

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

Sviluppo e caratterizzazione microstrutturale e tribologica di rivestimenti su lega di titanio per applicazioni biomedicali

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Giovanni Barraco

RELATORE

Chiar.mo Prof. Alessandro Morri

CORRELATORI

Chiar.ma Prof. Carla Martini

Chiar.mo Prof. Gianni Rondelli

Dott. Francesco Giovagnoni

Sessione III

Anno Accademico 2014-2015

Indice:

<i>Introduzione.....</i>	<i>4</i>
<i>Capitolo 1 Le protesi articolari.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1 - Protesi articolari.....</i>	<i>6</i>
<i>1.2 - Protesi totale d'anca.....</i>	<i>7</i>
<i>1.3 - Protesi totale di ginocchio (Total Knee Arthroplasty, TKA).....</i>	<i>10</i>
<i>Capitolo 2 Principali leghe metalliche impiegate in impianti protesici...15</i>	
<i>2.1 Introduzione.....</i>	<i>16</i>
<i>2.2 Acciai Inossidabili.....</i>	<i>16</i>
<i>2.3 Leghe Cr Co Mo.....</i>	<i>18</i>
<i>2.3.1 Correlazione tra allergie ed impianti in CrCoMo.....</i>	<i>20</i>
<i>2.4 Possibili soluzioni al rilascio di ioni metallici nel paziente.....</i>	<i>21</i>
<i>2.5 Il titanio e le sue leghe.....</i>	<i>24</i>
<i>Capitolo 3 L'usura nei sistemi tribologici.....29</i>	
<i>3.1 L'usura: aspetti generali.....</i>	<i>30</i>
<i>3.1.1 I Processi di usura.....</i>	<i>32</i>
<i>3.2 Caratterizzazione dei sistemi tribologici.....</i>	<i>33</i>
<i>3.3 Usura nelle leghe leggere.....</i>	<i>35</i>
<i>3.4 Processi d'usura nelle protesi articolari.....</i>	<i>37</i>
<i>Capitolo 4 Tecnologia PEO su leghe leggere.....40</i>	
<i>4.1 Introduzione.....</i>	<i>41</i>
<i>4.2 Vantaggi del processo di ossidazione anodica a plasma.....</i>	<i>43</i>
<i>4.3 Meccanismi di crescita del coating.....</i>	<i>44</i>
<i>4.4 Parametri di processo.....</i>	<i>48</i>

4.4.1 Regime di corrente e ciclo elettrico.....	48
4.4.2 Effetto del bagno elettrolitico.....	57
4.5 Caratteristiche meccaniche e tribologiche del rivestimento.....	64
Capitolo 5 Realizzazione di rivestimenti PEO su lega Ti-6Al-4V.....	71
5.1 Materiali e metodi.....	72
5.2 Studio delle soluzioni elettrolitiche e del ciclo elettrico di processo....	74
Capitolo 6 Caratterizzazione microstrutturale e tribologica.....	84
6.1 Introduzione.....	85
6.2 Osservazioni di sezioni trasversali con microscopio ottico.....	85
6.3 Osservazioni di sezioni trasversali al microscopio elettronico a scansione (SEM).....	89
6.3.1 Rivestimento PEO DC in bagno al fosfato.....	89
6.3.2 Rivestimento PEO DC in bagno al silicato.....	91
6.3.3 Rivestimento PEO DC-Pulse in bagno al silicato.....	92
6.3.4 Rivestimento PEO DC-Pulse multilayer.....	94
6.3.5 Osservazioni SEM superficiali su rivestimenti ottenuti con bagno al fosfato.....	95
6.3.6 Osservazioni SEM superficiali su rivestimenti ottenuti con bagno al silicato.....	97
6.4 Analisi di composizione delle fasi tramite XRD.....	99
6.5 Prove tribologiche.....	101
6.5.1 Elaborazione dei dati.....	103
6.6 Morfologia delle piste d'usura.....	109
6.6.1 Osservazioni con microscopio multifocale.....	109
6.6.2 Osservazioni con microscopio elettronico a scansione ed analisi SEM-EDX.....	112

