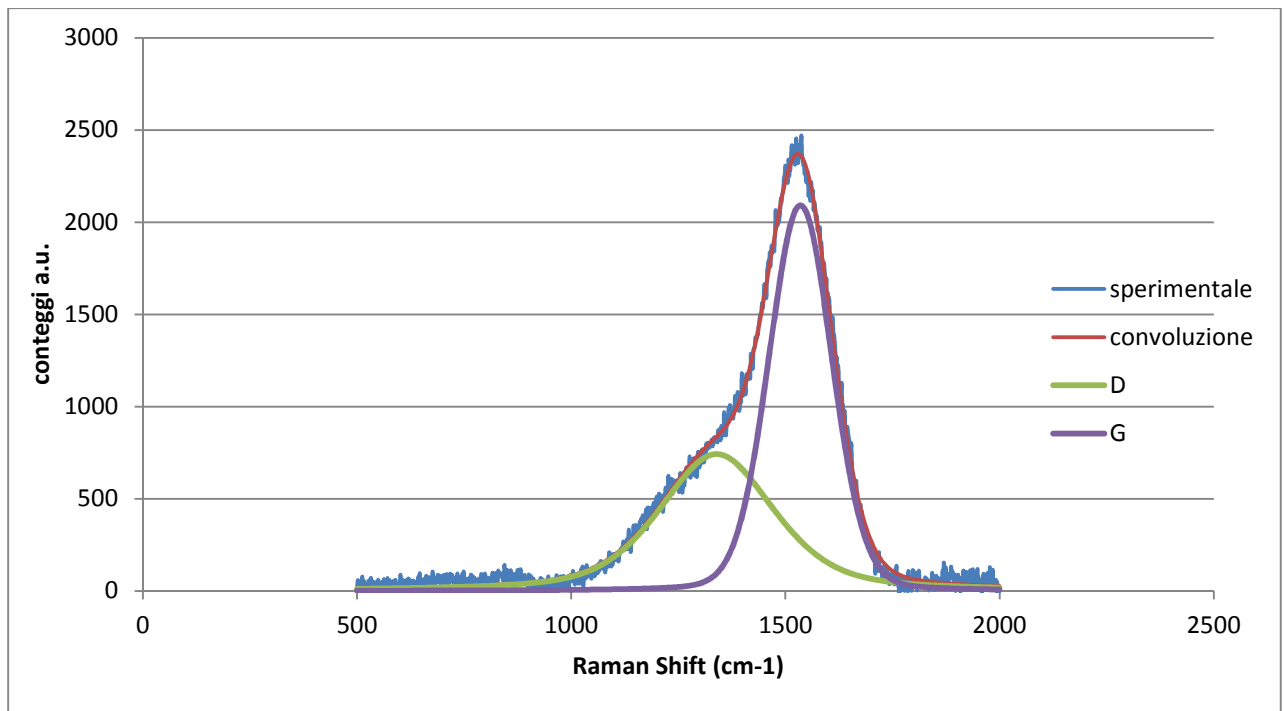


Figura 5.21. Elaborazione spettro Raman del campione K127 con deconvoluzione

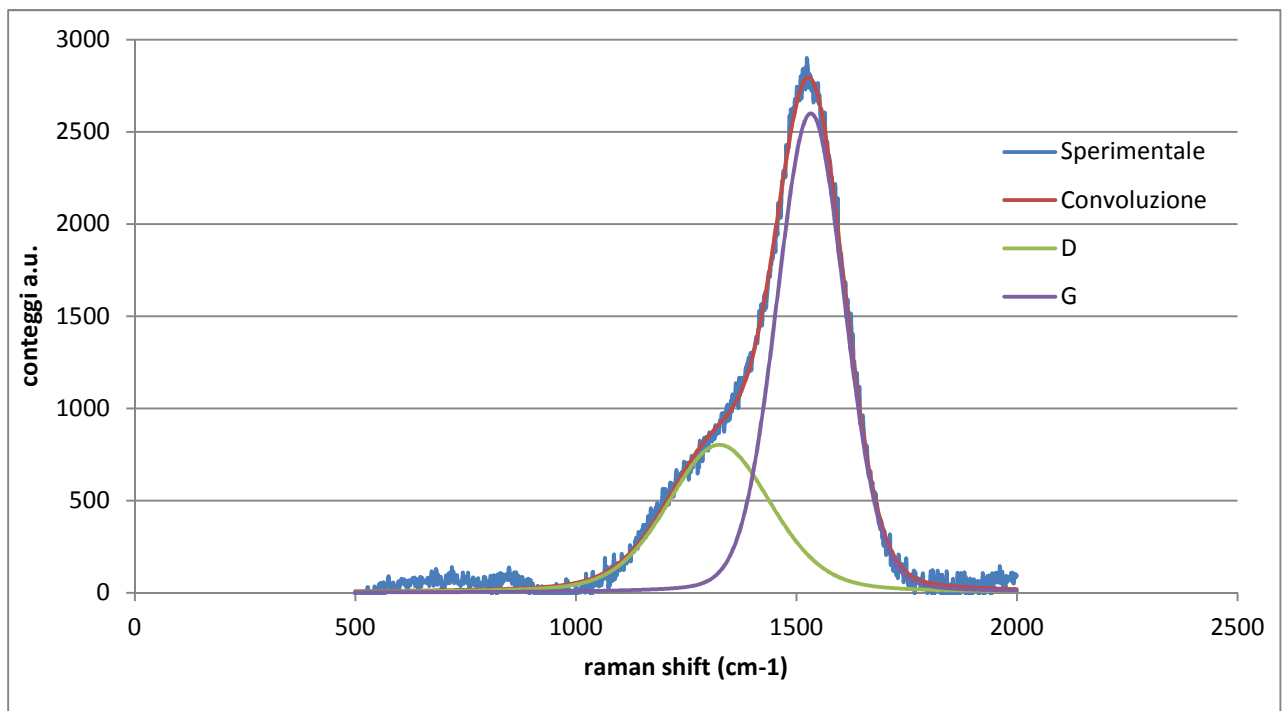


Figura 5.22. Elaborazione spettro Raman del campione BREDA con deconvoluzione

In particolare, l'analisi degli spettri si è concentrata sull'identificazione della posizione del picco G (correlabile allo stato tensionale residuo), sulla misura dell'ampiezza a metà altezza dello stesso picco G (correlabile al grado di disordine strutturale) e del rapporto di intensità $I(D)/I(G)$ (correlabile alla frazione di $C sp^2$) [27]. Dai risultati ottenuti dalle analisi Raman

dello strato in carbonio amorfo (**Tab. 5.4**) si è potuto osservare come non vi siano particolari differenze strutturali tra i rivestimenti analizzati, depositati infatti con le medesime condizioni in camera.

Inoltre, è possibile affermare che i rivestimenti depositati sui pattini cementati hanno caratteristiche strutturali confrontabili con quelle dei rivestimenti DLC discussi in una tesi precedente [43] e depositati dalla stessa azienda in condizioni analoghe.

Tabella 5.4. Risultati delle analisi Raman sulla superficie dei rivestimenti a-C:H dei campioni K127 e BREDA.

Campione	Picco G (cm^{-1})	Deviazione standard (cm^{-1})	Ampiezza a metà altezza (G) (cm^{-1})	Deviazione standard (cm^{-1})	Rapporto di intensità I(D) / I(G)	Deviazione standard
K127	1536,8	2,5	186,2	4,6	0,85	0,06
BREDA	1537,4	2,9	182,4	4,5	0,79	0,12

5.1.6 Nanoindentazione

Le misure di nanoindentazione hanno mostrato moduli di Young e durezza variabili in un intervallo ristretto, con valori tipici dei rivestimenti DLC [19]. In genere, a valori elevati di durezza (H) corrispondono anche elevati valori di rigidità (E).

Tabella 5.5, risultati delle prove di nanoindentazione sui campioni K127, BREDA, WD, WSD e WSDM.

CAMPIONE	Durezza (H) (GPa)	Deviazione Standard (GPa)	Modulo di Young (E) (GPa)	Deviazione Standard (GPa)	H/E
K127	21.0	6.8	163	66	0.129
BREDA	24.2	5.8	205	50	0.118
WD	21.9	6.7	191	56	0.115
WSD	23.8	7.9	199	69	0.120
WSDM	25.5	9.1	210	85	0.121

Viene riportato in **Tab 5.5** anche il rapporto H/E o indice di deformabilità elastica precedente (*elastic strain to failure*), solitamente correlabile in modo diretto alla resistenza ad usura [44].

5.1.7 Scratch test, Mercedes test

I risultati dello scratch test sono riportati in **Fig. 5.23**, nella quale sono visibili i valori dei carichi critici misurati in accordo con la normativa ISO 20502 [28] per ciascun rivestimento.

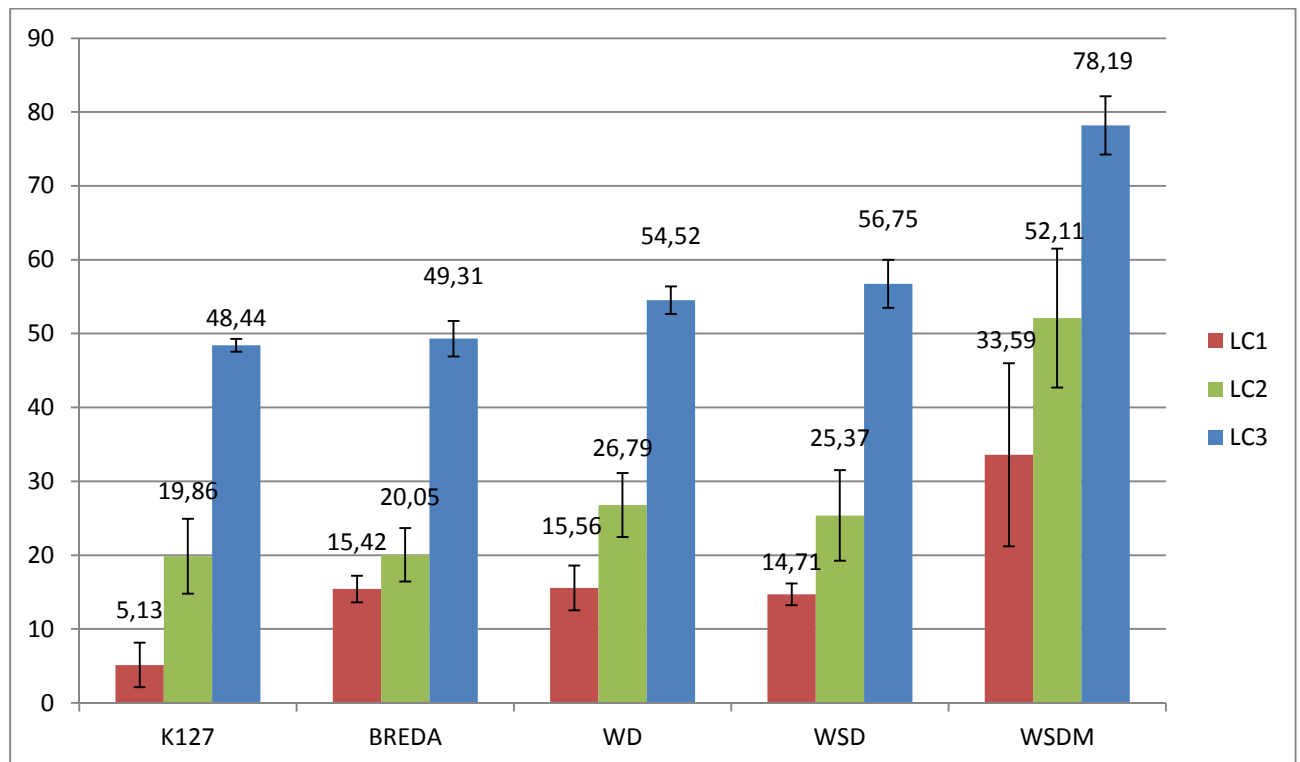


Figura 5.23. Carichi critici ottenuti con *scratch test* su pattini in acciaio 20 MnV6 cementato e rivestito DLC.

Nella **Fig 5.24.** è possibile osservare la morfologia di tracce rappresentative ottenute mediante scratch test, osservate tramite microscopio ottico (ingrandimento 200 x).

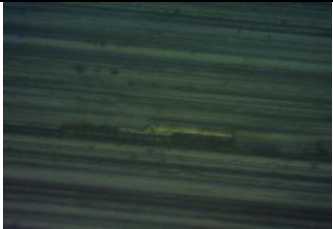

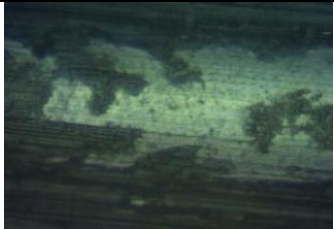
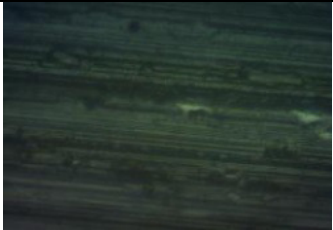
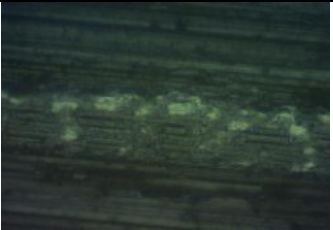
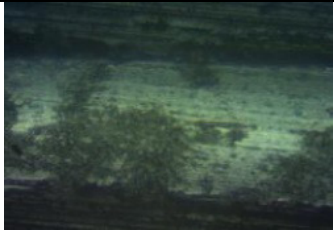
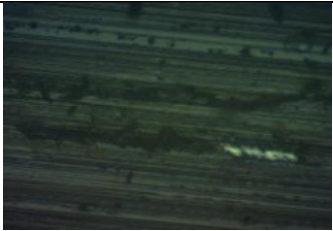
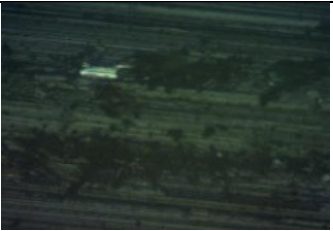
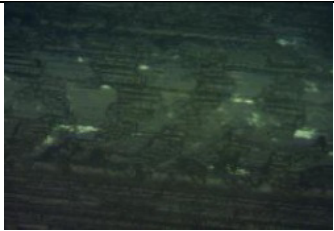

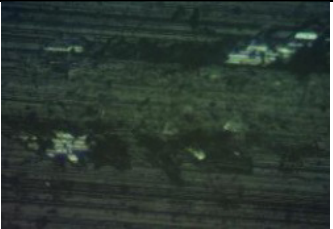
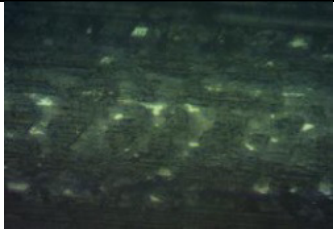
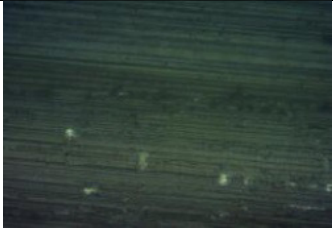
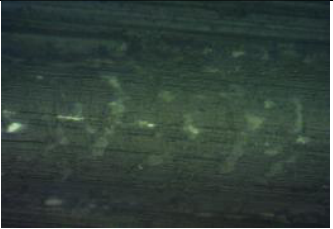
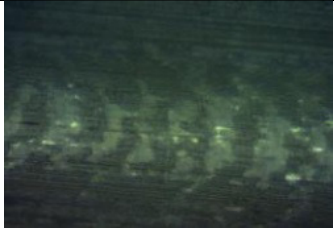
	Lc1	Lc2	Lc3
KI27			
BREDA			
WD			
WSD			
WSDM			

Fig. 5.24. Morfologia dei punti di cedimento in corrispondenza dei quali sono stati misurati i carichi critici durante scratch test (microscopia ottica, ingrandimento 200x) .

Confrontando i carichi limite degli *scratch test* dei vari rivestimenti, possiamo notare come per K127, BREDA, WD e WSD essi siano tutti confrontabili tra loro, con valori più elevati per i DLC aventi come interstrato WC/C al posto del classico CrN; mentre si verifica un'adesione molto maggiore per WSDM, probabilmente dovuto ad uno spessore maggiore dell'interstrato in WC/C (Tabella 5.3).

In ogni caso, tutti i rivestimenti danno luogo a valori di adesione pratica in accordo con quelli tipici per rivestimenti DLC su substrati di acciaio cementato [12] (**Fig. 5.25**). Anche la tendenza ad una maggiore adesione pratica dei rivestimenti contenenti strati WC/C è in linea con quanto rilevato da altri ricercatori [34].

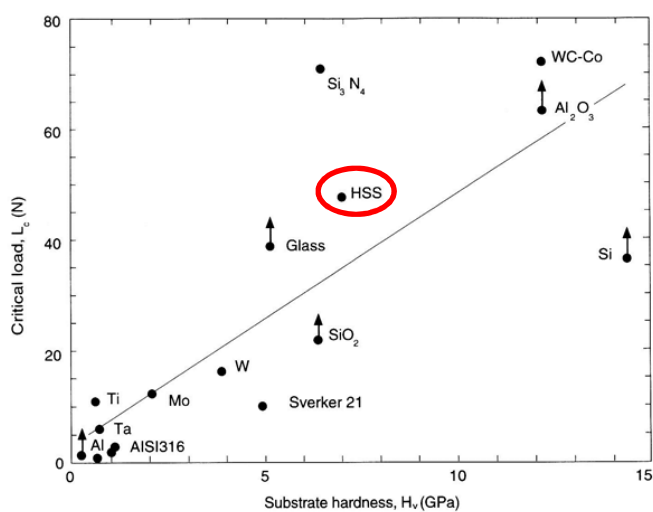


Figura 5.25. Valori tipici di adesione “pratica” (che dipende dalla durezza del substrato per via dell’effetto di supporto del carico) per diversi rivestimenti DLC. ^[12]

Per quanto riguarda il *Mercedes Test*, come possibile osservare dalla **Tab.5.7**, le diverse tipologie di rivestimento hanno riportate tutte tipologie di danneggiamento ammissibili (non pregiudicanti l’adesione), con la presenza di microcricche e accettabili delaminazioni adiacenti al bordo dell’impronta; escluso il campione BREDA, il quale ha presentato un’ampia zona di delaminazione dello strato di DLC. In accordo con i risultati degli *scratch test*, il campione WSDM ha mostrato il miglior comportamento alla prova, presentando esclusivamente piccole microcricche nella zona vicina l’impronta dell’indentatore.

La definizione delle classi secondo normativa EN-1071 [29] sono riportate in **Tab. 5.7**.

Tabella 5.6. Risultati del Mercedes Test (prova di adesione), eseguito sui diversi rivestimenti DLC.

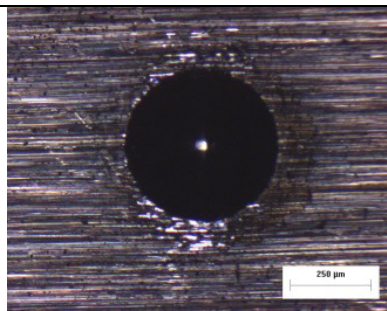
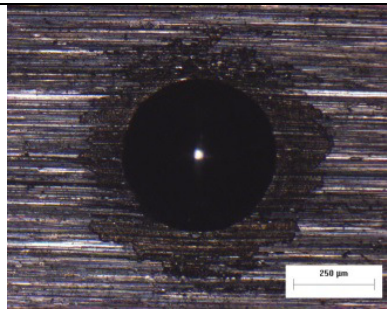
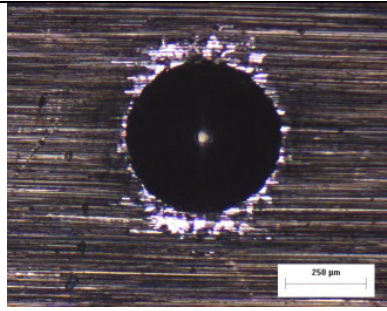
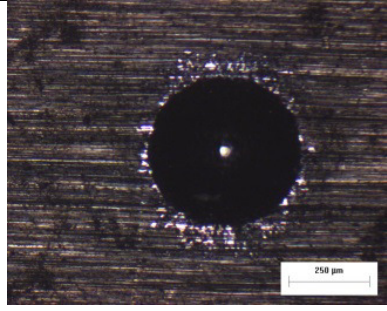
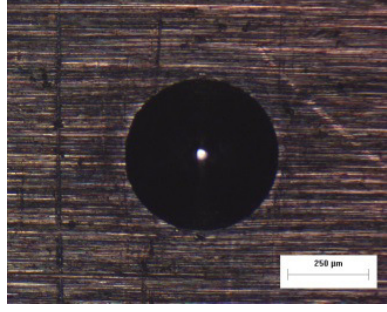
RIVESTIMENTO	MERCEDES TEST	CLASSIFICAZIONE
K127		CLASSE 2
BREDA		CLASSE 3
WD		CLASSE 2
WSD		CLASSE 2
WSDM		CLASSE 1

Tabella 5.7. Classi valutazione Mercedes Test (prova di adesione), secondo normativa EN-1071 ^[29]

CLASSE	OSSERVAZIONE
Classe 0	Nessuna cricca e nessuna delaminazione adesiva
Classe 1	Presenza di cricche senza una delaminazione adesiva del rivestimento
Classe 2	Parziale delaminazione adesiva con o senza la presenza di cricche
Classe 3	Delaminazione completa adesiva

5.2 PROVE TRIBOLOGICHE PATTINO SU CILINDRO

In questo paragrafo sono discussi i risultati delle prove tribologiche di strisciamento non lubrificato, eseguite per valutare il comportamento dei rivestimenti studiati. Come detto in precedenza (par. 4.2.7), le prove sono state svolte in condizioni scelte in riferimento all'applicazione reale:

- Carico normale: 10, 20, 40 N (prima serie); 10, 40, 80 N (seconda serie)
- Velocità di strisciamento: 1,4 m/s
- Percorso di strisciamento: 5 km

Il tribometro misura in continuo il coefficiente d'attrito e l'usura di sistema (pattino+cilindro), in funzione del percorso durante ciascuna prova. A fine prova, è stata usata la profilometria a stilo per determinare: d (profondità massima) e b (larghezza) delle varie piste di usura sia sui pattini rivestiti che sui cilindri antagonisti. Questi parametri sono stati impiegati per determinare il tasso di usura secondo la normativa ASTM G77 [18]. Tutti i grafici dinamici attrito vs. percorso ed usura vs. percorso delle prove tribologiche eseguite sono riportati in Appendice B.

Le principali variabili alla luce delle quali viene discusso il comportamento tribologico delle diverse tipologie di sistemi rivestiti sono (i) il carico applicato e (ii) la natura dell'antagonista.

Nella prima serie di prove, eseguite impiegando come materiale antagonista l'acciaio 36CrNiMo4 nitrurato, per quanto riguarda l'attrito, come mostrato in **Fig. 5.27**, si nota come

nelle prove a minor carico (10 N), il coefficiente d'attrito più basso venga fatto registrare dai campioni K127 e BREDA, i quali presentano una topografia più uniforme, con un minor numero di asperità rilevate (**Fig. 5.16 e 5.17**), che in genere contribuiscono ad incrementare la componente abrasiva dell'attrito (cap. 2), rispetto ai rivestimenti della serie "W" (con interstrato WC/C).

Nelle prove a 20N, il maggior carico riesce ad appianare proprio queste asperità superficiali: per questo il coefficiente d'attrito medio dei rivestimenti serie "W" risulta minore di quello misurato a 10N e confrontabile fra le varie tipologie di DLC. Inoltre, a carico più elevato l'usura è leggermente più marcata e, senza portare ad un consumo di materiale eccessivo (**Fig. 5.28**), contribuisce a formare uno strato più continuo ed efficace di materiale grafitizzato (quindi lubrificante).

Infine, nelle prove a 40N eseguite esclusivamente sui campioni K127 e BREDA, dato l'affioramento superficiale del substrato già nelle prove a 20N per gli altri rivestimenti (**Fig. 5.33 e 5.34**), è risultato un attrito confrontabile con le prove eseguite a carichi minori. In **Fig. 5.26**, è mostrato un grafico tipo risultante dalle prove tribologiche, nel quale è visibile una transizione del coefficiente d'attrito causato dall'usura completa del rivestimento (WSDM a 20 N) e quindi dall'affioramento del substrato che non presenta le proprietà anti-attrito caratteristiche del DLC.

Per quanto riguarda l'usura (**Fig. 28 e Fig. 29**), invece, si riscontrano differenze più marcate fra i due gruppi di rivestimenti DLC: il K127 ed il BREDA (interstrato in CrN) mostrano i volumi di usura più bassi, entrambi confrontabili tra loro, anche all'aumentare del carico; mentre per la serie WD, WSD e WSDM (interstrato in WC/C) i volumi di usura arrivano a valori più alti (con affioramento del substrato, come mostrato anche dalle immagini in microscopia multifocale delle piste di usura in **Fig. 5.33**). Osservando le profondità di usura (**Fig. 5.28**) è possibile notare come per questi rivestimenti, già a 10N, ma ancor di più a 20N, esse arrivino a valori dai 6 agli 8 μm , confermando quindi l'asportazione di tutto il rivestimento.

La maggior resistenza ad usura del rivestimento K127 nella prima serie di prove (contro acciaio nitrurato) è probabilmente da attribuire alla topografia uniforme e all'elevato rapporto H/E o indice di deformabilità elastica pre-cedimento (*elastic strain to failure*), solitamente correlabile in modo diretto alla resistenza ad usura [43].

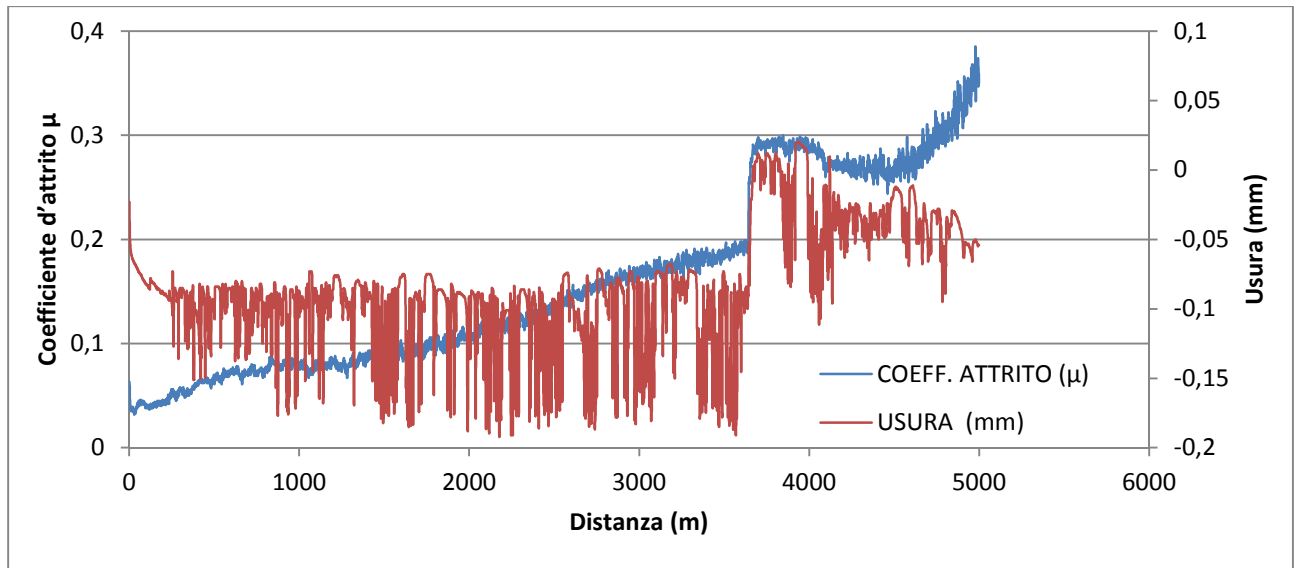


Figura 5.26. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20N per il campione WSDM (antagonista: cilindro nitruato).

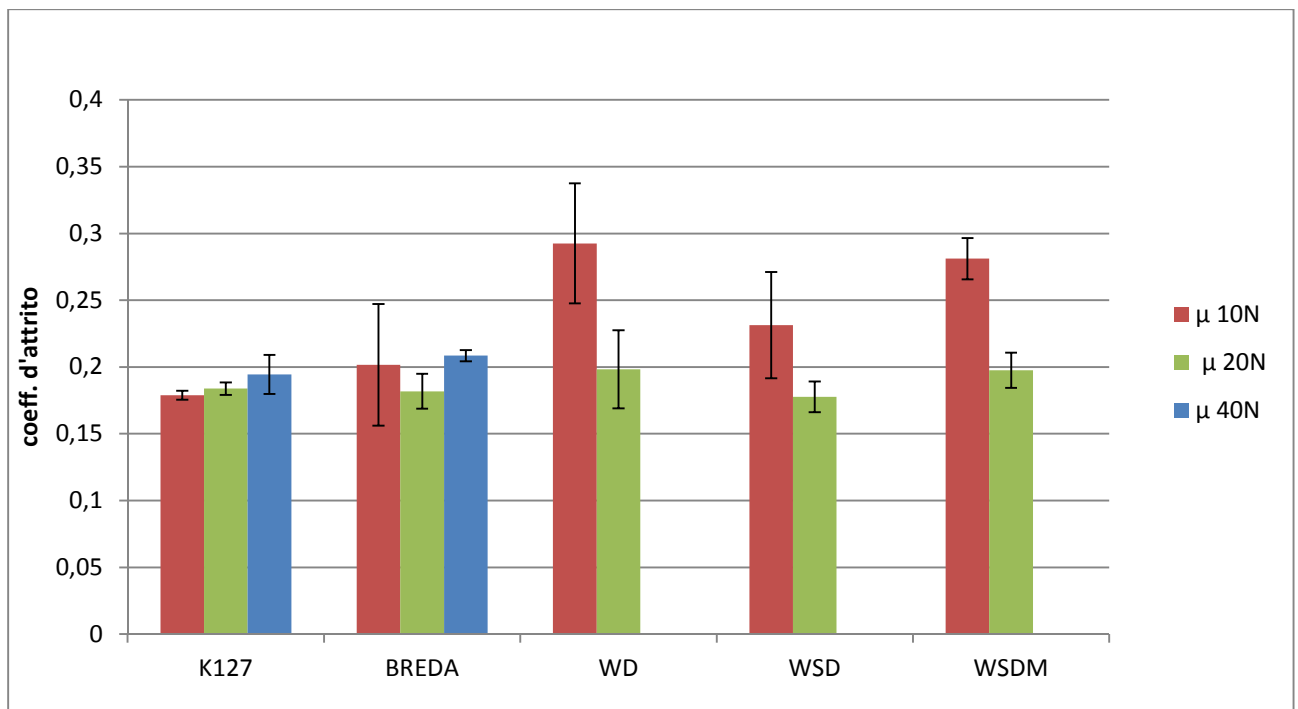


Figura 5.27. Confronto coefficiente d'attrito medio (prima serie di prove: pattini rivestiti DLC vs cilindro nitruato).

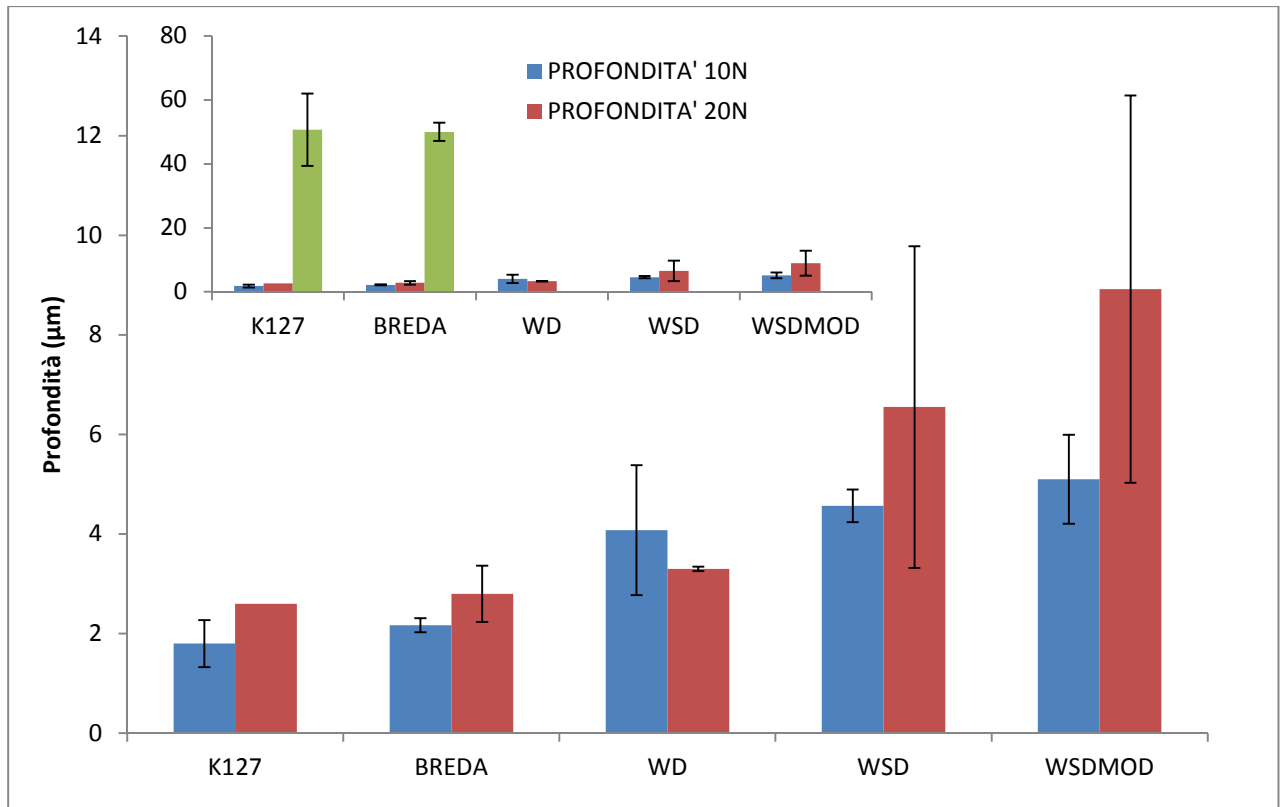


Figura 5.28. Confronto profondità d'usura (prima serie di prove: pattini rivestiti DLC vs cilindro nitruato).

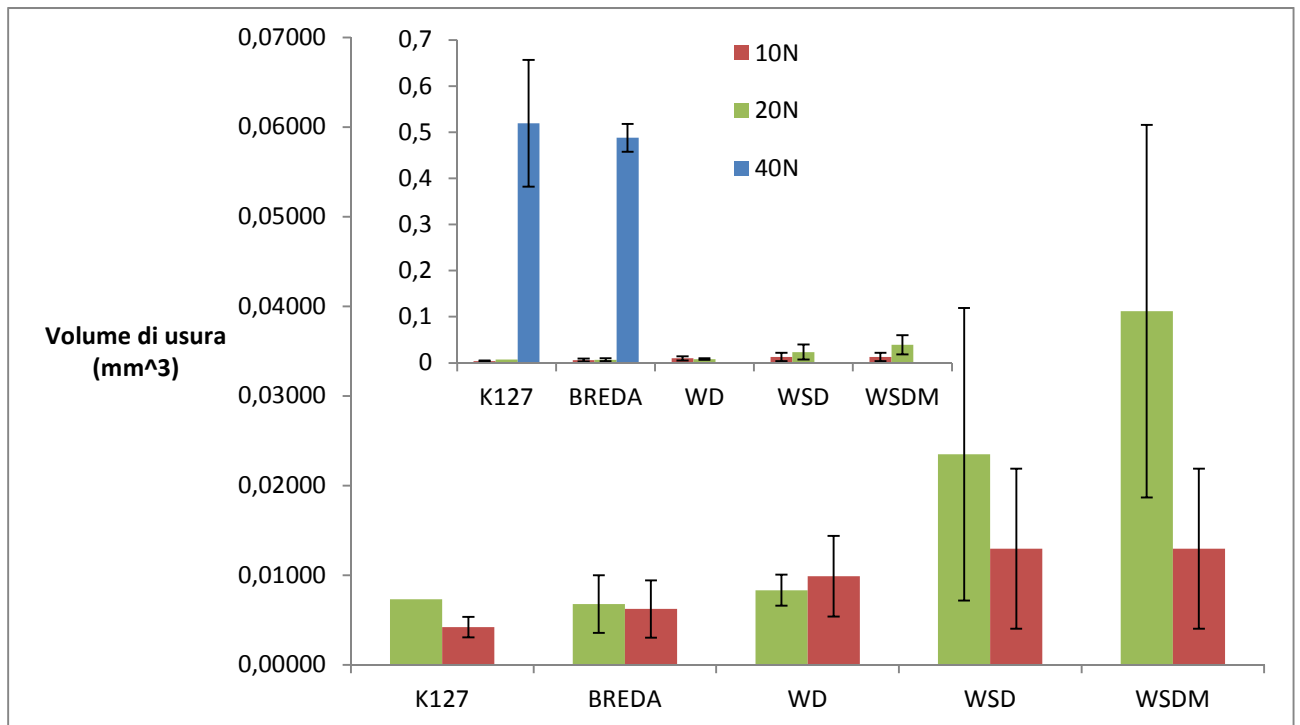


Figura 5.29. Confronto volumi d'usura (prima serie di prove: pattini rivestiti DLC vs cilindro nitruato).

Le profondità delle piste sul cilindro antagonista sono rilevabili solo a 40 N e sono sempre inferiori ad 1 micron: si osserva quindi un'usura moderata a carico anche dell'acciaio nitrurato, causata dallo strisciamento contro i rivestimenti DLC ad alta durezza.

Nella seconda serie di prove tribologiche (antagonista: acciaio nitrurato e rivestito con DLC K127), così come nella prima (antagonista: acciaio nitrurato), al variare del carico applicato sono stati riscontrati comportamenti tribologici differenti per i diversi sistemi rivestiti.

Dalla **Fig. 5.30** si nota come nelle prove a 10 N, per tutti i rivestimenti, il valore del coefficiente d'attrito oscilla nell'intorno di 0,2. Andando ad aumentare il carico, si osserva che il coefficiente di attrito subisce un calo significativo. Infatti, si raggiungono valori di circa 0,1 per le prove a 40N, che si dimezzano ulteriormente nelle prove ad 80N (si noti che nell'accoppiamento con l'antagonista rivestito DLC sono stati impiegati carichi superiori rispetto al caso dell'antagonista nitrurato, per indurre in modo più marcato l'usura dei pattini). Questo comportamento è dovuto essenzialmente a due fattori: lo strisciamento a carico più elevato porta ad un calo della rugosità superficiale (vedi **Tab. 5.2**), quindi ad un calo della componente abrasiva dell'attrito; inoltre, lo strisciamento a carichi elevati favorisce la formazione e la stabilizzazione all'interfaccia fra i corpi a contatto dello strato grafitizzato autolubrificante.

Questo tipo di comportamento viene evidenziato anche in **Fig. 5.31**, dove si osserva un calo di μ al crescere della distanza di strisciamento.

Andando ad analizzare più in dettaglio i risultati delle prove tribologiche a 40 ed 80N, è possibile notare come i valori medi di μ per i campioni WSD e WSDM siano, anche se di poco, più bassi dei campioni aventi l'interstrato in CrN: K127 e BREDA. È possibile spiegare questo fenomeno ricorrendo alle immagini FEG-SEM (**Fig. 5.11- 5.15**) nelle quali si nota che l'interstrato formato da WC/C ha una struttura lamellare che garantisce un maggior effetto di supporto del carico rispetto alla struttura colonnare (quindi meno favorevolmente orientata rispetto al carico normale) dei rivestimenti con interstrato in CrN.

Nel caso del campione WD, nel quale non è presente il Si che ha la funzione di diminuire le tensioni residue all'interno del rivestimento, si osservano in genere valori di attrito ed usura superiori a quelli riscontrati per gli altri rivestimenti della serie "W".

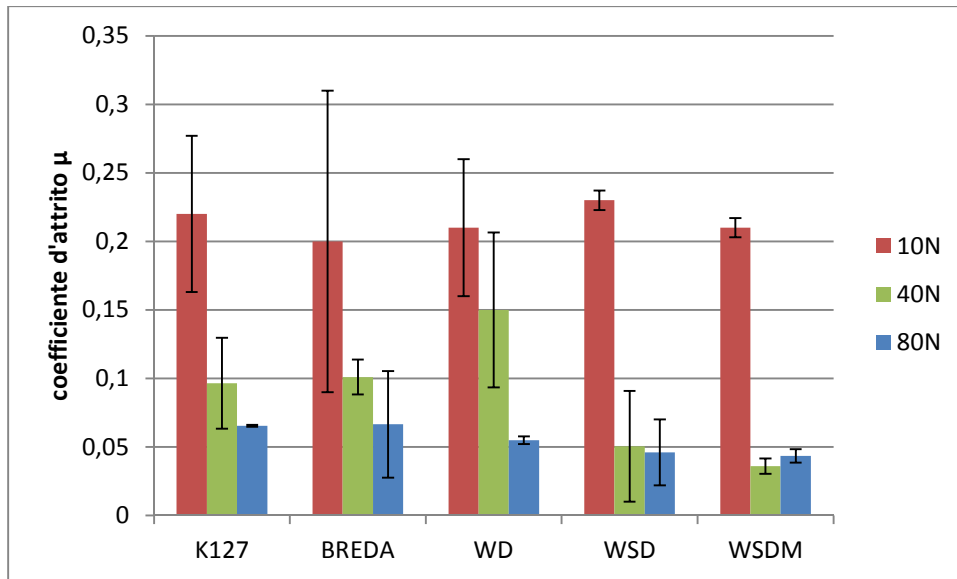


Figura 5.30. Confronto coefficiente d'attrito medio (seconda serie di prove: pattini rivestiti DLC vs cilindro nitruato e rivestito).

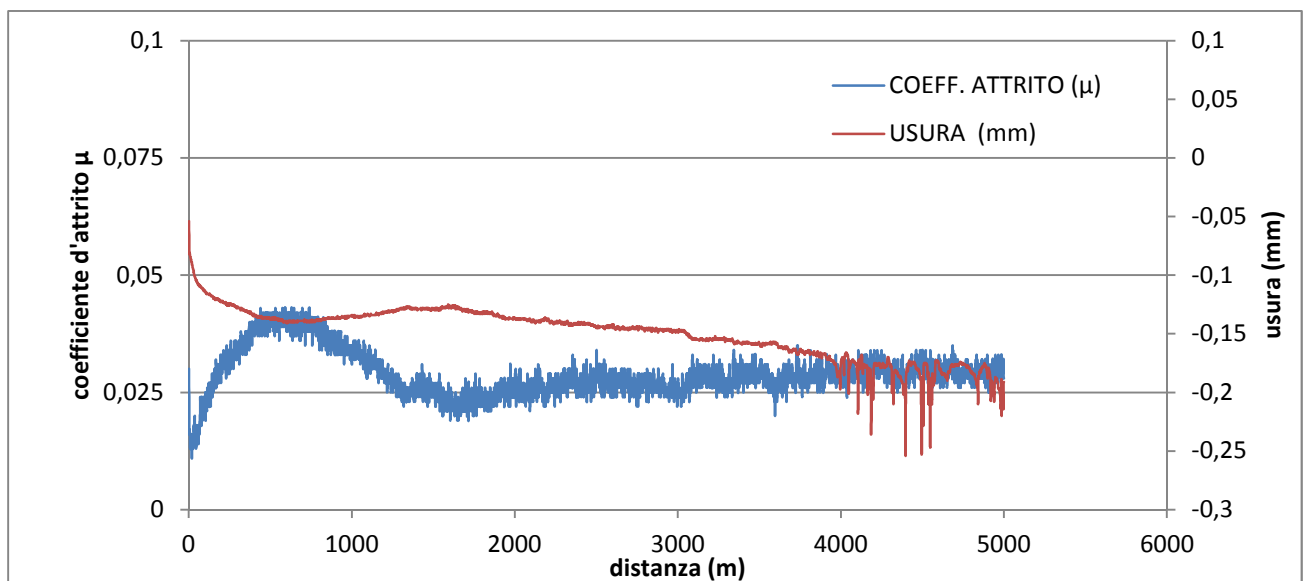
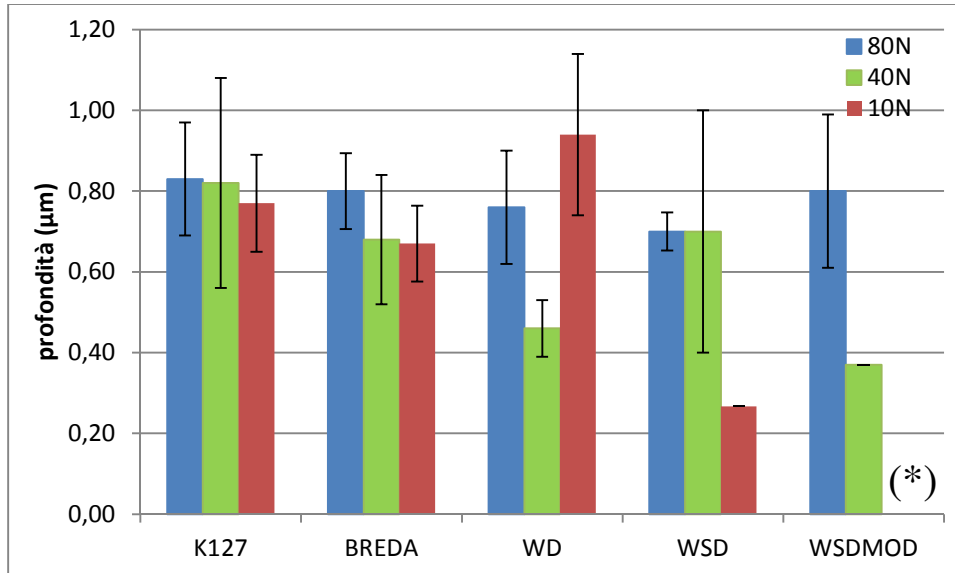


Figura 5.31. Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 80N per il campione WSD (antagonista: cilindro nitruato rivestito).

Per quanto riguarda le profondità di usura riportate in **Fig. 5.32** (notevolmente inferiori rispetto a quelle misurate nel caso della prima serie di prove, **Fig. 5.28**), si rilevano valori che calano col carico applicato (in contrapposizione alla legge di Archard (par. 1.3.1)). Come già per l'attrito, il livellamento della rugosità e la stabilizzazione di uno strato grafitizzato (che non riusciva a formarsi in modo altrettanto stabile e continuo contro l'antagonista non rivestito in DLC) sono i principali responsabili di questo fenomeno. Anche in termini di usura, il miglioramento della capacità di supporto del carico e l'aumento di adesione (**Fig.**

5.24) prodotti dagli interstrati in WC/C, svolgono un ruolo benefico. Nella seconda serie di prove tribologiche, infatti, nonostante l'estensione a carichi più alti che nella prima serie (dove già a 20N si notava in alcuni casi l'affioramento del substrato), nessun rivestimento ha mostrato una profondità di usura tale da portare alla completa asportazione dello strato.



(*) usura non rilevabile

Figura 5.32. Confronto profondità d'usura (seconda serie di prove: pattini rivestiti DLC vs cilindro nitrurato e rivestito).