<i>6.6.2.1 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di silicato, pista con carico di 20N senza affioramento del substrato.....</i>	<i>112</i>
<i>6.6.2.2 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di silicato, pista con carico di 30N senza affioramento del substrato.....</i>	<i>114</i>
<i>6.6.2.3 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di silicato, pista con carico di 30N con affioramento del substrato, confronto con il substrato non rivestito.....</i>	<i>116</i>
<i>6.6.2.4 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di fosfato, pista con carico di 10N senza affioramento del substrato.....</i>	<i>118</i>
<i>6.6.2.5 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di fosfato, pista con carico di 20N senza affioramento del substrato.....</i>	<i>119</i>
<i>6.6.2.6 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di fosfato, pista con carico di 20N con affioramento del substrato, confronto con il substrato non rivestito.....</i>	<i>121</i>
<i>Conclusioni.....</i>	<i>123</i>
<i>Appendice 1.....</i>	<i>126</i>

Introduzione:

Oggetto dello studio è stato lo sviluppo di rivestimenti con tecnica PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) sulla lega di titanio Ti-6Al-4V, al fine di utilizzare questo materiale in sostituzione della lega CrCoMo nelle protesi d'anca e di ginocchio. Queste, ad oggi, sono le protesi articolari più diffuse e devono garantire contemporaneamente elevate prestazioni meccaniche (in particolare resistenza ad usura), affidabilità e biocompatibilità.

La lega CrCoMo negli anni si è affermata nel campo protesico poiché è un materiale metallico avente elevata rigidità abbinata a una buona resistenza a corrosione ed all'usura durante il movimento articolare. Un problema rilevante e frequente di questa lega è l'allergia di alcuni pazienti agli elementi di lega che la costituiscono o il rischio per i pazienti non allergici di subire un'ipersensibilizzazione, con conseguente sviluppo dell'allergia e necessità di sostituire la protesi.

La lega Ti-6Al-4V potrebbe essere una valida alternativa data la sua elevata biocompatibilità e le sue proprietà meccaniche, tanto che è già ampiamente utilizzata nella costruzione di protesi statiche come chiodi o viti. Purtroppo ad oggi non è stato possibile l'utilizzo di questa negli accoppiamenti articolari, data la sua bassa resistenza all'usura per sfregamento.

L'attività di tesi è stata quindi incentrata sulla definizione dei bagni elettrolitici e del ciclo elettrico ottimali per realizzare, con tecnica PEO, rivestimenti in grado di conferire una buona resistenza allo sfregamento alla lega di titanio. Il raggiungimento degli obiettivi prefissati è stato valutato attraverso una caratterizzazione microstrutturale e tribologica del rivestimento.

Il lavoro di ricerca e sviluppo è stato svolto presso l'azienda "NanoSurfaces Industries" mentre la caratterizzazione dei provini realizzati si è tenuta presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIN), dell'Università di Bologna, all'interno del gruppo di ricerca del Prof. Alessandro Morri e della Prof.ssa Carla Martini.

Capitolo 1

Le protesi articolari

1.1 - Protesi articolari:

Le protesi articolari sono dispositivi impiantabili aventi la funzione di sostituire permanentemente un'articolazione umana irrimediabilmente danneggiata,¹ riproducendone i movimenti, sopportando i carichi dovuti al corpo umano e resistendo alla fatica meccanica.

La diffusione delle protesi articolari, specialmente quelle sostitutive dell'anca e del ginocchio, è cresciuta costantemente negli ultimi decenni, grazie anche all'aumento dell'aspettativa di vita della popolazione. Gli anziani risultano infatti più soggetti all'impianto di protesi a causa delle patologie degenerative, come artrosi e osteoporosi, la cui incisività aumenta con l'età.

Dalla letteratura si evidenzia, comunque, come l'applicazione di questi dispositivi abbia subito un incremento anche nella fascia più giovane della popolazione.^{1,2}

La presenza di pazienti in giovane età comporta la necessità di prolungare la vita della protesi impiantata, così da ridurre il numero di operazioni sostitutive o di revisione.

Per raggiungere questo obiettivo è necessario agire in fase di progettazione sia sul disegno della protesi, così da limitare le criticità dovute alla distribuzione del carico, sia sulla scelta dei materiali con cui realizzare il dispositivo.

Le protesi devono quindi essere progettate per un'applicazione a lungo termine, soddisfacendo dei vincoli di progetto stringenti sia per quanto riguarda la biocompatibilità, sia per quanto riguarda l'affidabilità del dispositivo.

La biocompatibilità consiste nella capacità di un dispositivo/materiale di svolgere la funzione appropriata senza interferire negativamente con i meccanismi fisiologici e riparativi dell'organismo umano.

Perché un oggetto possa essere definito biocompatibile deve soddisfare i seguenti requisiti:

- compatibilità biologica;
- compatibilità funzionale;

- compatibilità morfologica.