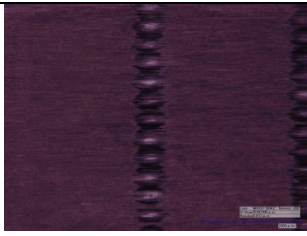


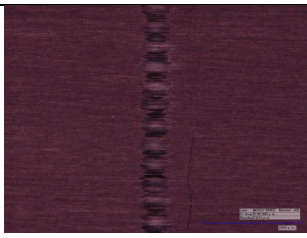
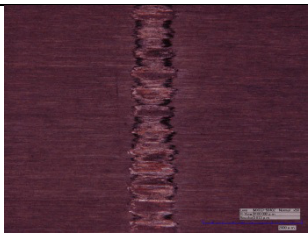

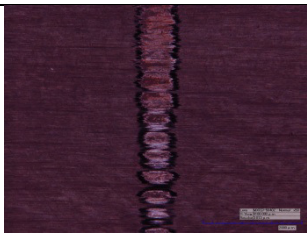
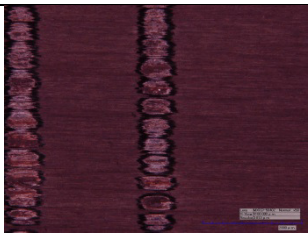
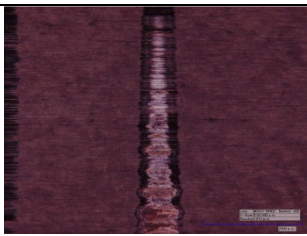
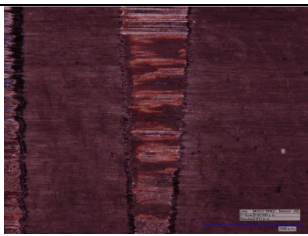

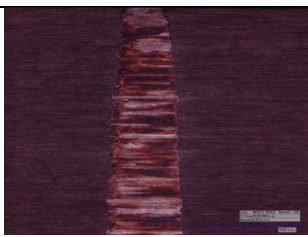
Oltre alle profondità di usura riportate in **Fig. 5.32**, anche i volumi di usura sono stati misurati (a partire dalla larghezza delle piste), ma essendo le tracce poco visibili e di forma irregolare (a causa delle basse profondità di usura), i valori ottenuti non sono stati considerati affidabili e quindi non sono stati riportati in questo lavoro di tesi.

5.3 CARATTERIZZAZIONE POST-PROVA

Al termine delle prove tribologiche pattino su cilindro, sono state eseguite analisi post-prova delle piste di usura per l'identificazione dei meccanismi di usura, tramite microscopia multifocale (HIROX) e SEM/EDS. La prima tipologia di indagine che è stata condotta è quella tramite microscopia multifocale, con l'obiettivo di documentare macroscopicamente le caratteristiche della pista di usura e dei detriti prodotti durante lo svolgimento delle prove tribologiche.

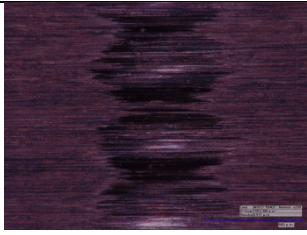
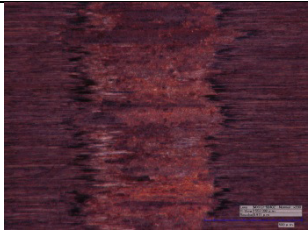
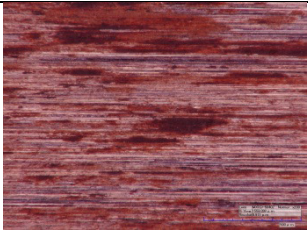
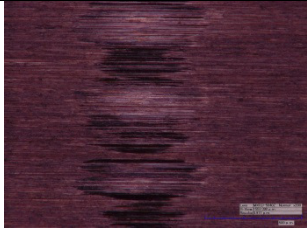
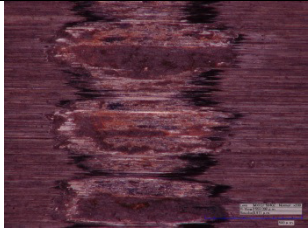
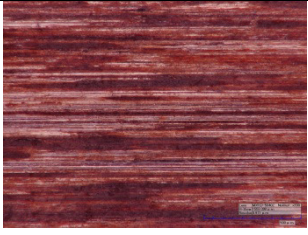
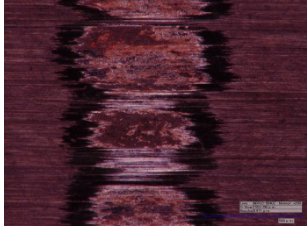
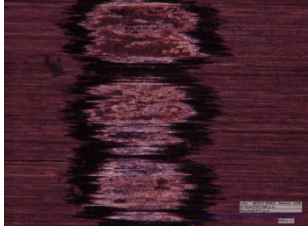


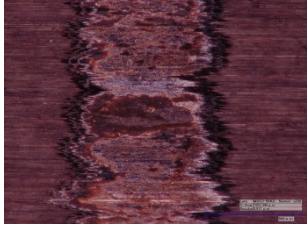

5.3.1 Microscopio Multifocale, Analisi EDS

Nelle **Fig. 5.33; 5.34** sono riportate immagini in microscopia multifocale di piste d'usura rappresentative per i differenti rivestimenti dopo strisciamento contro il cilindro in acciaio 36CrNiMo4 nitrurato (prima serie di prove) .

RIVESTIMENTO	10N	20N	40N
<i>K127</i>			
<i>BREDA</i>			
<i>WD</i>			(*)
<i>WSD</i>			(*)
<i>WSDM</i>			(*)

(*) prova non eseguita per cedimento a carichi inferiori.

Figura 5.33. Immagini in microscopia multifocale delle piste usura a 10, 20 e 40 N (prima serie di prove: strisciamento contro acciaio nitrurato); ingrandimento 50x.

RIVESTIMENTO	10N	20N	40N
<i>K127</i>			
<i>BREDA</i>			
<i>WD</i>			(*)
<i>WSD</i>			(*)
<i>WSDM</i>			(*)

(*) prova non eseguita per cedimento a carichi inferiori.

Figura 5.34. Immagini in microscopia multifocale delle piste usura a 10, 20 e 40 N (prima serie di prove: strisciamento contro acciaio nitrurato); ingrandimento 200x.

I campioni che hanno mostrato un tasso d'usura maggiore mostrano piste di dimensioni maggiori; le immagini in microscopia multifocale mostrano, per la prima serie di prove, l'affioramento del substrato a centro pista già a 10 N (per i campioni , WSD, WSDM), mentre per il campione WD il substrato affiora solo a 20 N. Nel caso dei campioni K127 e BREDA, il substrato affiora a 40 N.

Per meglio caratterizzare la morfologia e la composizione delle superfici usurate, è stata svolta successivamente un'analisi SEM-EDS delle piste a 10 N sui campioni che hanno presentato i migliori risultati in termini di resistenza ad usura per la prima serie di prove, considerando entrambe le tipologie di interstrati (CrN: K127, BREDA; WC/C: WSD).

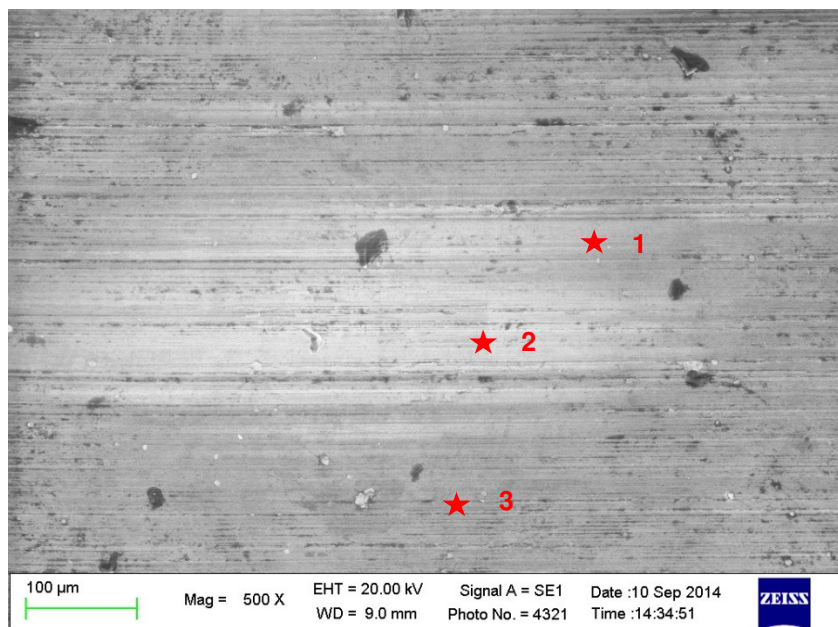


Figura 5.35. Immagine SEM con indicazione dei punti di analisi localizzata EDS: campione K127, pista di usura a 10N (strisciamento contro acciaio nitruato).

Tabella 5.8. Dati EDS (% in peso), misurati sulla pista di usura del campione K127 (10N, contro acciaio nitruato) nei punti indicati in Fig. 5.35.

SPETTRO	C	N	O	Si	Cr	Mn	Fe
1	38.82	/	6.62	14.31	35.49	0.58	4.17
2	3.71	17.68	6.59	/	52.78	1.23	18.02
3	84.36	/	0.87	9.12	5.31	/	0.34

Nel primo caso (spettro 1 **Fig. 5.35**), misurato sull'area scura in superficie, si evidenzia la presenza di O e di Fe che indicano il trasferimento sulla superficie del pattino rivestito in DLC di detriti da tribossidazione del materiale antagonista (acciaio nitruato).

Lo spettro 2 in **Tab 5.8** e **Fig.5.35** è relativo alla zona più chiara al centro della pista d'usura. L'analisi EDS rileva una quantità limitata di C e assenza di Si, ma una discreta quantità di Cr e N. Appare quindi evidente che in questa zona lo strato più esterno del rivestimento (ricco in C e Si, **Fig. 5.6**) è stato completamente asportato, facendo affiorare l'interstrato in CrN.

Infine, la presenza del Fe non è da ricondurre in questo caso a detriti trasferiti sull'area di analisi ma, date le dimensioni del volume di interazione fra il fascio primario di elettroni e il materiale analizzato, questo segnale è da ricondurre al contributo del substrato.

Lo spettro 3 in **Tab 5.8** e **Fig.5.35**, è relativo ad una zona non alterata significativamente dall'usura; infatti, gli unici elementi rilevati sono il C ed il Si, presenti nello strato più superficiale di DLC ed, in misura minore, il Cr nell'interstrato sottostante, sempre per l'effetto di penetrazione dell'analisi EDS.

La morfologia della superficie usurata risulta sempre non estesamente danneggiata: si rileva la tipica morfologia da usura adesiva blanda tipica del DLC [42], dove gli effetti di solcatura non riguardano il film di DLC (estremamente duro quindi scarsamente deformabile) bensì il film superficiale di materiale trasferito e grafitizzato (responsabile del basso coefficiente di attrito, v. Cap. 2).

Come riportato in **Fig. 5.36** e **Tab. 5.9**, è stato riscontrato un comportamento analogo per il rivestimento WSD.

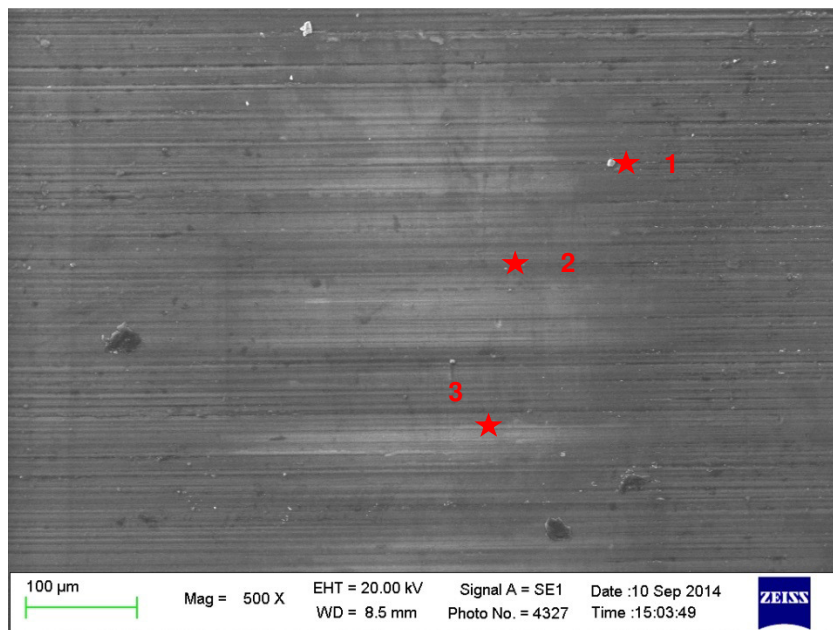


Figura 5.36. Immagine SEM con indicazione dei punti di analisi localizzata EDS: campione WSD, pista di usura a 10N (strisciamento contro acciaio nitrurato).

Tabella 5.9. Dati EDS (% in peso), misurati sulla pista di usura del campione WSD (10N, contro acciaio nitruato) nei punti indicati in Fig. 5.36.

SPETTRO	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	W
1	43.17	2.43	24.05	3.52	/	3	23.83
2	77.78	/	13.94	0.58	/	1.04	6.66
3	37.57	13.41	0.81	2.50	0.95	44.75	/

Nelle **Fig. 5.37; 5.38** sono riportate invece, le immagini in microscopia multifocale delle piste d'usura rappresentative per i differenti rivestimenti dopo strisciamento contro il cilindro in acciaio 36CrNiMo4 nitruato e rivestito (seconda serie di prove).

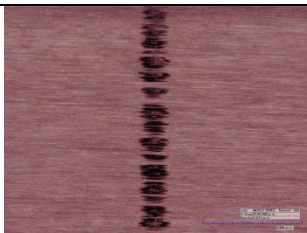

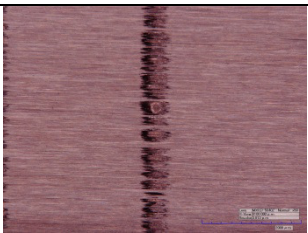


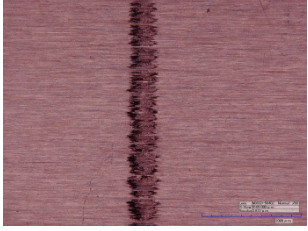



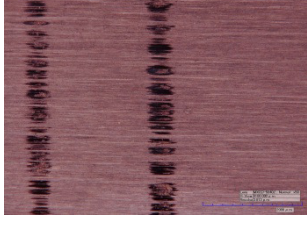

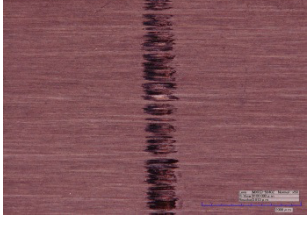
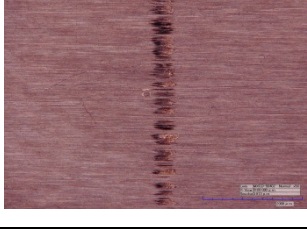
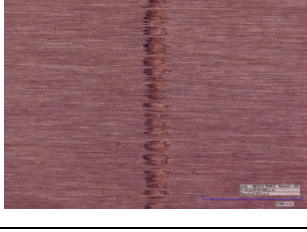
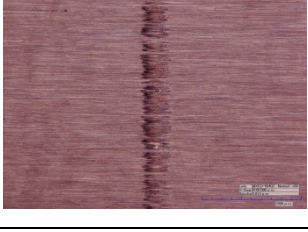
RIVESTIMENTO	10N	40N	80N
<i>K127</i>			
<i>BREDA</i>			
<i>WD</i>			
<i>WSD</i>			
<i>WSDM</i>			

Figura 5.37. Immagini in microscopia multifocale delle piste usura a 10, 40 e 80 N (seconda serie di prove: strisciamento contro acciaio nitrurato e rivestito); ingrandimento 50x.

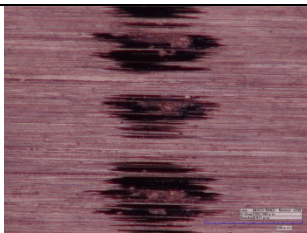
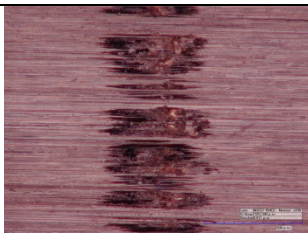
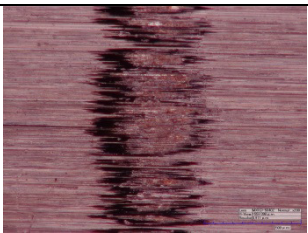
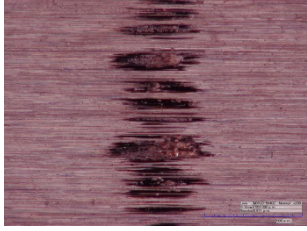
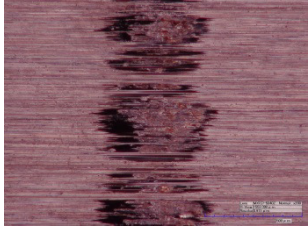
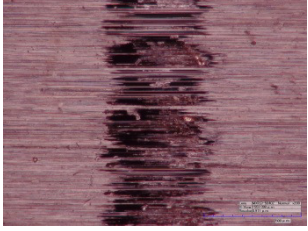
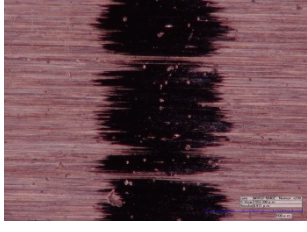
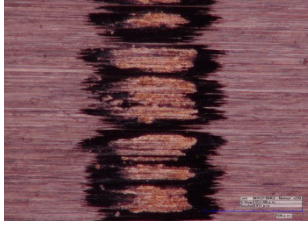
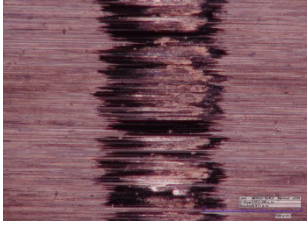
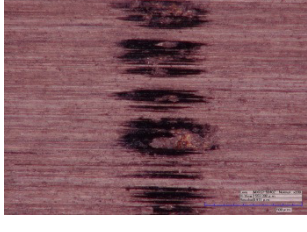
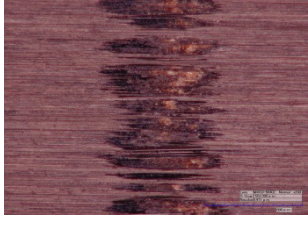
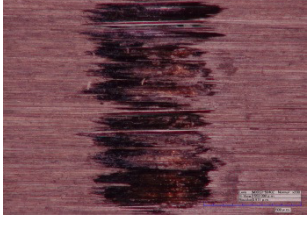
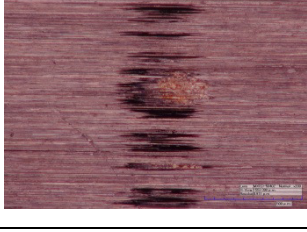
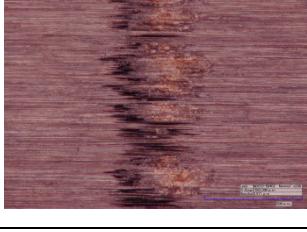
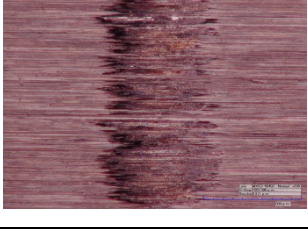
RIVESTIMENTO	10N	40N	80N
<i>K127</i>			
<i>BREDA</i>			
<i>WD</i>			
<i>WSD</i>			
<i>WSDM</i>			

Figura 5.38. Immagini in microscopia multifocale delle piste usura a 10, 40 e 80 N (seconda serie di prove: strisciamento contro acciaio nitrurato e rivestito); ingrandimento 200x.

Tutti i campioni, in accordo con le misure delle profondità massime delle piste d'usura (**Fig. 5.28**), mostrano delle tracce confrontabili fra loro dal punto di vista morfologico, appena più marcate nelle prove eseguite con un carico di 80N, senza punti di affioramento del substrato.

Capitolo 6: CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Grazie agli studi compiuti nell'ambito di questo progetto di tesi, sia in termini di caratterizzazione dei campioni che di analisi del comportamento tribologico, con lo scopo di aumentare la vita in esercizio di componenti per un contatto tribologico da strisciamento in motori idraulici, riducendone attrito ed usura tramite la deposizione di rivestimenti in carbonio amorfo idrogenato, si sono potute trarre le seguenti conclusioni:

- Nella prima serie di prove tribologiche, eseguite contro acciaio nitrurato, sono stati misurati coefficienti d'attrito più basso e valori di usura inferiori se confrontata con prove precedenti eseguite con altre tipologie di rivestimenti, nonostante il substrato in acciaio cementato sia caratterizzato da un'elevata rugosità (per ragioni connesse alla tipologia di lavorazioni a cui viene sottoposto questo componente) e quindi non garantisca la finitura superficiale richiesta per l'applicazione di questo rivestimento, che necessiterebbe di una superficie lucidata. In ogni caso, il rivestimento DLC che ha mostrato il coefficiente d'attrito più basso, ma soprattutto l'usura minore, è stato il K127 (con interstrato in CrN), in virtù dell'elevato indice di deformabilità elastica a cedimento (H/E).
- Nella seconda serie di prove, con un contatto tribologico tra pattino e cilindro entrambi rivestiti DLC, i risultati ottenuti sono ancora più incoraggianti. In questo caso infatti, l'usura e l'attrito calano significativamente rispetto al caso precedente (grazie al effetto di livellamento della rugosità del pattino prodotto dall'antagonista rivestito in DLC ad elevata durezza, e alla stabilizzazione di uno strato lubrificante e protettivo a base di carbonio grafitizzato). In particolare, il migliori risultati sono stati prodotti dai rivestimenti della serie "W" con interstrato in WC/C multistrato lamellare, che hanno garantito un migliore effetto di supporto del carico. Per questo, una valida alternativa quando il substrato dei componenti reali non può essere preparato nelle condizioni ottimali per il rivestimento DLC, sarà quella di rivestire entrambe le superfici a contatto, così da limitare l'influenza della rugosità elevata.

In futuro sarà opportuno approfondire lo studio sullo spessore ottimale e la tipologia di interstrato all'interfaccia DLC/substrato, che come si è potuto vedere va ad influenzare nettamente il comportamento tribologico del rivestimento, in modo da ridurre ulteriormente le tensioni residue che si accumulano nello strato di DLC attraverso il processo di deposizione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Strafellini, *ATTRITO E USURA – Metodologie di progettazione e controllo*, Tecniche nuove, 2005
- [2] F.P. Bowden e D. Tabor, *FRICTION AND LUBRIFICATION*, Methuen and Co. Ltd., London 1956
- [3] S.J. Sharp, M.F. Ashby e N.A. Fleck, *MATERIAL RESPONSE UNDER STATIC AND SLIDING INDENTATION LOADS*, Acta metall. mater. Vol. 41, pp. 685-692 (1993)
- [4] E. Rabinowicz, *FRICTION AND WEAR OF MATERIALS*-Second edition, John Wiley and Sons, 1995
- [5] KH. Czichos e K.H. Habig, *TRIBOLOGIE HANDBUCH*, Reibung und Verlschleiss, Vieweg 1992
- [6] K.H. Zum Gahr, *MICROSTRUCTURE AND WEAR OF MATERIALS*, Elsevier, 1987
- [7] D.A. Rigney, L.H. Chen, M.G.S. Naylor e A.R. Rosefield, *WEAR, VOL.100, pp. 195-219*, 1984
- [8] D.A. Rigney, *FUNDAMENTALS OF FRICTION AND WEAR OF MATERIALS*, ASM, 1981
- [9] I.M. Hutchings, *TRIBOLOGY*, Edwald Arnold, 1992
- [10] S.C. Lim e M.F. Ashby, *WEAR-MECHANISM MAPS*, Acta metall. mater. Vol.35, 1987

- [11] P.J. Blau, *FRICTION AND WEAR TRANSITIONS OF MATERIALS*, Noyes Publications, 1989
- [12] K. Holmberg e A. Matthews, *COATING TRIBOLOGY*, Elsevier, 1994
- [13] P. Paracchini, *MANUALE DI TRATTAMENTI E FINITURE*, Tecniche nuove, 2003
- [14] W. Nicodemi, *METALLURGIA-seconda edizione zanichelli*, Zanichelli, 2007.
- [15] J. Fontaine, C. Donnet, A. Erdemir, «Fundamentals of the tribology of DLC Coatings» in: *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [16] Verein Deutscher Ingenieure, *VDI 2840, Kohlenstoffschichten Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*, 2005.
- [17] <http://www.sts-group.it/rivestimenti-antiattrito-dlc.html> (settembre 2012)
- [18] ASTM international, «ASTM G77-05(2010), Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test».
- [19] H. Ronkainen, K. Holmberg, «Environmental and thermal effects on the tribological performance of DLC coatings,» in *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [20] T.W. Scharf, I.L. Singer, «Third bodies and tribochemistry of DLC coatings,» in *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [21] G.M. Paolucci, «*appunti di METALLURGIA VOL. 2*», Edizioni Libreria Progetto, Padova

- [22] J.Robertson, Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281
- [23] http://www.benteler-distribuzione.it/uploads/media/Applicazioni_meccaniche.pdf UNI EN 10297
- [24] UNI EN 10083-1: *ACCIAI DA BONIFICA – PARTE 1: CONDIZIONI TECNICHE GENERALI DI FORNITURA (2006)*
- [25] UNI 5381:1999, trattamenti termici dei materiali metallici- cementazione; 30/09/1999
- [26] UNI 5478:1999, trattamenti termici dei materiali metallici- nitrurazione; 30/09/1999
- [27] A. C. Ferrari, «Non-destructive Characterisation of Carbon Films,» in *Tribology of Diamond-like Carbon Films. Fundamentals and Applications*, New York, Springer, 2009, pp. 25-82.
- [28] ISO 20502:2005 (E), FINE CERAMICS – Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing, FIRST EDITION 2008-08-15
- [29] UNI CEN/TS 1071-8 ceramiche tecniche avanzate, METODI DI PROVA PER RIVESTIMENTI CERAMICI, parte 8: prova di penetrazione rocwell per valutazione adesione; GENNAIO 2006
- [30] International Organization for Standardization, ISO 20502 (2005), Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing.
- [31] J.Robertson, Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R* 37 (2002) 129-281; A. Grill, Diamond-like carbon: state of the art. *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 428–434
- [32] N.J.M. Carvalho, J.Th.M. DeHosson, Microstructure investigation of magnetron sputtered WC/C coatings deposited on steel substrates. *Thin Solid Films* 388 (2001) 150-159

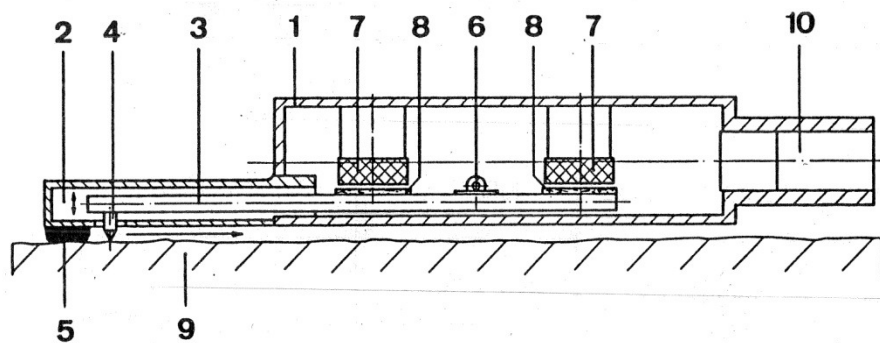
- [33] O. Wänstrand, M. Larsson, P. Hedenqvist, Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings. *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 247–254
- [34] S. Baragetti, L. Lusvarghi, G. Bolelli, F. Tordini, Fatigue behaviour of 2011-T6 aluminium alloy coated with PVD WC/C, PA-CVD DLC and PE-CVD SiO_x coatings
- [35] HommelWerke, Manuale d'istruzione del Tester T2000
- [36] R. Montanari, *Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali dal laboratorio alla produzione*, Milano: Associazione Italiana di Metallurgia, 2005.
- [37] J. Goldstein, «Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis,» *Science*, vol. Vol. 1, 2003.
- [38] W. Nicodemi, *Metallurgia, principi generali*, Zanichelli, 2000.
- [39] V. L. Mironov, *Fondamenti di microscopia a scansione di sonda*, Accademia russa delle scienze, Istituto di fisica delle microstrutture, 2004.
- [40] W. D. Callister Jr. , *Foundamentals of materials science and engineering*, John Wiley and sons, Inc, 2001.
- [41] W. C. Oliver, G. M. Pharr, «Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology,» *Journal of material research*, n. 19, pp. 3-20, 2004
- [42] J. Fontaine, C. Donnet, A. Erdemir, *Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings*, in: C. Donnet, A. Erdemir (Eds.), *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer Science, New York, 2008, pp. 139–154
- [43] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, *Wear* 246 (2000) 1–11

- [44] P. Vandenabeele, G.M.E. Howell, L.Moens, «A decade of Raman spectroscopy in art and Archaeology,» *Chemical Reviews*, vol. 107, n. 3, 2007.
- [45] R. Cozzi et al, *Analisi chimica - moderni metodi strumentali*, Zanichelli, 1996.
- [46] L. Nasdala, D. C. Smith, R. Kaindl, M. A. Ziemann, «EMU notes in mineralogy,» vol. 6, n. 7, 2004.

Appendice A: TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE

A.1 PROFILOMETRO

Il modello di profilometro utilizzato per la raccolta dati in questo lavoro di tesi è il Tester T2000 HommelWerke, collegato al trasduttore di corsa induttivo TKL 300 (**Fig. A.1**). In questo sistema una punta in diamante viene tralata sulla superficie del campione da analizzare, essa è solidale ad un'asta che oscilla, nel piano verticale, quando la punta incontra le asperità del campione. Dal lato opposto dell'asta si trovano due piastrine in ferrite che, in posizione di riposo, sono poste ad una distanza nota dalle due bobine che le sovrastano. Nelle bobine circola una corrente alternata ad alta frequenza. Variando la distanza tra piastrine e bobine, a seguito dei movimenti della punta sul campione, varia l'induttanza nelle bobine e di conseguenza la tensione alternata. Le variazioni di tensione vengono quantificate dall'elettronica del sistema e correlate alla finitura superficiale del campione [35].



- | | |
|---------------------|------------------------|
| 1 Tastatore | 6 Asse di rotazione |
| 2 Avancorpo | 7 Coppia di bobine |
| 3 Asta tastatrice | 8 Piastrine in ferrite |
| 4 Punta in diamante | 9 Pezzo |
| 5 Pattino | 10 Connettore |

Figura A.1, schema di funzionamento del trasduttore di corsa induttivo. ^[35]

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

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

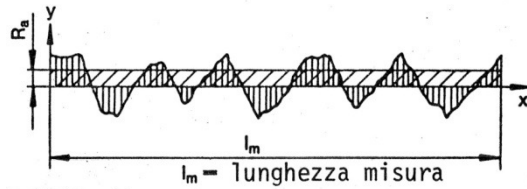


Figura A.2, rappresentazione grafica della rugosità media aritmetica. ^[35]

Rz-I (ISO/DIS 4287/1) rappresenta la media delle profondità, essa corrisponde alla media delle cinque elevazioni maggiori e delle cinque profondità maggiori entro la lunghezza di misura (**Fig. A.3**).

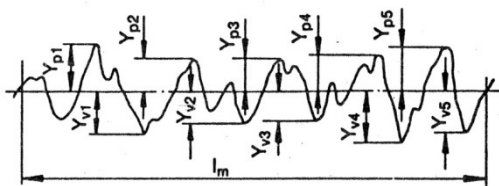


Figura A.3, rappresentazione grafica della media delle profondità. ^[35]

Rq (ISO/DIS 4287/1) è la rugosità media quadratica di tutte le ordinate del profilo, filtrato, entro la lunghezza di misura (**Fig. A.4**).

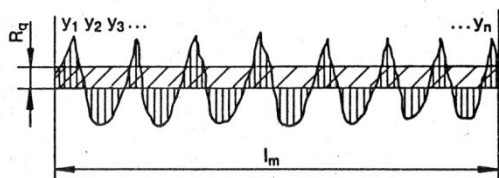


Figura A.4, rappresentazione grafica della rugosità media quadratica. ^[35]

R_t (ISO/DIS 4287/1) rappresenta la profondità massima, ed è la distanza che intercorre tra la linea tangente ai picchi e quella tangente ai solchi entro la lunghezza di misura del profilo filtrato (**Fig. A.5**). [35]

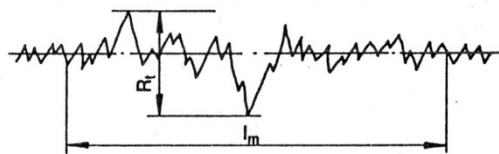


Figura A.5, rappresentazione grafica della profondità massima. [35]

A.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE CORREDATO DI MICROSONDA ELETTRONICA

Il microscopio elettronico utilizzato per le prove presentate è il modello EVO 50 della Carl Zeiss. Ogniquale volta occorre osservare particolari di dimensioni inferiori al potere risolutivo del microscopio ottico ci si avvale della microscopia elettronica a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). Tale tecnica, infatti, consente di raggiungere poteri risolutivi dell'ordine di alcuni Angstrom ed ingrandimenti dell'ordine di 10^5 . Dato che, il potere risolutivo di un microscopio è inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata per ottenere l'immagine, l'utilizzo di elettroni permette di ottenere una risoluzione molto maggiore rispetto all'utilizzo di luce visibile. Grazie a queste sue caratteristiche il microscopio elettronico è molto apprezzato per lo studio della morfologia di campioni di piccole e piccolissime dimensioni.

Il microscopio elettronico è composto essenzialmente da (Fig. A.6):

- un cannone elettronico in cui, un filamento di tungsteno, genera un fascio di elettroni che viene attratto dall'anodo,
- una colonna nella quale il fascio è collimato tramite un sistema di lenti magnetiche e di bobine che lo guidano sulla superficie del campione,
- una camera, posta sotto vuoto, contenente il campione e diversi rivelatori,
- un computer in grado di analizzare l'elevata quantità di dati fornita dal sistema e che permette la "visione" del campione [36].

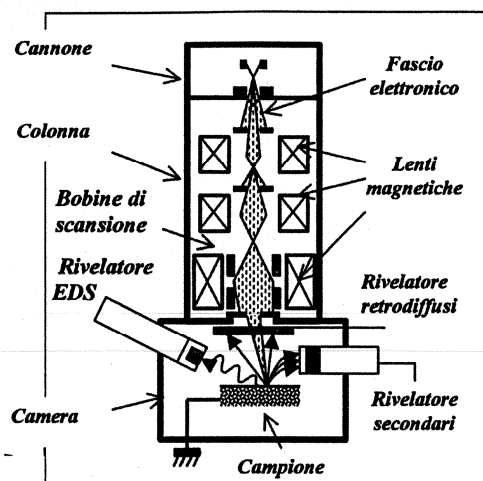


Figura A.6, rappresentazione schematica del SEM-EDS. [36]

Quando la superficie del campione è investita dagli elettroni ad elevata energia emessi dalla sorgente, detti elettroni primari, si verificano diversi effetti dovuti alla loro interazione con la

materia. In particolare tre segnali sono molto importanti nella microscopia elettronica a scansione:

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

Ognuno di questi segnali è ottenuto da una parte diversa del campione: quando il fascio elettronico colpisce il campione vi penetra all'interno con una forma detta "a goccia", la parte più superficiale della goccia genera gli elettroni Secondari, scendendo troviamo poi i retrodiffusi ed infine i raggi X che riescono a penetrare maggiormente il campione (**Fig. A.7**).

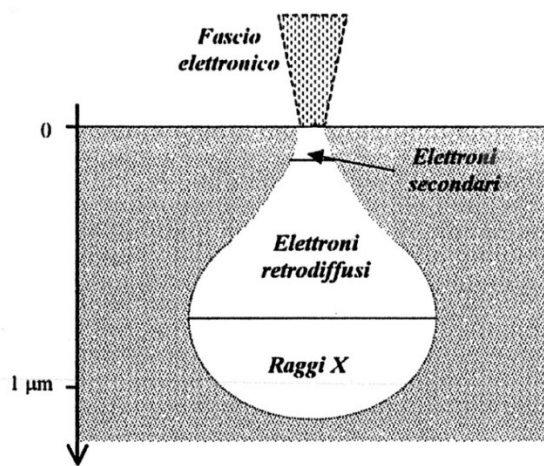


Figura A.7, volumi di provenienza dei vari segnali dovuti all'interazione elettroni-campione.

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

Gli elettroni retrodiffusi possiedono energie superiori ai 50 eV e derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Essi forniscono principalmente un'informazione compositiva permettendo la visione di un'immagine in bianco e nero, dove gli elementi più chiari sono più pesanti, mentre quelli più scuri sono più leggeri.

La rilevazione e la misura dei raggi X emessi dal campione permette di identificare qualitativamente e semi-quantitativamente gli elementi presenti nelle diverse aree del

campione. Generalmente questa tecnica permette di ottenere una risoluzione di circa 1 μm fornendo così preziose informazioni sulla composizione locale del campione. Una delle tecniche utilizzate per la rivelazione dei fotoni X caratteristici è la spettroscopia a dispersione di energia (EDS, *Energy Dispersion Spectroscopy*) [37].

A causa dell'interazione con il fascio elettronico, i campioni da sottoporre ad osservazione tramite SEM, devono essere conduttivi, campioni non conduttivi non permetterebbero al fascio di scaricarsi sul campione e poi, attraverso il supporto, a terra. Pertanto i campioni non conduttivi vengono resi tali rivestendoli con un sottile strato di oro o grafite. La preparazione necessaria a rendere conduttivo il campione non è sempre possibile, inoltre è irreversibile e dispendiosa. Per eliminare questo passaggio, nell'analisi di campioni non conduttivi, sono stati sviluppati più recentemente apparecchi a pressione variabile (VP-SEM) o atmosferica (E-SEM) all'interno dei quali solo il cannone elettronico si trova in alto vuoto [38].

A.3 MICROSCOPIO A FORZA ATOMICA

Il microscopio a forza atomica (AFM, *Atomic Force Microscope*, **Fig. A.8**) è uno strumento che permette un'accurata indagine della topografia di piccole superfici. Esso è composto da una leva elastica con una punta (**Fig. A.9**) fissata all'estremità libera che viene posta a contatto con il campione. Un laser viene focalizzato sulla parte superiore della punta e, da lì, verso un fotodiodo. Quando il campione viene fatto muovere lateralmente, la punta oscillerà seguendone la morfologia superficiale, ogni oscillazione sposterà il fascio laser dal centro del fotodiodo che invierà un segnale al piezo attuatore, che supporta il campione, facendolo spostare sino a ripristinare la centratura del fascio laser. La misura della corrente necessaria a rifocalizzare il fascio laser è proporzionale allo spostamento della punta dovuto alle asperità presenti sul campione. Misurando l'altezza di una serie di punti disposti a griglia sul campione si riesce a tracciare una mappa topografica della superficie indagata [39].

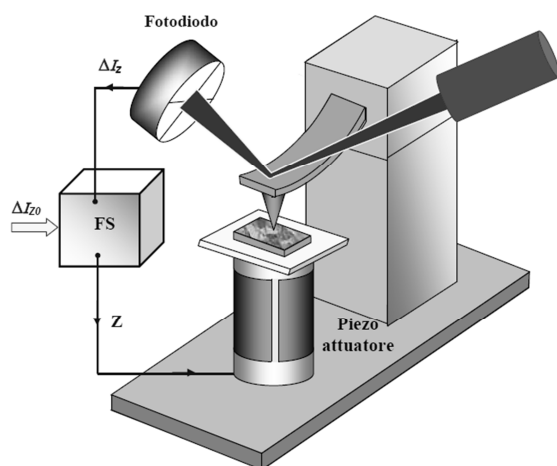


Figura A.8, Schema semplificato di funzionamento di un microscopio AFM. [39]

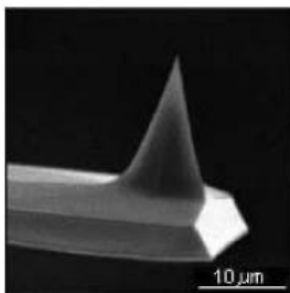


Figura A.9, immagine SEM della punta di un microscopio AFM. [39]

A.4 MICRODUROMETRO E NANOINDENTAZIONE

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

Entrambi gli strumenti seguono il medesimo principio di funzionamento: esercitando una certa pressione con un indentatore di diamante, di geometria nota, sulla superficie del campione esso la penetrerà per una profondità legata alla durezza del campione stesso. Anche la costruzione è la medesima, entrambi comprendono un porta campione mobile, un indentatore di diamante che può essere abbassato fino alla superficie del campione per eseguire la misura ed un microscopio per osservare le impronte effettuate.

Nel caso del microdurometro la misura della durezza viene ricavata osservando, tramite microscopio, le impronte lasciate dall'indentatore (di tipo Vickers, **Fig. A.10**) e misurandone le diagonali da inserire poi nella formula: $HV = 1.854 \times g / d^2$, dove g corrisponde al peso in Kg applicato alla punta e d alla media delle due diagonali in mm [40].

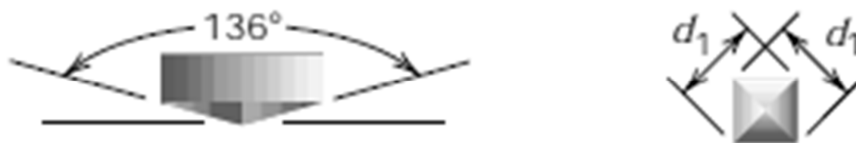


Figura A.10, geometria dell'indentatore Vickers. [40]

Nel caso della prova di nanoindentazione, invece, si misura direttamente lo spostamento della punta, di tipo Berkovich, che penetra nel materiale. Dato che la penetrazione è dovuta sia alla deformazione plastica del campione, che alla deformazione elastica, si riescono così a calcolare sia la durezza che il modulo di Young del materiale in esame. In particolare durante la penetrazione della punta, nella fase di carico, viene misurata la massima penetrazione raggiunta, una volta rimossa la punta l'impronta, risentendo dell'elasticità del campione, si rimpicciolirà permettendo così di misurare una seconda profondità dovuta solo alla deformazione plastica (Fig. A.11) [41].

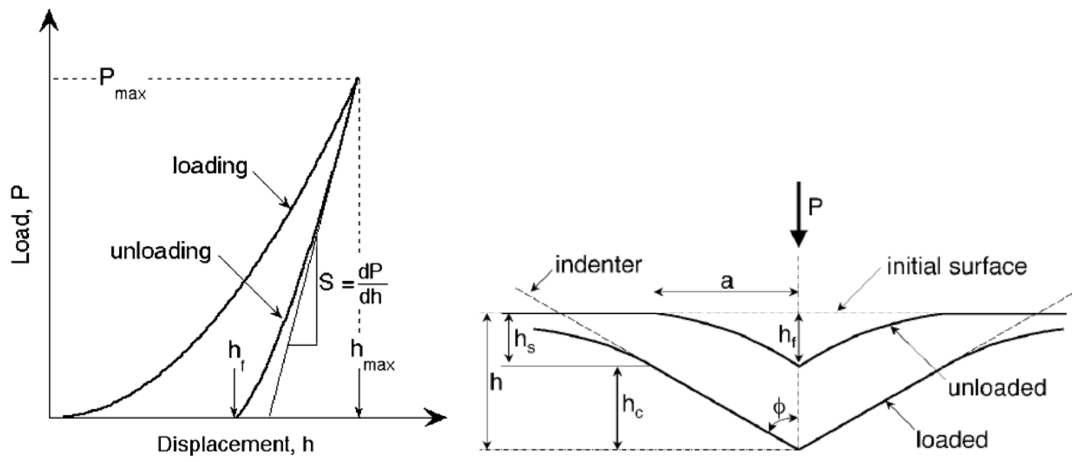


Figura A.11, andamento della profondità di penetrazione in funzione del carico applicato (sinistra) ed impronta risultante con e senza carico applicato (destra).^[41]

A.5 SCRATCH TEST

Lo *scratch test* è una prova che permette di valutare l'adesione di un rivestimento, generalmente ceramico, al substrato che ne è stato rivestito. L'apparecchio utilizzato per queste prove è il modello Scratch Tester Millennium 200 della ditta Tribotechnic. Esso si compone un supporto porta campione, che può essere mosso lungo le coordinate XY, e di un asta con punta in diamante Rockwell C 120 (punta conica con angolo di 120°) che va a sfregare contro la superficie del campione sotto ad un carico noto crescente producendovi un graffio (Fig. A.12).

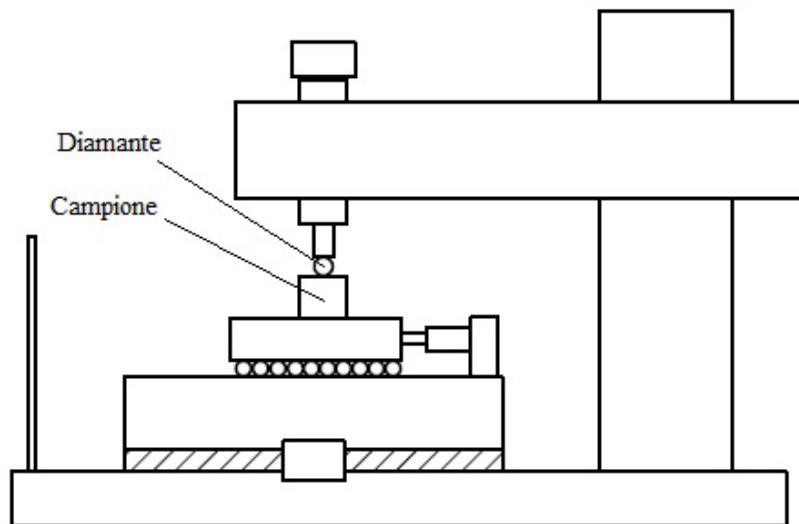


Figura A.12, schema generico di uno *scratch tester*. [30]

Il graffio prodotto durante lo *scratch test* viene poi osservato tramite microscopio per osservare le tipologie di cedimento e determinare i carichi corrispondenti. Si identificano pertanto tre carichi critici (Fig. A.13):

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

Per ognuno di questi carichi critici sono riportate dalla normativa ISO 20502 (2005) molteplici varianti di distacco, che indicano diversi tipi di comportamento del rivestimento [30].

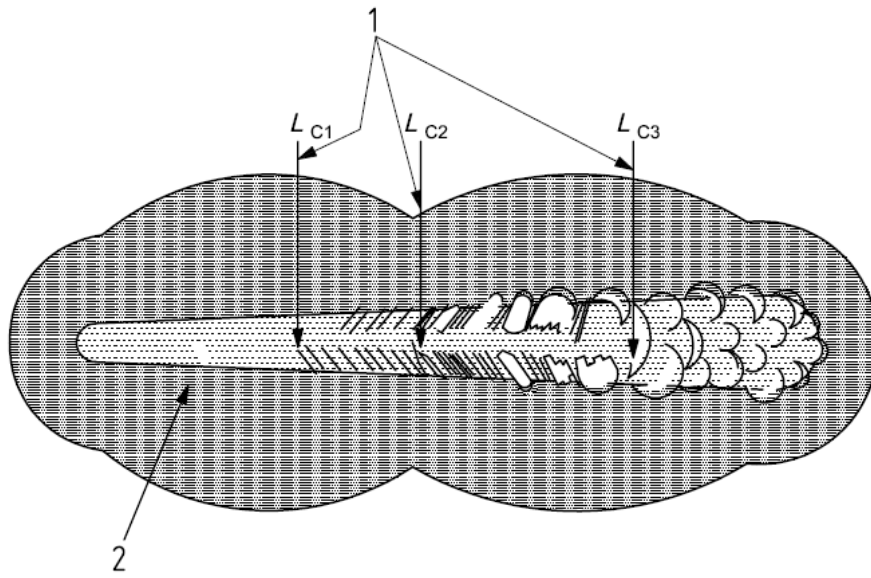


Figura A.13, carichi critici di distacco, osservabili su di un graffio, prodotto durante *scratch test*.^[30]

A.6 SPETTROSCOPIA MICRO-RAMAN

L'apparecchio che si è utilizzato per questo lavoro di tesi è il Renishaw inVia abbinato al microscopio Leica DMLM. La spettroscopia Raman è una particolare tecnica spettroscopica che permette un'indagine strutturale dei campioni analizzandone il comportamento vibrazionale e rotazionale delle molecole, i vari legami, l'ambiente chimico, la fase e la struttura cristallina. Particolarmente degna di nota è la sua capacità di registrare spettri molecolari ad alta risoluzione spaziale (fino ad $1\mu\text{m}$). La Spettroscopia Raman permette l'indagine non distruttiva degli oggetti nonché l'esame di campioni inglobati. [44]

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

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

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

- l'effetto Rayleigh in cui una piccola parte del fascio incidente (meno dell'1%) viene diffusa elasticamente, ossia con la medesima frequenza di incidenza, l'intensità della diffusione risulta direttamente proporzionale alla quarta potenza della v della luce incidente, questo fenomeno costituisce l'evento più frequente;
- l'effetto Raman in cui una percentuale di luce ancora minore (meno di 1 ppm) subisce diffusione anelastica, viene cioè diffusa con una frequenza più alta o più bassa di quella originaria; la differenza di energia tra i fotoni incidenti e quelli diffusi anelasticsearchamente corrisponde ai livelli energetici vibrazionali della molecola diffondente [45].

Sia nelle interazioni elastiche, che generano la diffusione Rayleigh (**Fig. A.14**), sia in quelle anelastiche, si può immaginare che le molecole colpite passino ad uno stato energetico "virtuale" $h\nu_0$, da cui decadono emettendo fotoni. L'interazione anelastica ha due possibilità:

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

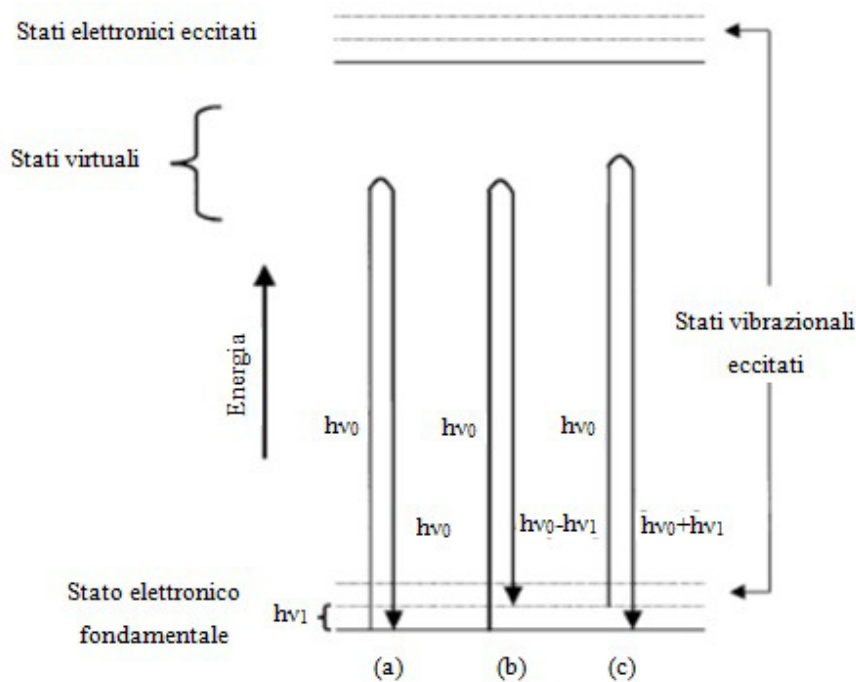


Figura A.14, scambi di energia coinvolti nella diffusione Rayleigh (a) e nella diffusione Raman (di tipo Stokes (b) e anti-Stokes (c)).

Lo spettro Raman di una molecola irraggiata da luce monocromatica sarà quindi caratterizzato da tre tipi di segnali (**Fig. A.15**):

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

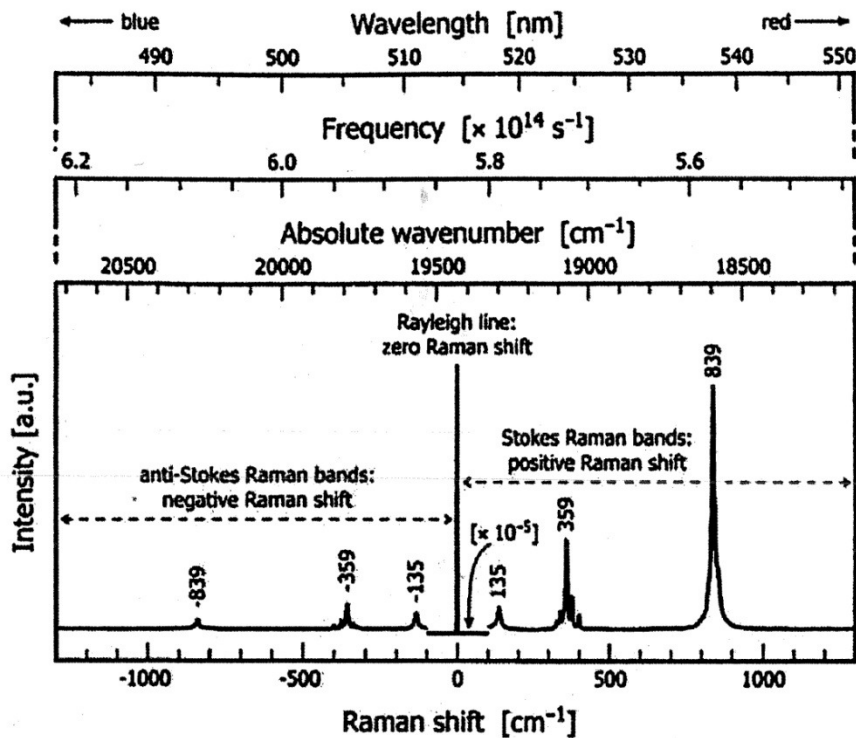


Figura A.15, spettro Raman: linee Rayleigh, Stokes ed anti-Stokes. ^[45]

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

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

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

In un tipico esperimento Raman un laser viene focalizzato sul campione attraverso una serie di obiettivi (5x, 10x, 20x, 50x), grazie ai quali si può raggiungere una risoluzione spaziale di $\sim 1 \mu\text{m}^2$. La radiazione raggiunge il campione con una potenza settata tramite una serie di filtri a differente densità ottica, per evitare modificazioni dello stesso dovute a surriscaldamenti. La microscopia Raman adotta essenzialmente la configurazione dello spettrofotometro a

dispersione (con monocromatore). In questi strumenti, la luce diffusa è raccolta attraverso un filtro *notch* e focalizzata in un monocromatore che separa le differenti energie dello *scattering* Raman. Quindi la radiazione è focalizzata su un sensore CCD che la tramuta in un segnale elettrico che può essere gestito tramite computer (**Fig. A.16**).

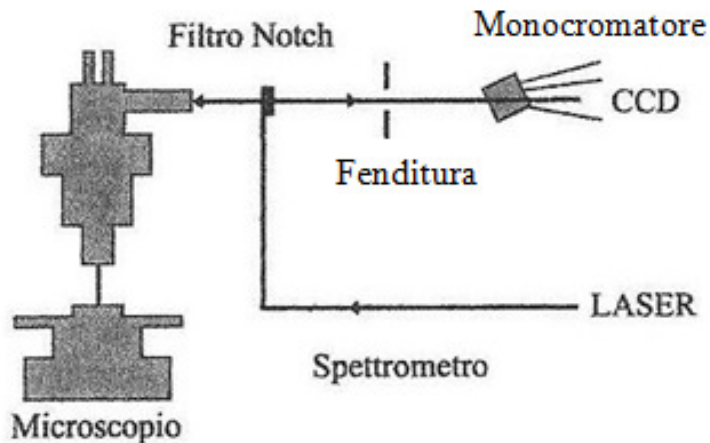


Figura A.16, schema di un microscopio interfacciato con sonda Raman.

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

- specificità dei risultati, ciascuno spettro Raman è una sorta di impronta digitale della molecola esaminata,
- grande diffusione di banche dati spettrali, che permettono un veloce confronto con i risultati sperimentali,
- il campione non richiede nessuna manipolazione particolare,
- possibilità di analizzare con successo sia campioni organici che campioni inorganici,
- uso combinato di apparecchiature standard con microscopi ottici che ha sviluppato la branca del micro-Raman, particolarmente adatta all'analisi di micro-campioni [44] [45].

Appendice B: DOCUMENTAZIONE INTEGRALE DELLE PROVE TRIBOLOGICHE

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

B.1 Risultati della prima serie

B.1.1 Campione K127 contro cilindro nitruato

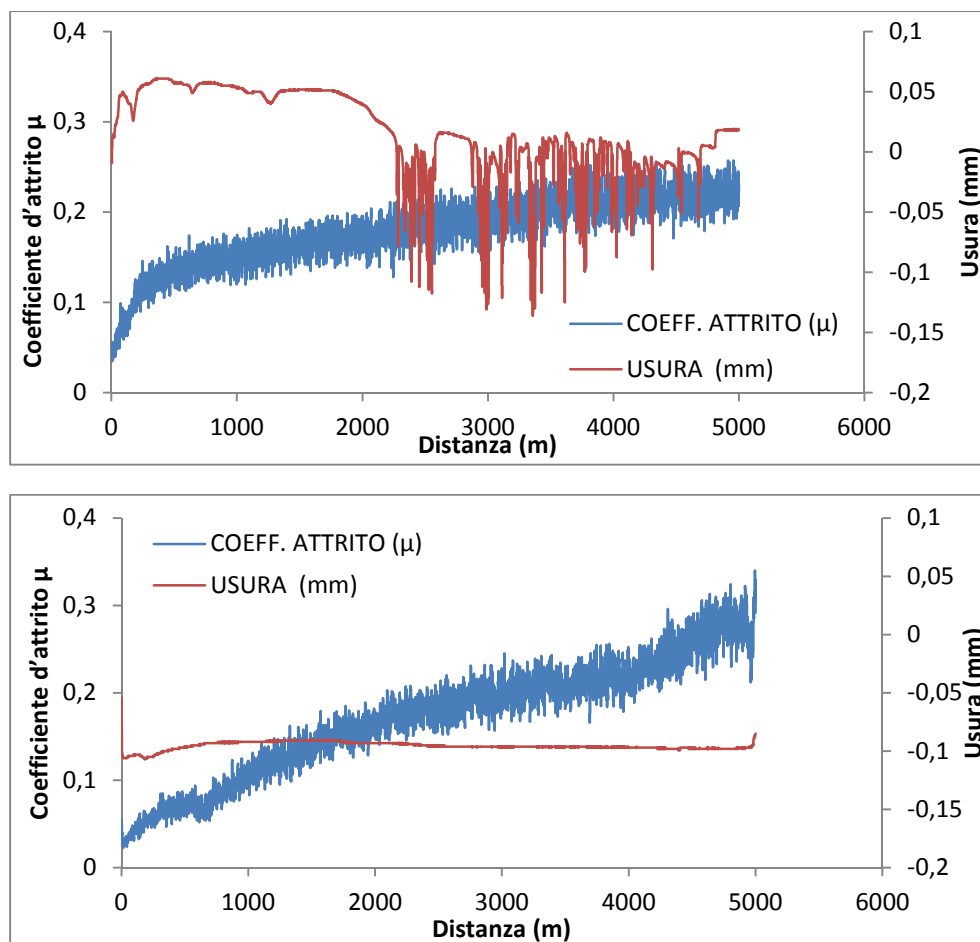


Figura B.1 , andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione K127 contro il cilindro nitruato.

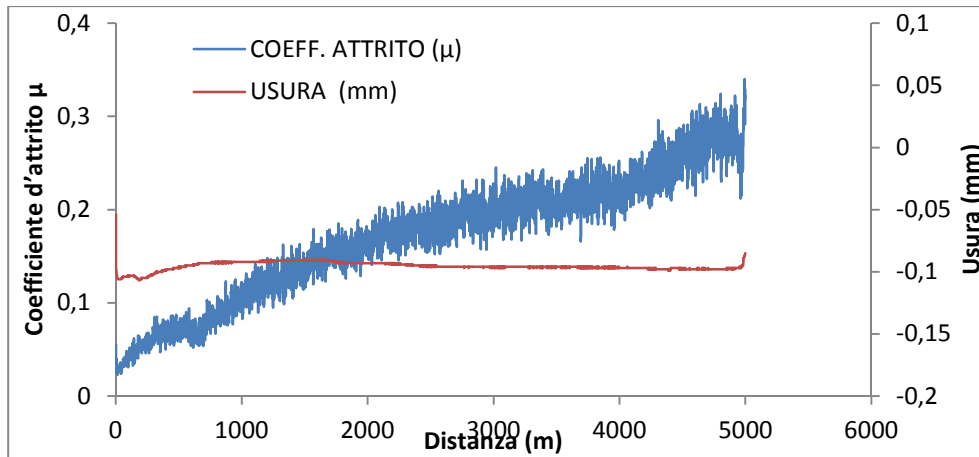


Figura B.1 , andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione K127 contro il cilindro nitruato.

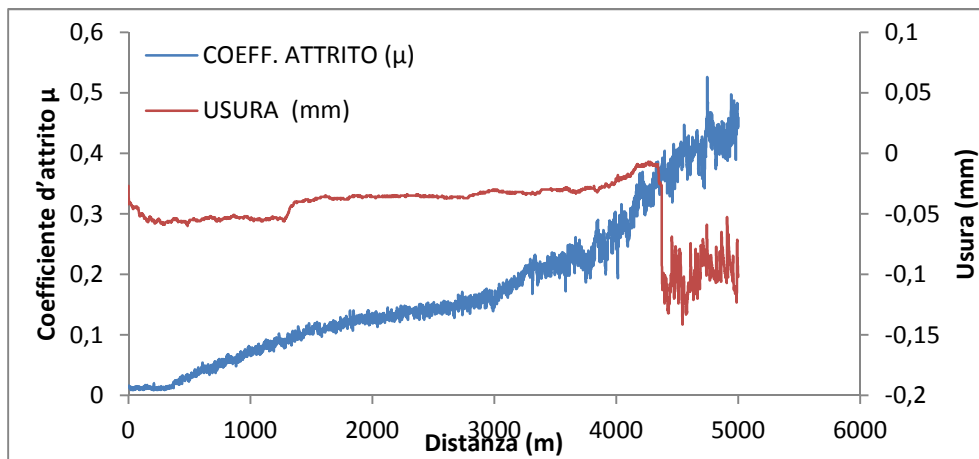
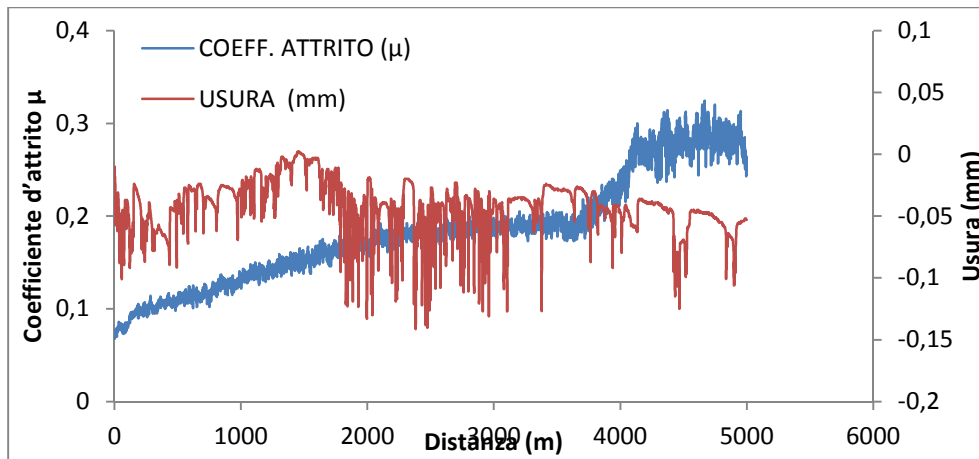


Figura B.2 , andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione K127 contro il cilindro nitruato.

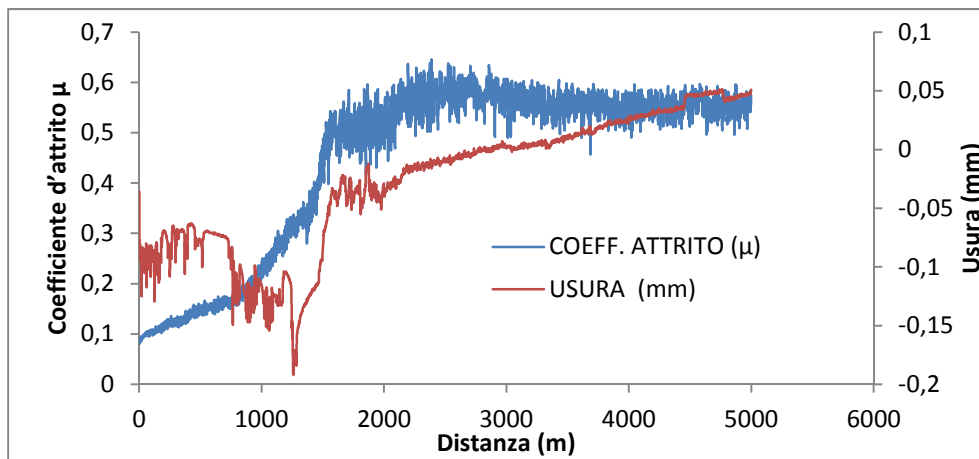
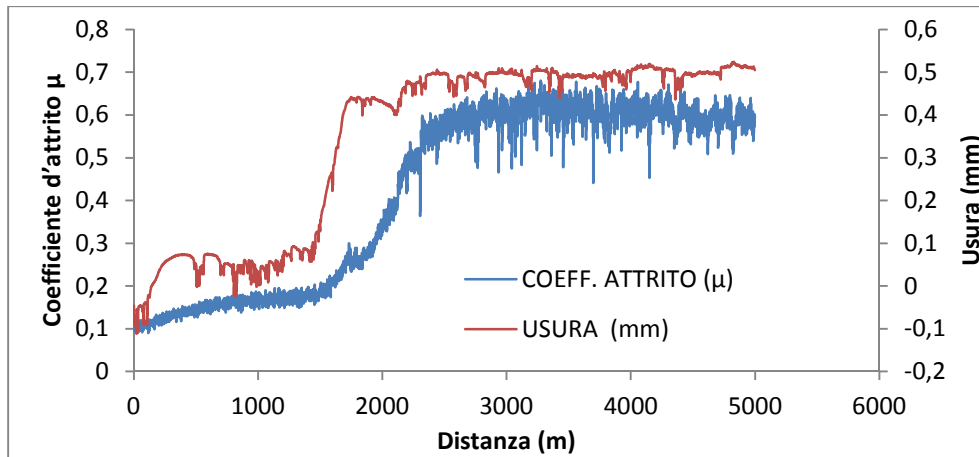


Figura B.3 , andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione K127 contro il cilindro nitrurato.

B.1.2 Campione BREDA contro cilindro nitrurato

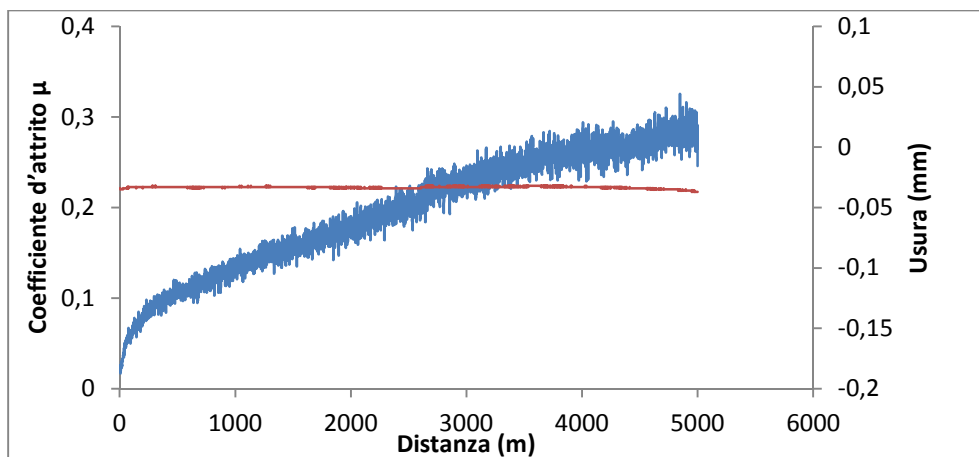


Figura B.4 , andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione BREDA contro il cilindro nitrurato.

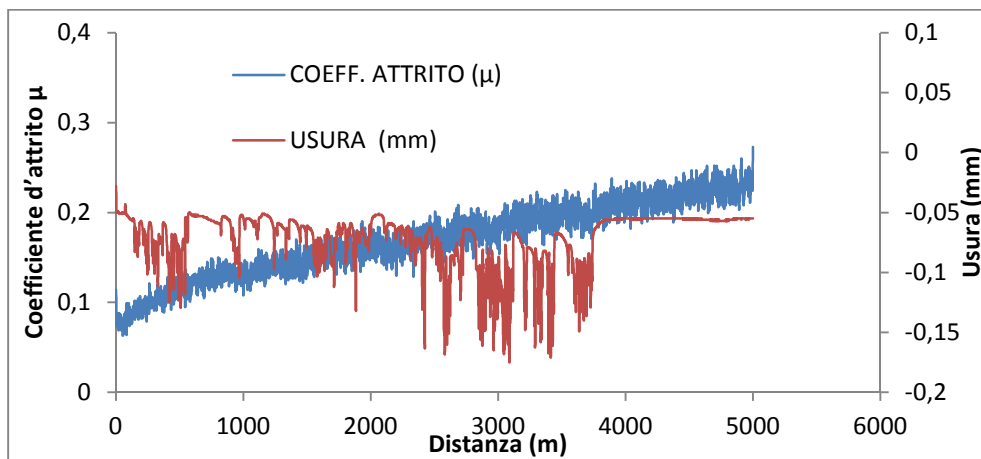
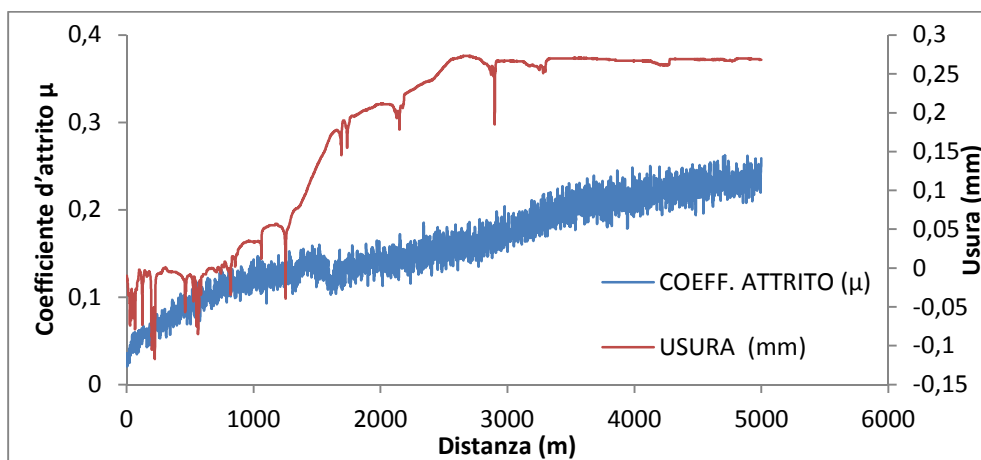
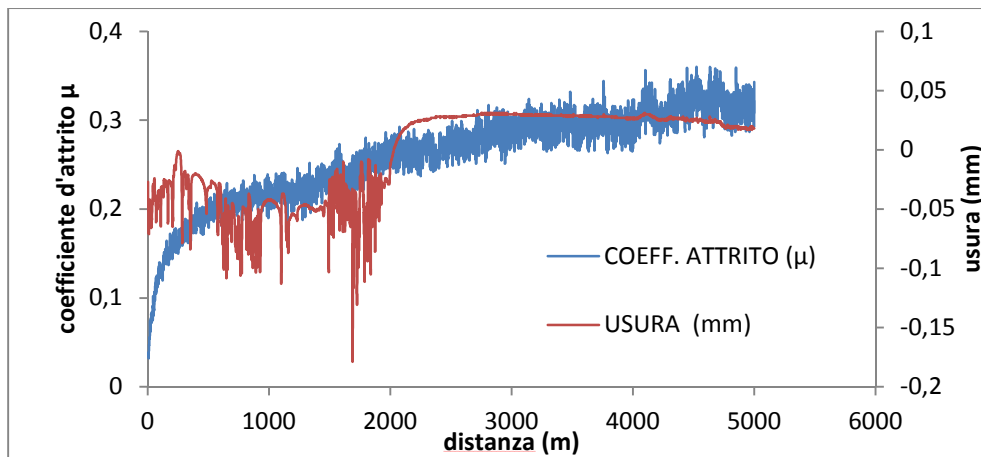


Figura B.4 , andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione BREDA contro il cilindro nitruato.

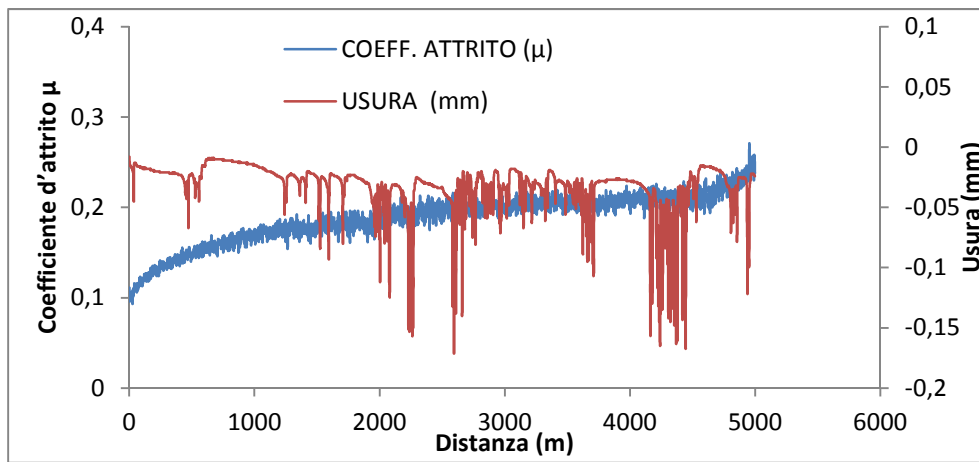
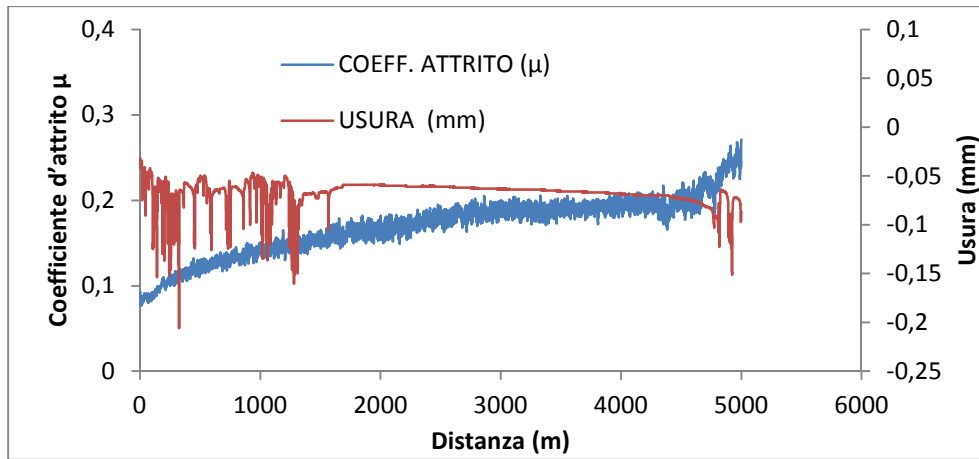


Figura B.5, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione BREDA contro il cilindro nitrurato.

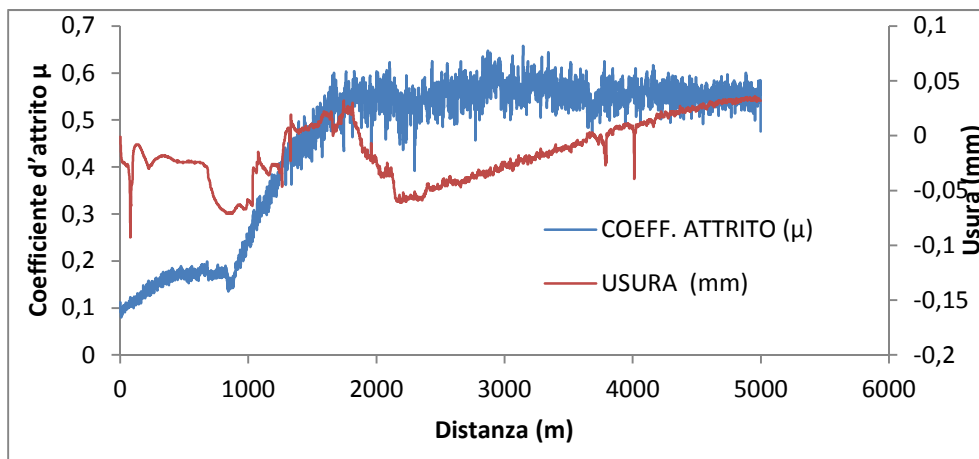


Figura B.6, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione BREDA contro il cilindro nitrurato.

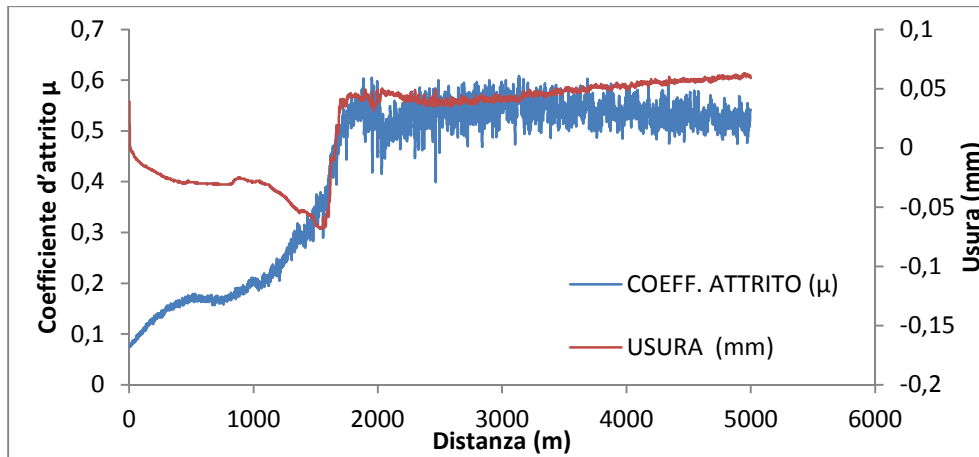


Figura B.6, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione BREDA contro il cilindro nitrurato.

B.1.3 Campione WD contro cilindro nitrurato

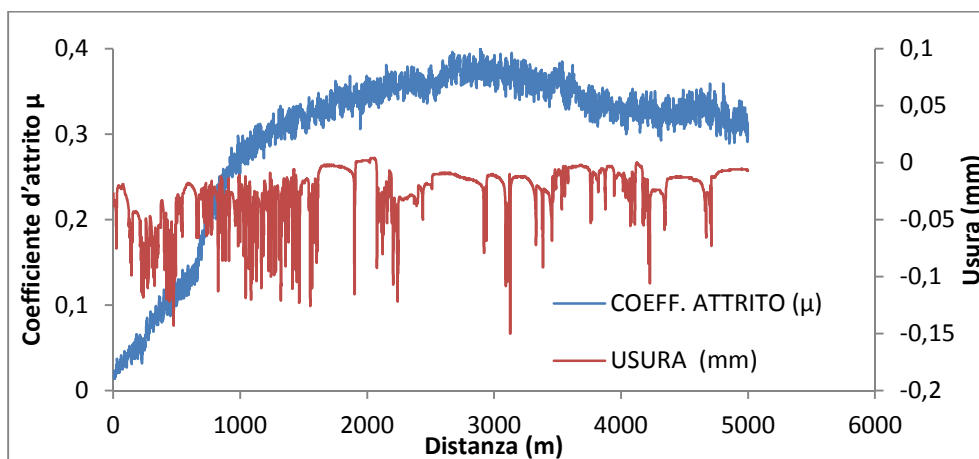
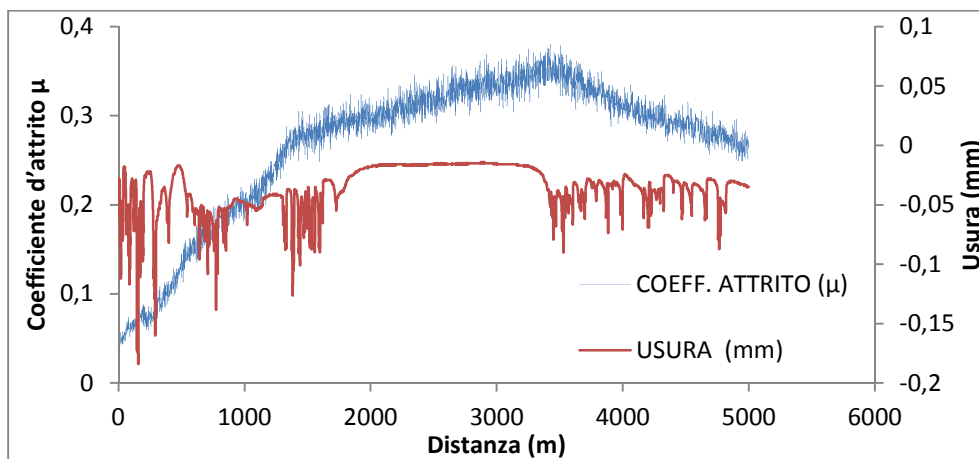


Figura B.7, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WD contro il cilindro nitrurato.

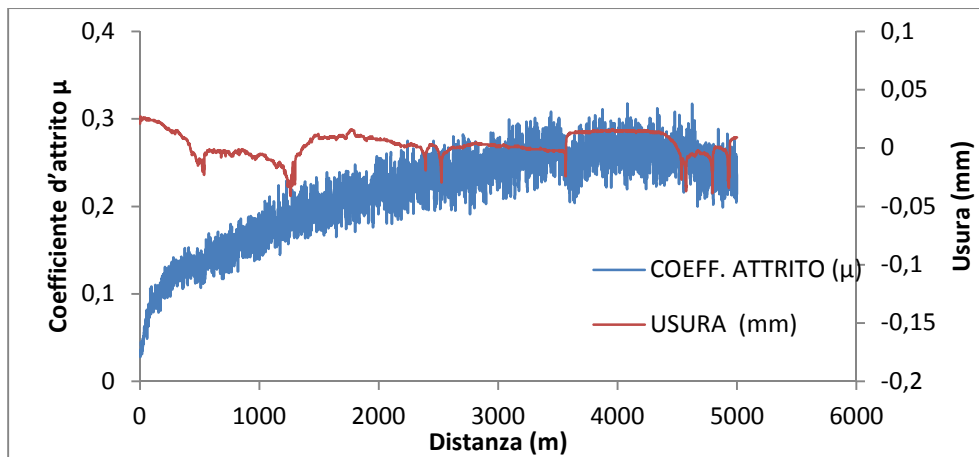


Figura B.7, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WD contro il cilindro nitrurato.

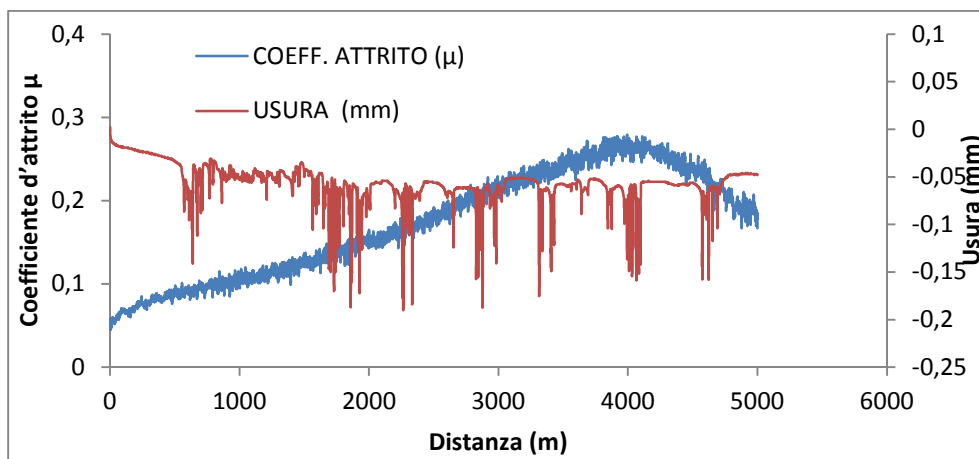
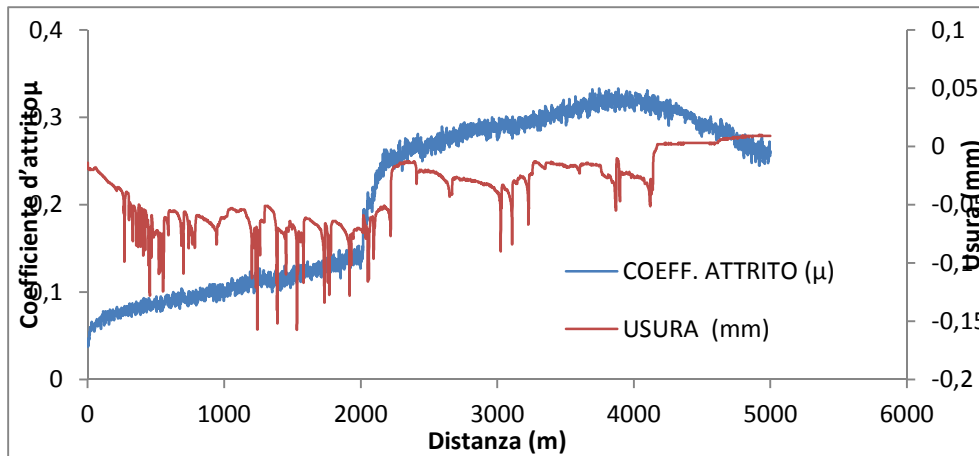


Figura B.8, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione WD contro il cilindro nitrurato.

B.1.4 Campione WSD contro cilindro nitrurato

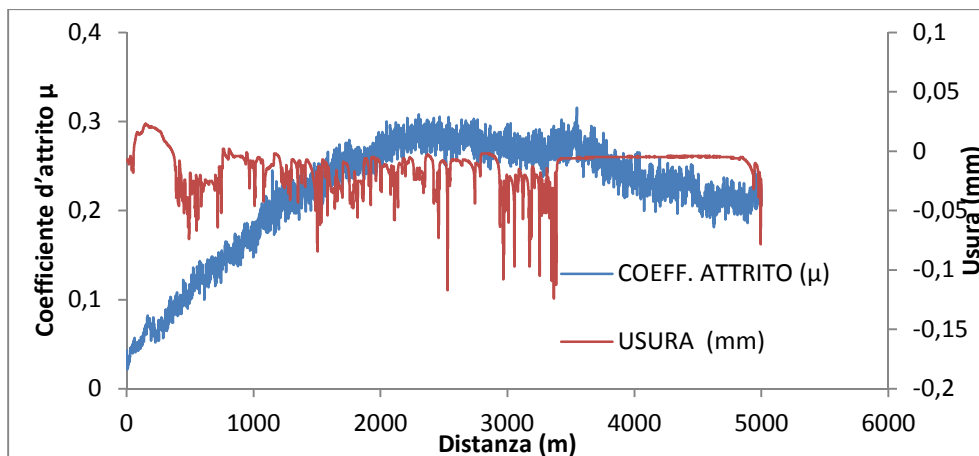
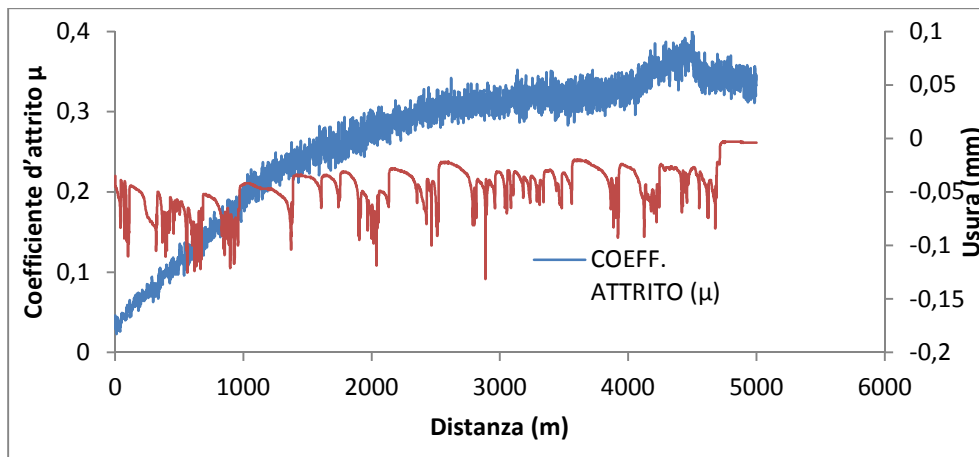
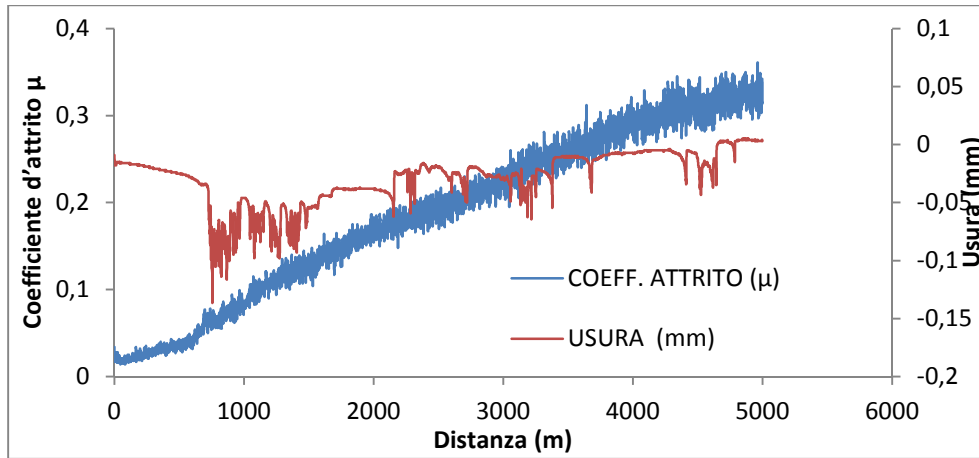


Figura B.9, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WSD contro il cilindro nitrurato.

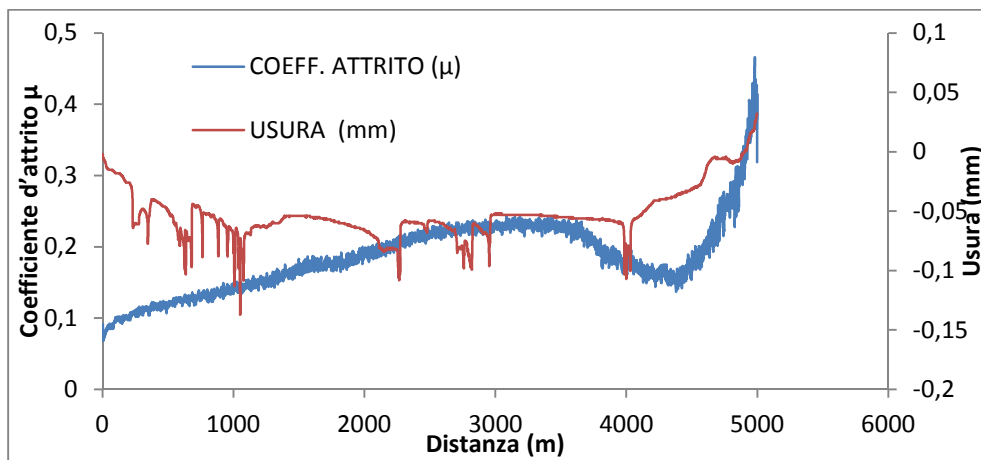
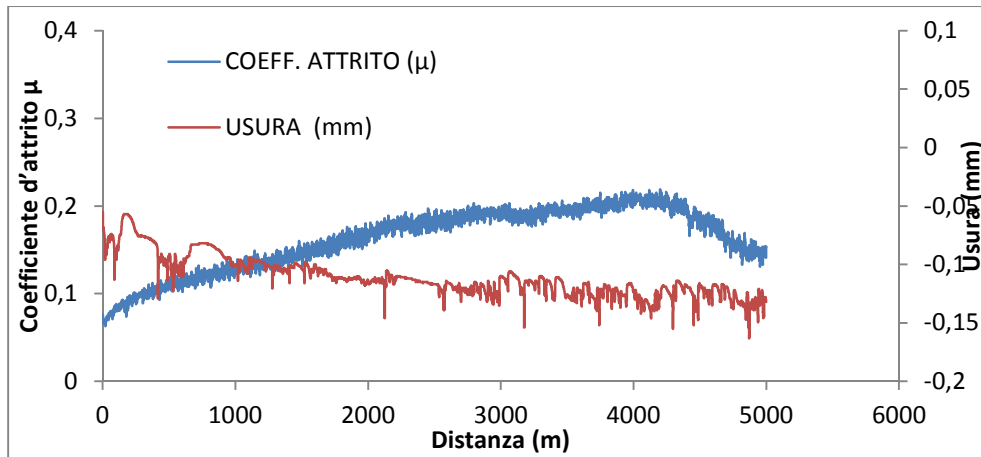


Figura B.10, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione WSD contro il cilindro nitruato.

B.1.5 Campione WSDM contro cilindro nitruato

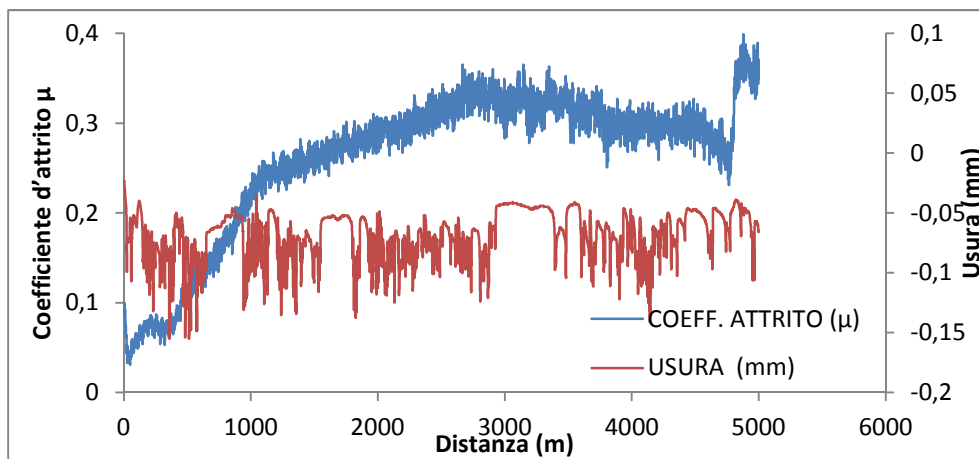
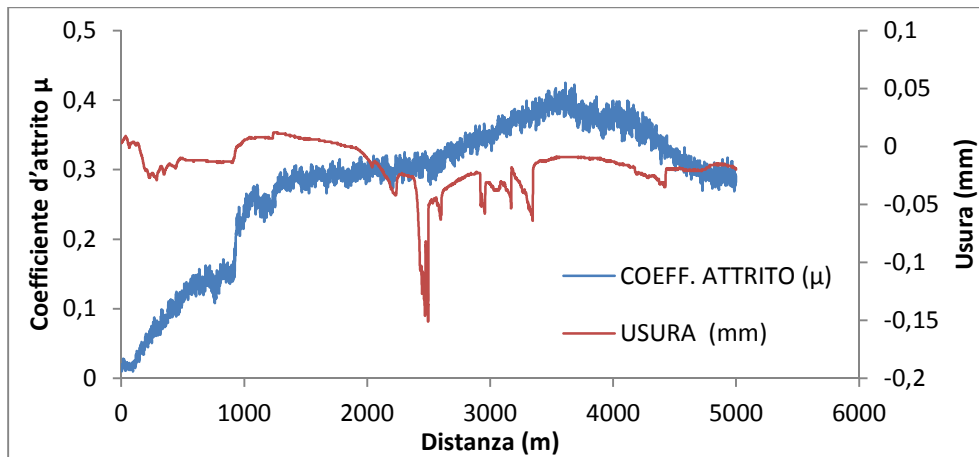


Figura B.11, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato.

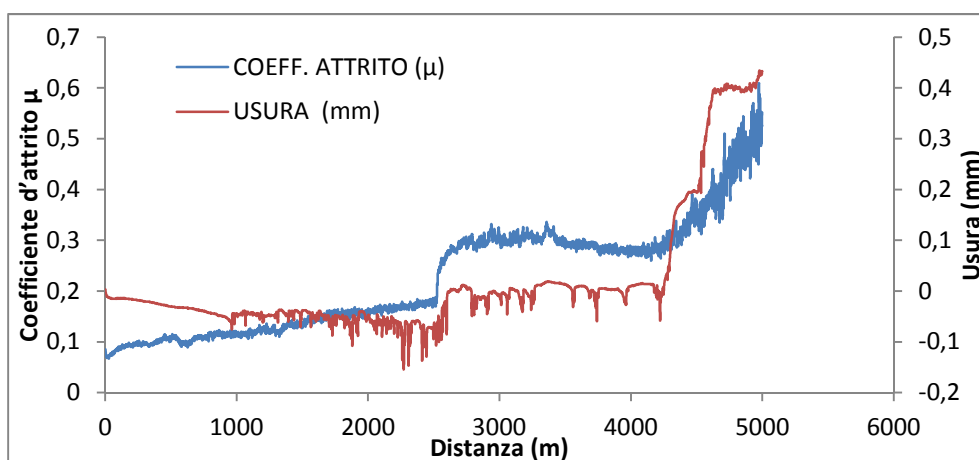


Figura B.12, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato.

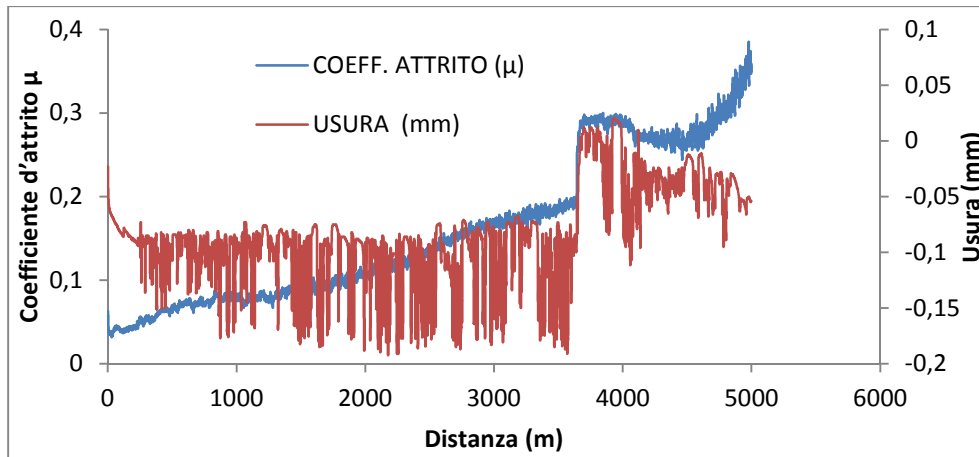


Figura B.12, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 20 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato.

B.2 Risultati della seconda serie

B.2.1 Campione K127 contro cilindro nitruato e rivestito

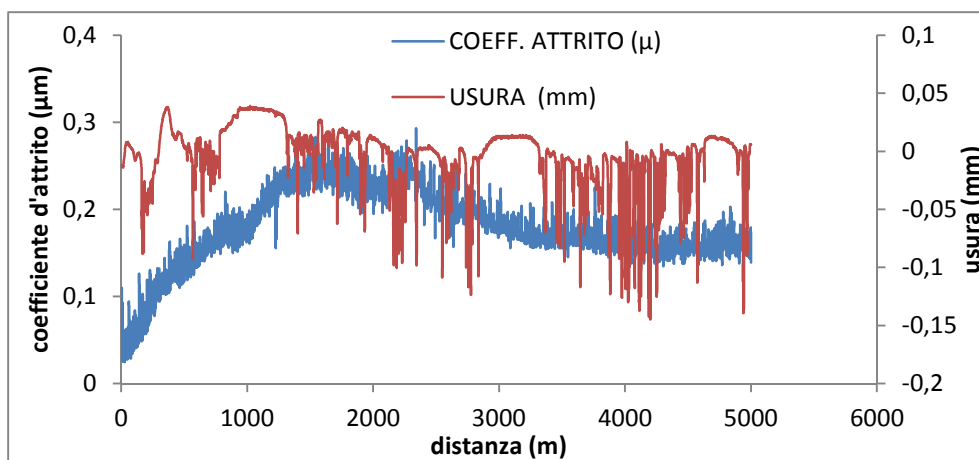
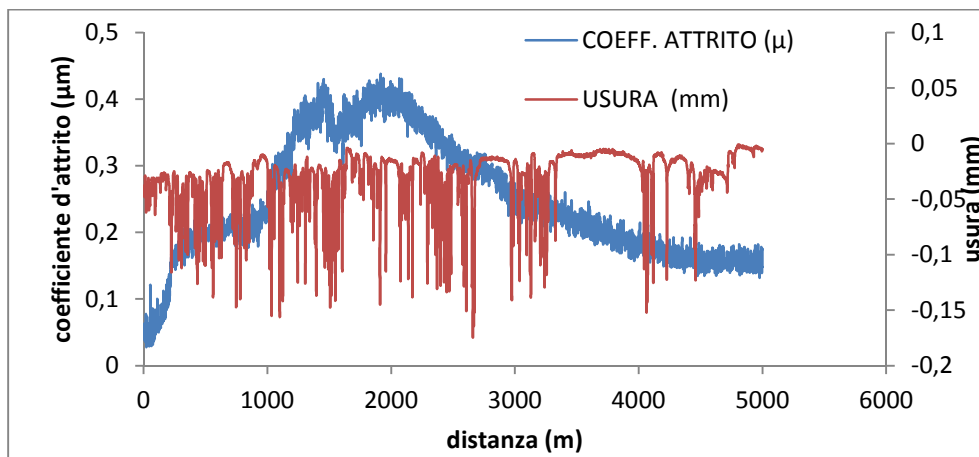


Figura B.13, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione K127 contro il cilindro nitruato e rivestito.

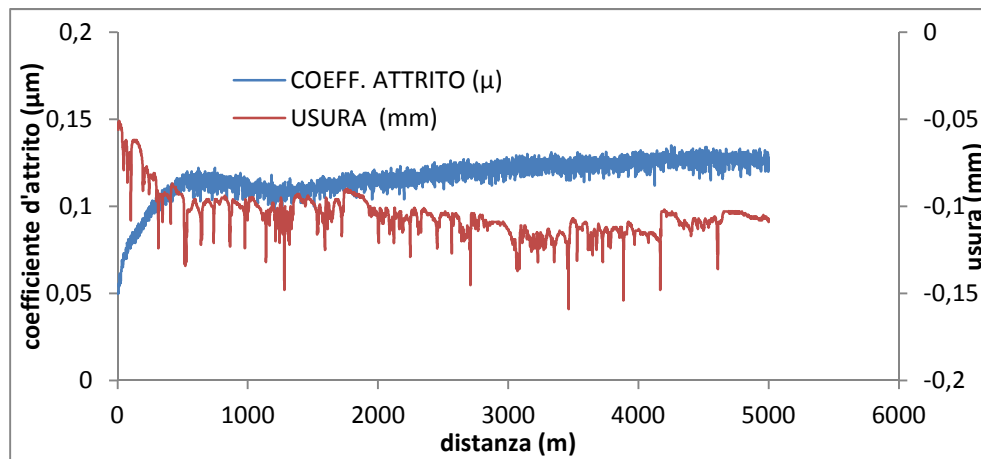
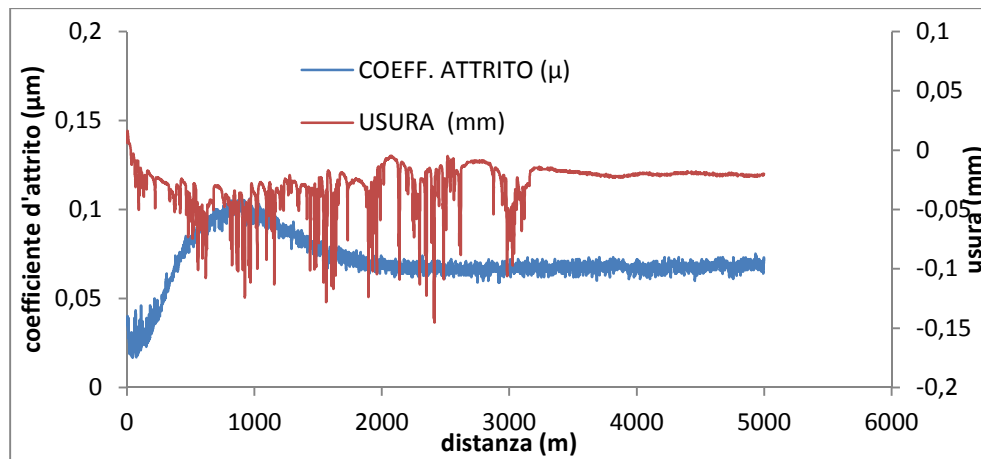


Figura B.14, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione K127 contro il cilindro nitruato e rivestito.

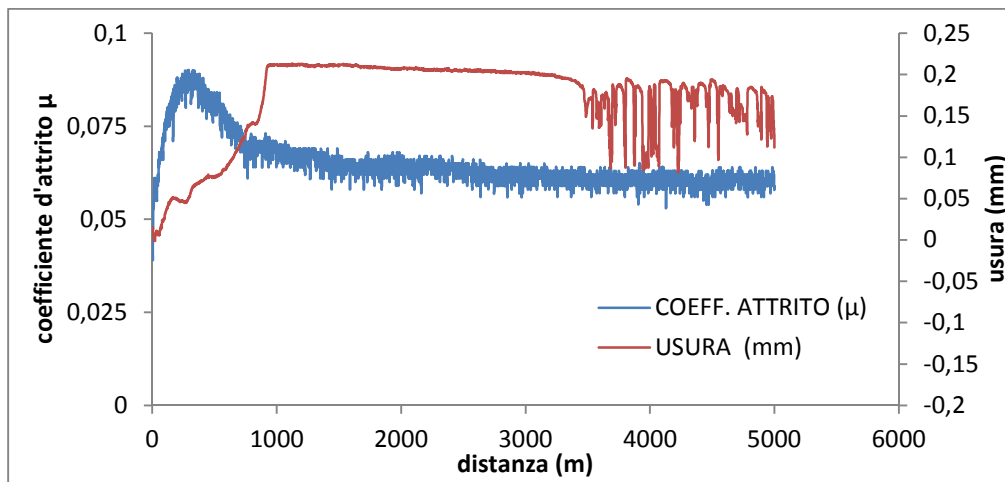
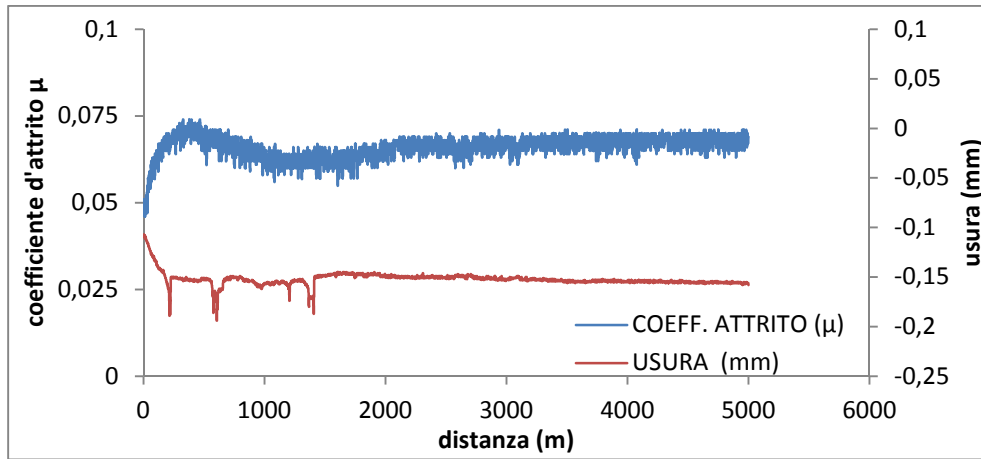


Figura B.15, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 80 N per il campione K127 contro il cilindro nitruato e rivestito.

B.2.2 Campione BREDA contro cilindro nitrurato e rivestito

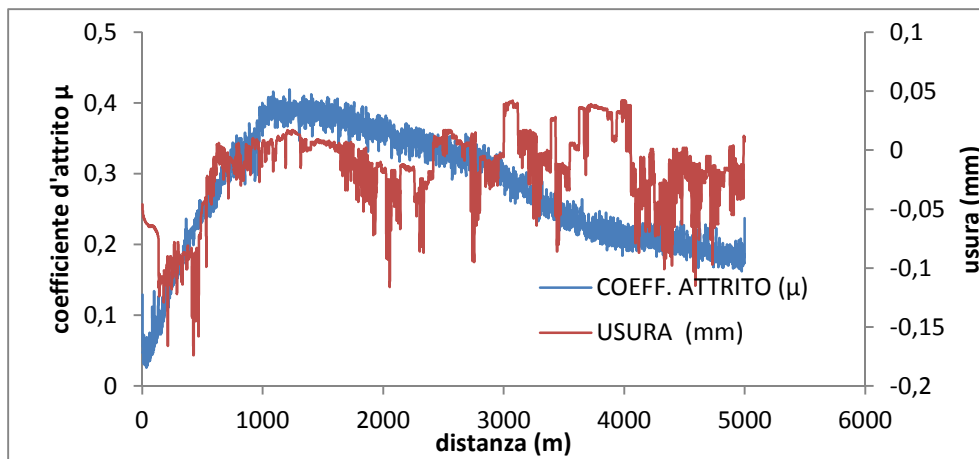
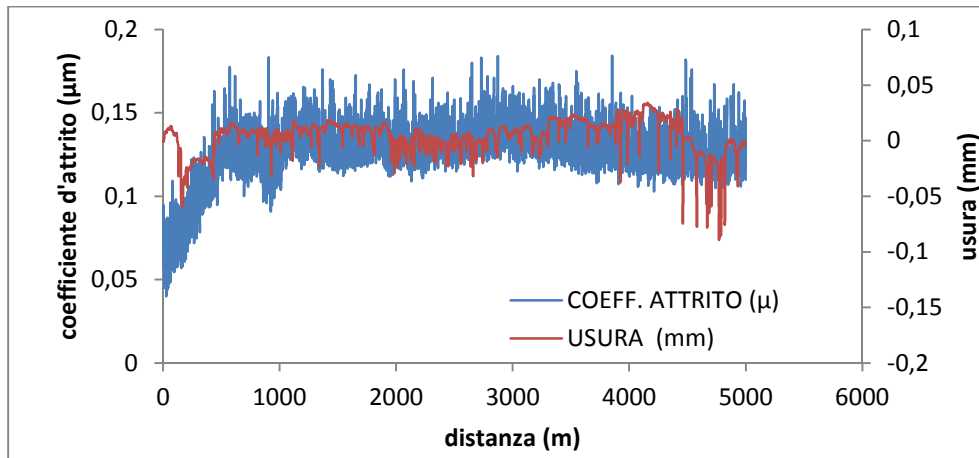


Figura B.16, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione BREDA contro il cilindro nitrurato e rivestito.

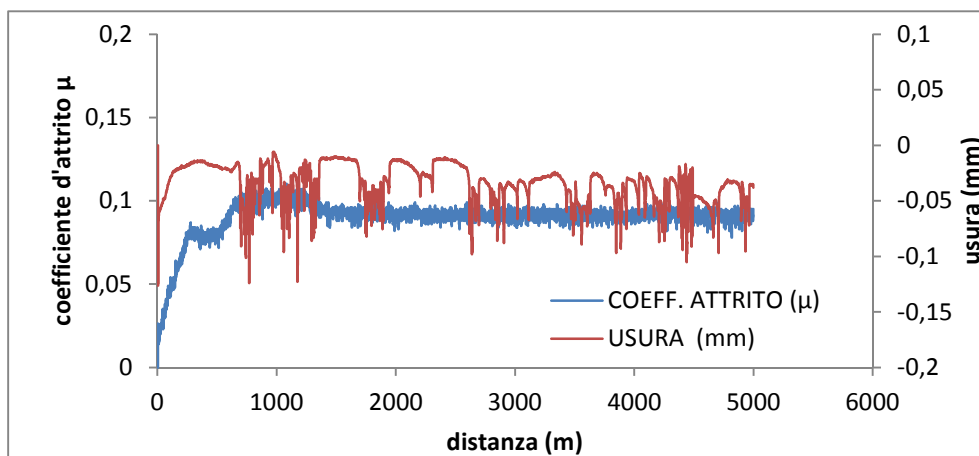


Figura B.17, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione BREDA contro il cilindro nitrurato e rivestito.

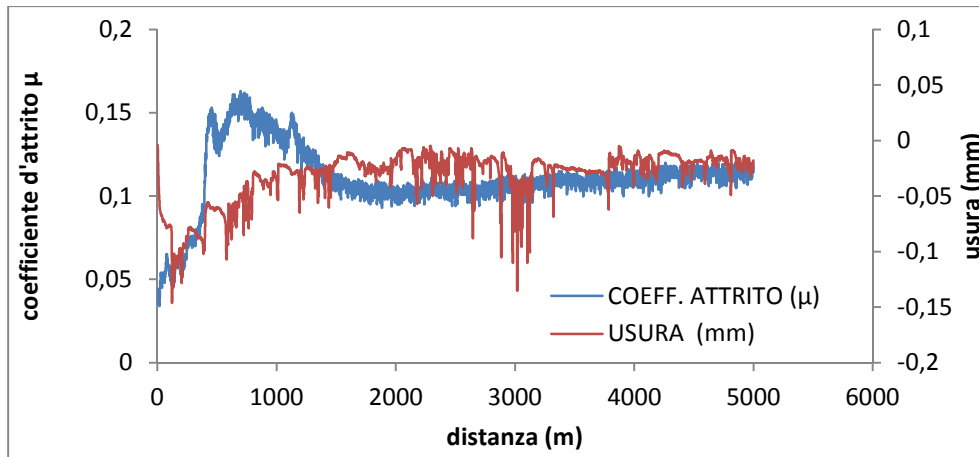


Figura B.17, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione BREDA contro il cilindro nitruato e rivestito.

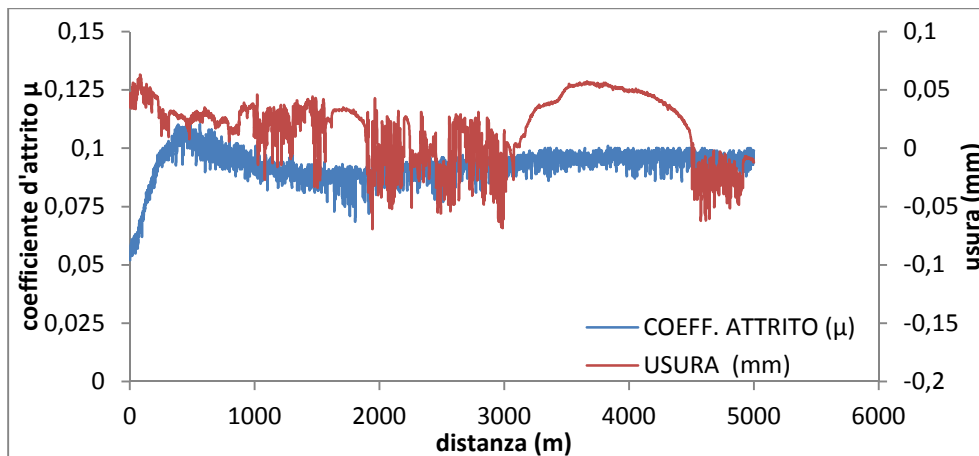
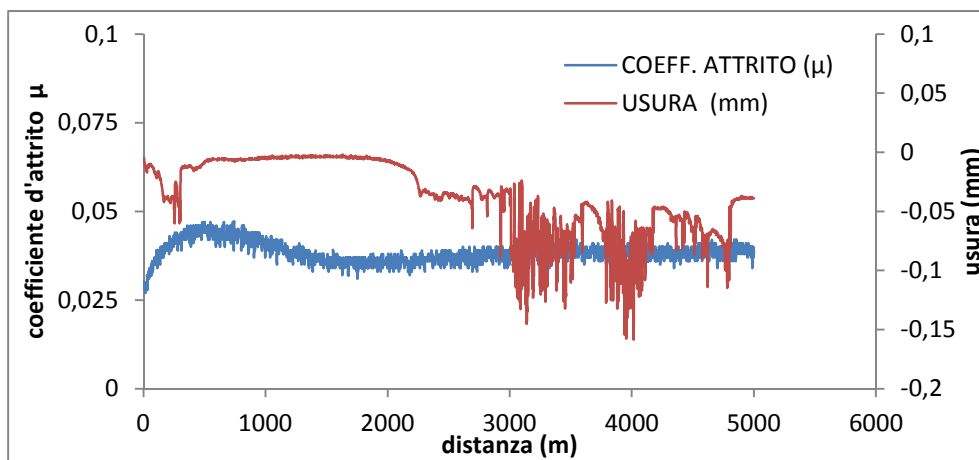


Figura B.18, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 80 N per il campione BREDA contro il cilindro nitruato e rivestito.

B.2.3 Campione WD contro cilindro nitruato e rivestito

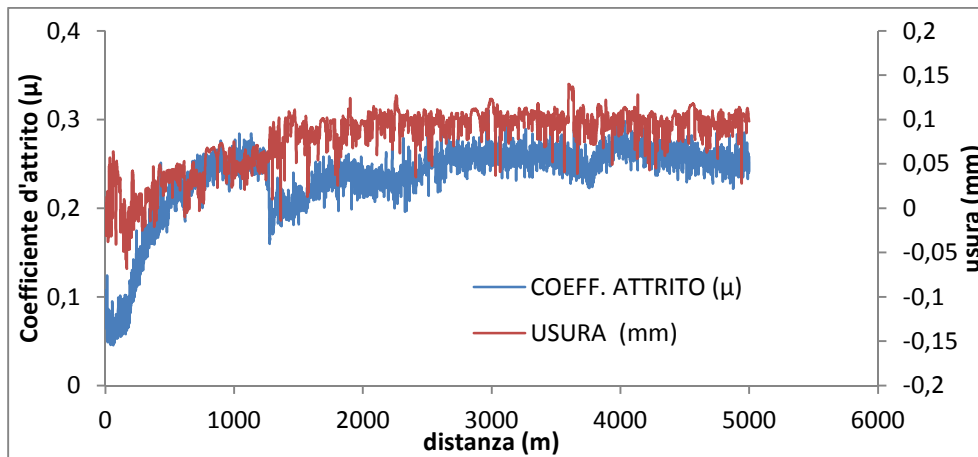
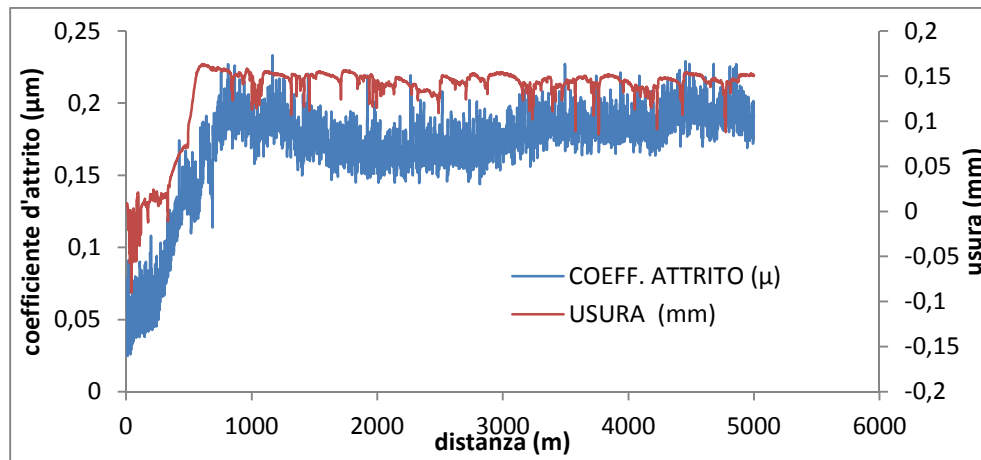


Figura B.19, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WD contro il cilindro nitruato e rivestito.

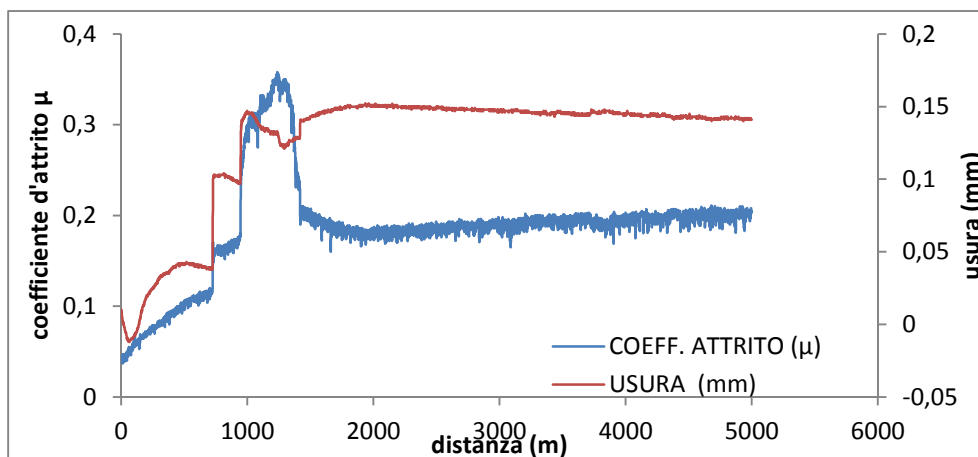


Figura B.20, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione WD contro il cilindro nitruato e rivestito.

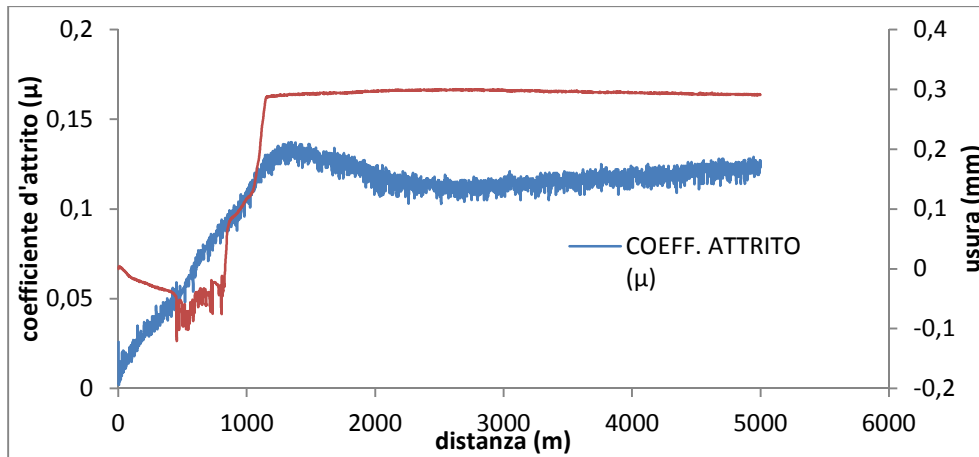


Figura B.20, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione WD contro il cilindro nitrurato e rivestito.

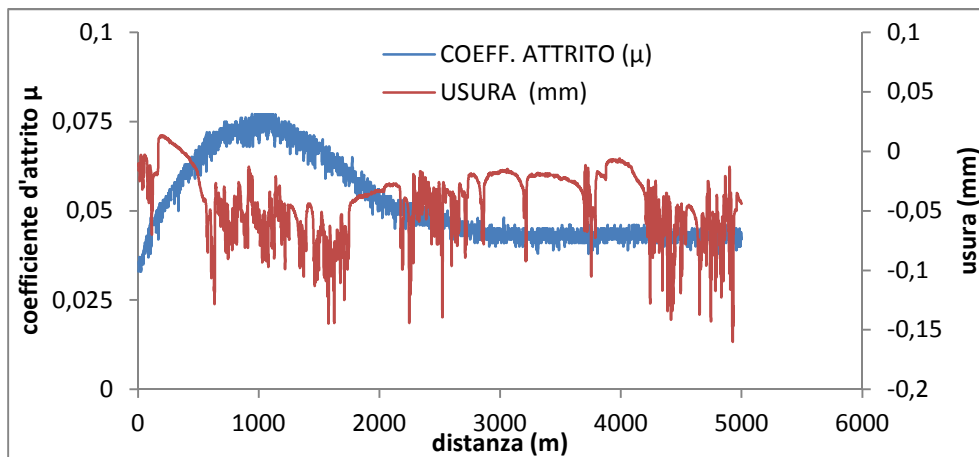
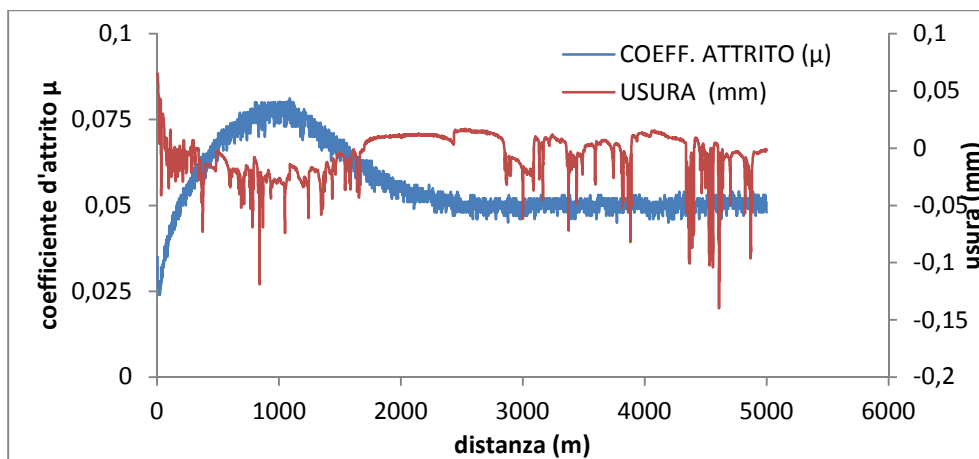


Figura B.21, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 80 N per il campione WD contro il cilindro nitrurato e rivestito.

B.2.4 Campione WSD contro cilindro nitruato e rivestito

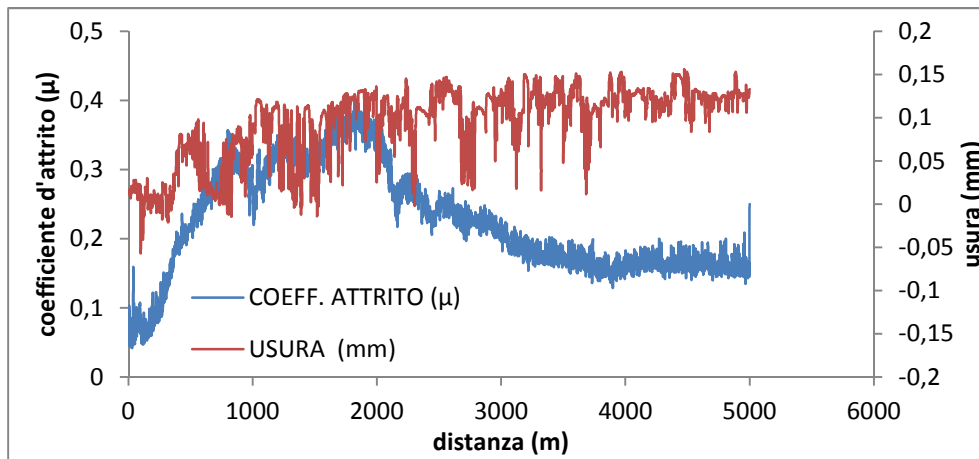
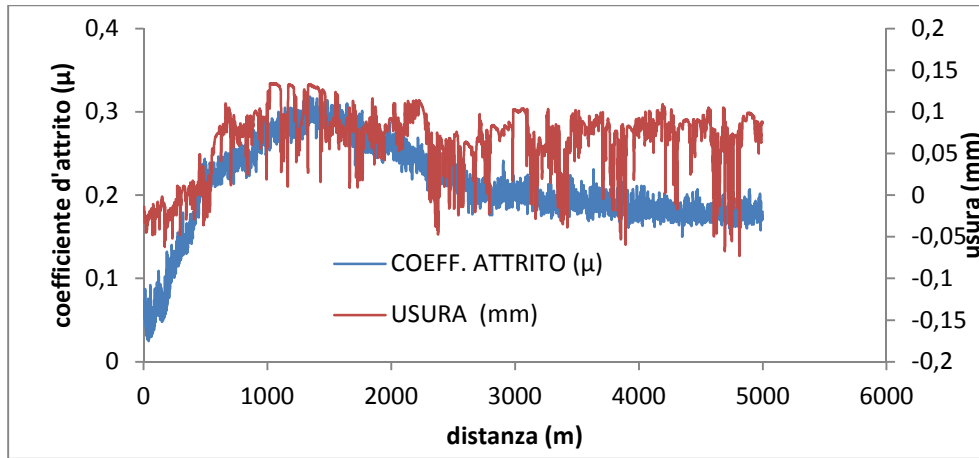


Figura B.22, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WSD contro il cilindro nitruato e rivestito.

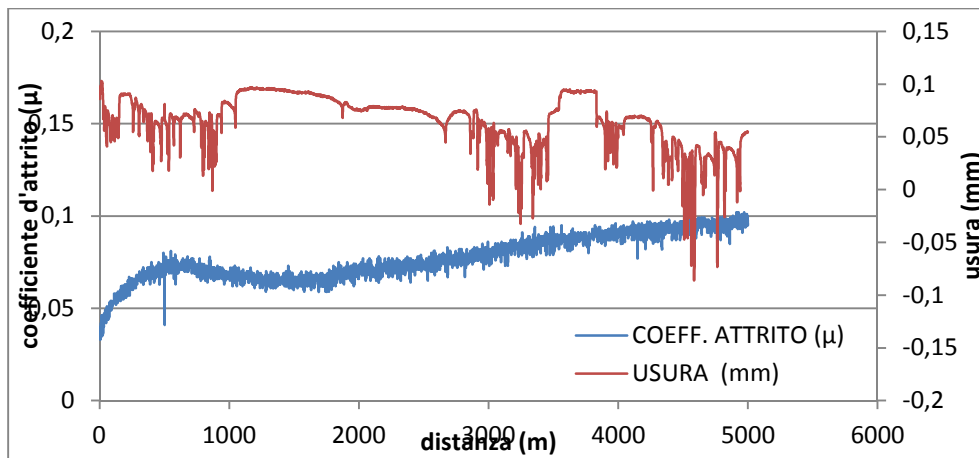


Figura B.23, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione WSD contro il cilindro nitruato e rivestito.

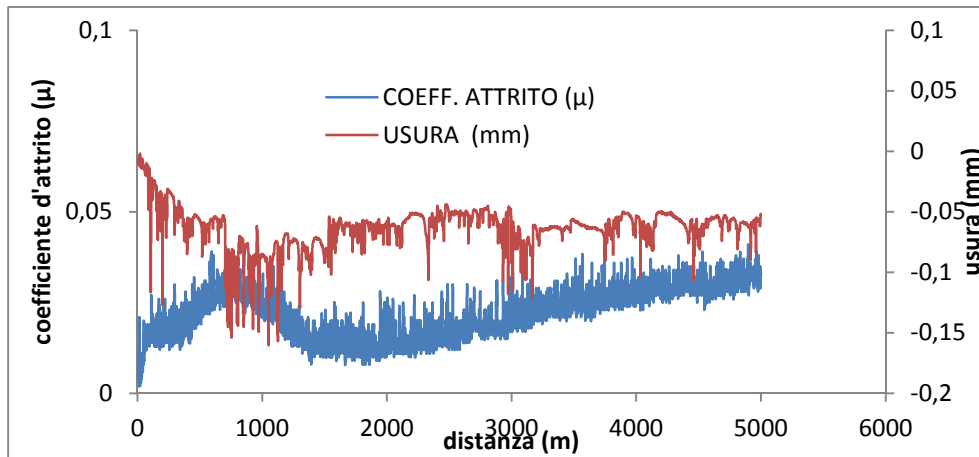


Figura B.23, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione WSD contro il cilindro nitruato e rivestito.

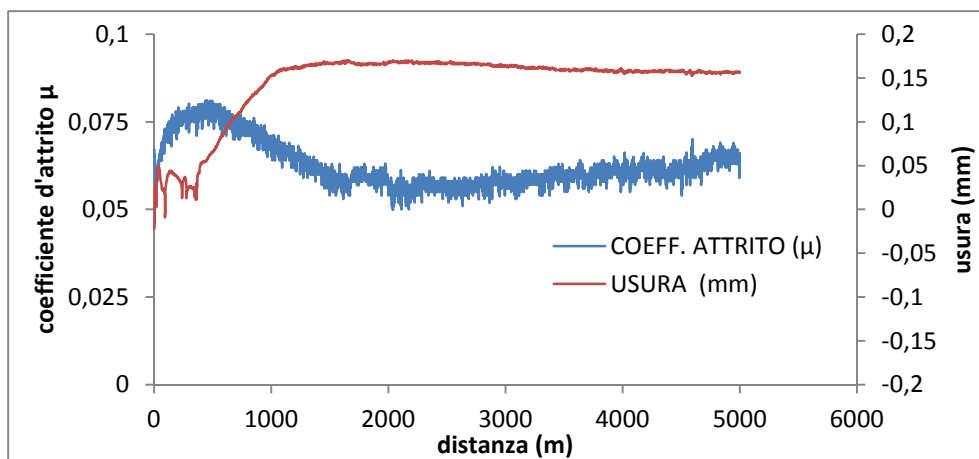
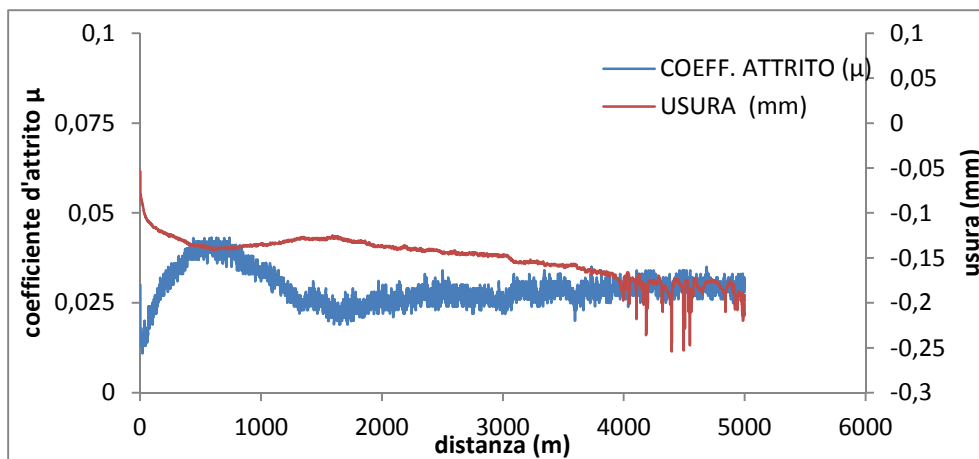


Figura B.24, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 80 N per il campione WSD contro il cilindro nitruato e rivestito.

B.2.5 Campione WSDM contro cilindro nitruato e rivestito

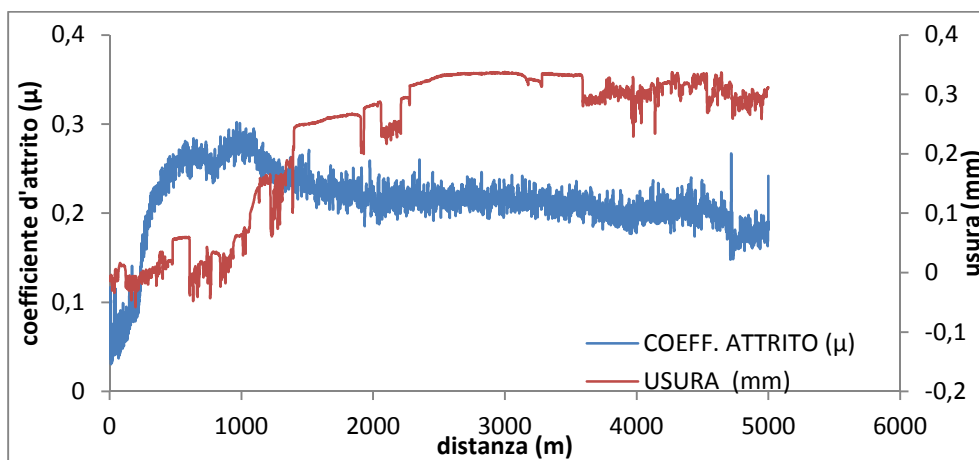
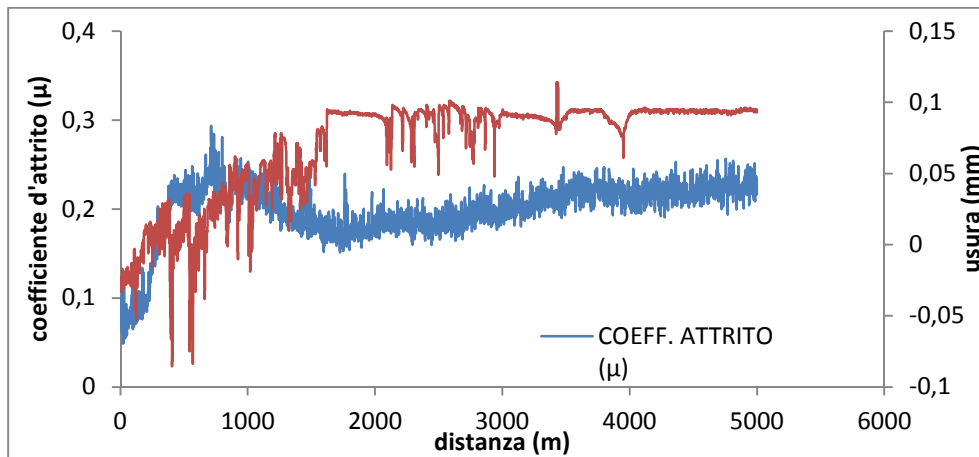


Figura B.25, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 10 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato e rivestito.

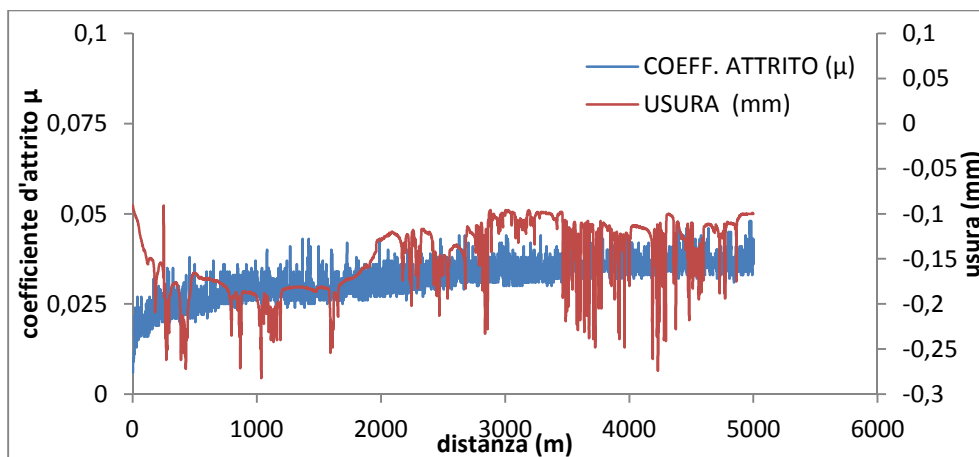


Figura B.26, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato e rivestito.

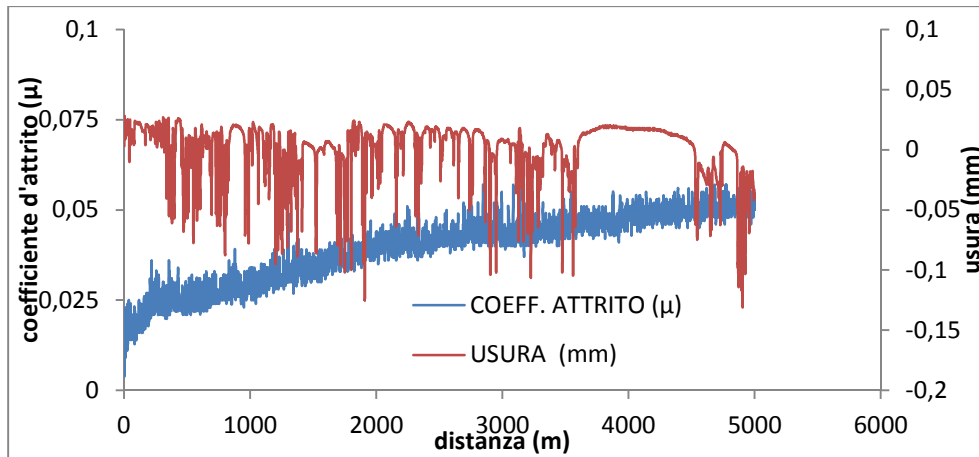


Figura B.26, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 40 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato e rivestito.

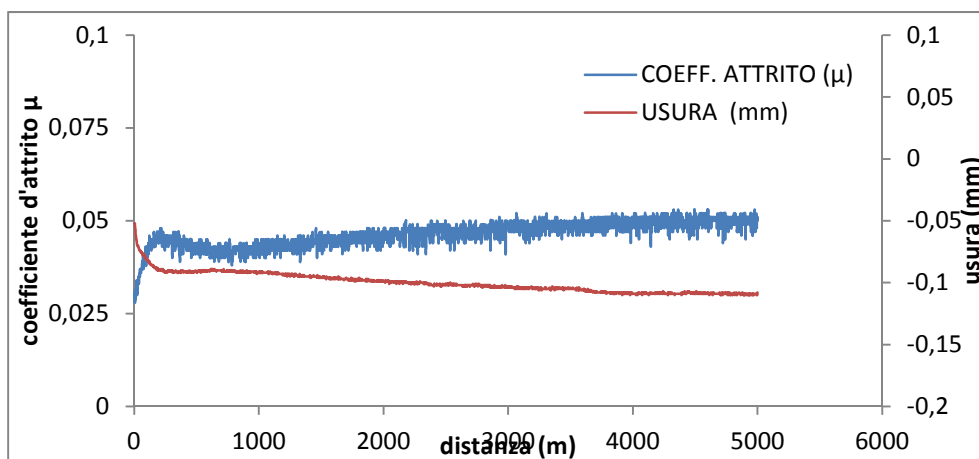
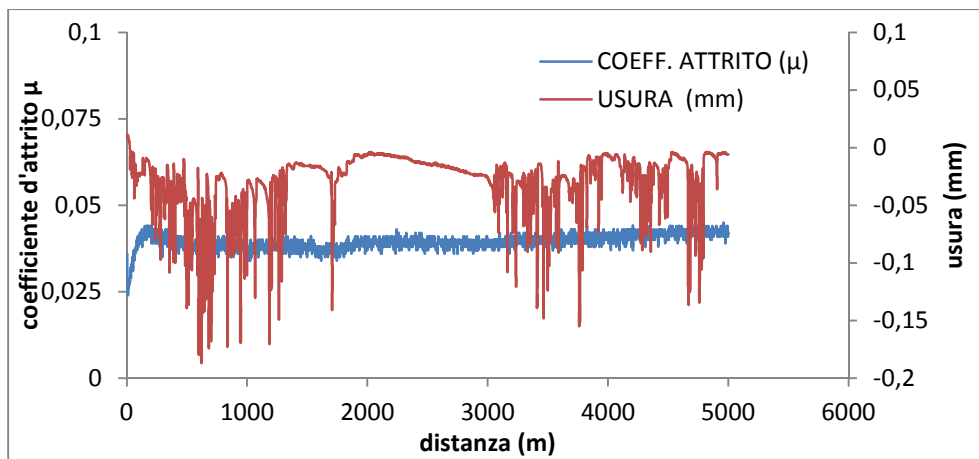


Figura B.26, andamento del coefficiente di attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza a 80 N per il campione WSDM contro il cilindro nitruato e rivestito.