La compatibilità biologica è strettamente legata alla scelta del materiale, che deve essere in primo luogo non tossico e non allergenico; in secondo luogo deve resistere ai fenomeni di corrosione e degradazione all'interno dell'organismo, con un'usura ridotta durante l'interazione con altri materiali.

La compatibilità funzionale e quella morfologica sono legate alla forma del dispositivo e alla sua interazione con le strutture anatomiche sia durante l'operazione d'impianto che nella normale vita del paziente.

Accanto alle più conosciute protesi del ginocchio e dell'anca sono presenti sul mercato anche altre protesi articolari, come quelle della spalla, della caviglia, del gomito, del polso e per le articolazioni della mano.³

Tutte queste protesi, poiché sostitutive di un'articolazione, sono costituite da più componenti a se stanti, questi sono posti in moto relativo tra loro e sottoposti all'azione di sforzi di carico elevati e ciclici.

È quindi necessario l'utilizzo di materiali dalle caratteristiche meccaniche e tribologiche adeguate all'applicazione.

Questo lavoro di tesi si focalizzerà sullo sviluppo di nuovi materiali che potrebbero risolvere o attenuare i problemi legati all'usura delle protesi d'anca e di ginocchio.

1.2 - Protesi totale d'anca:

Una protesi d'anca totale è solitamente costituita da:

- uno stelo metallico, inserito all'interno del femore;
- una testa femorale, di metallo o ceramica, fissata allo stelo grazie a un accoppiamento conico;
- una coppa acetabolare, in metallo, UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) o ceramica, che racchiude la testa permettendole di ruotare;
- un guscio acetabolare, contenente la coppa acetabolare, fissato all'osso del bacino.

La figura 1.1 mostra una schematizzazione della protesi totale d'anca.

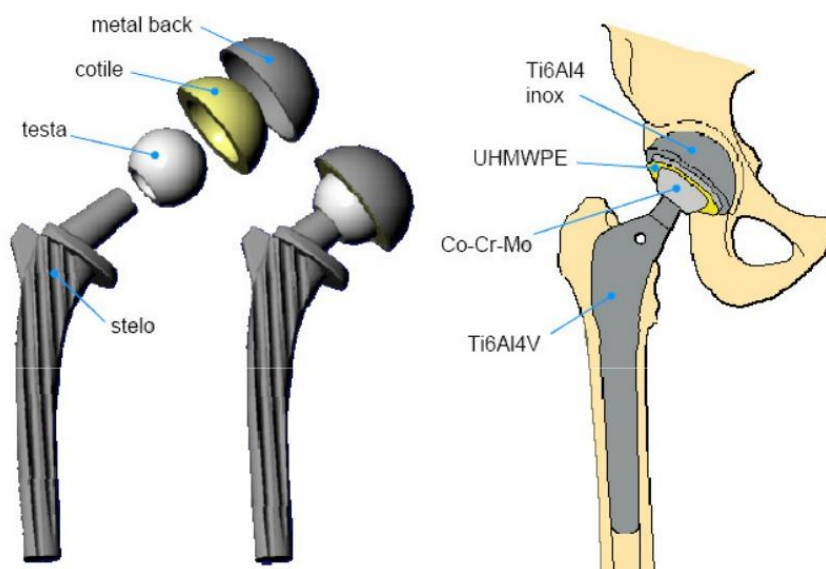


Figura 1.1 – Rappresentazione schematica di una protesi totale d'anca.⁴

La principale suddivisione di questo tipo di protesi viene effettuata in base al metodo con cui viene fissato lo stelo all'interno del canale diafisario. Si ha quindi una distinzione tra protesi cementate e non cementate.

Nel primo tipo il vincolo tra protesi e osso viene mantenuto da un cemento osseo che occupa lo spazio attorno allo stelo. Nel secondo caso il fissaggio avviene per osteointegrazione, dovuta alla crescita ossea attorno allo stelo femorale.⁵

Ad oggi soltanto i materiali metallici possiedono le caratteristiche meccaniche (rigidezza, resistenza meccanica e tenacia) accettabili per la realizzazione di steli per protesi d'anca. I materiali polimerici e quelli ceramici risultano invece inadeguati per questa applicazione.

Facendo riferimento alla rigidezza del materiale, per quanto riguarda le protesi non cementate, sarà necessario l'utilizzo di un metallo poco rigido, così da evitare un carico eccessivo dell'osso attorno alla zona distale⁶ dello stelo e una contemporanea sottosollecitazione dell'osso attorno alla zona prossimale.⁶

La figura 1.2 mostra un confronto nella distribuzione dei carichi tra una protesi d'anca e un femore.

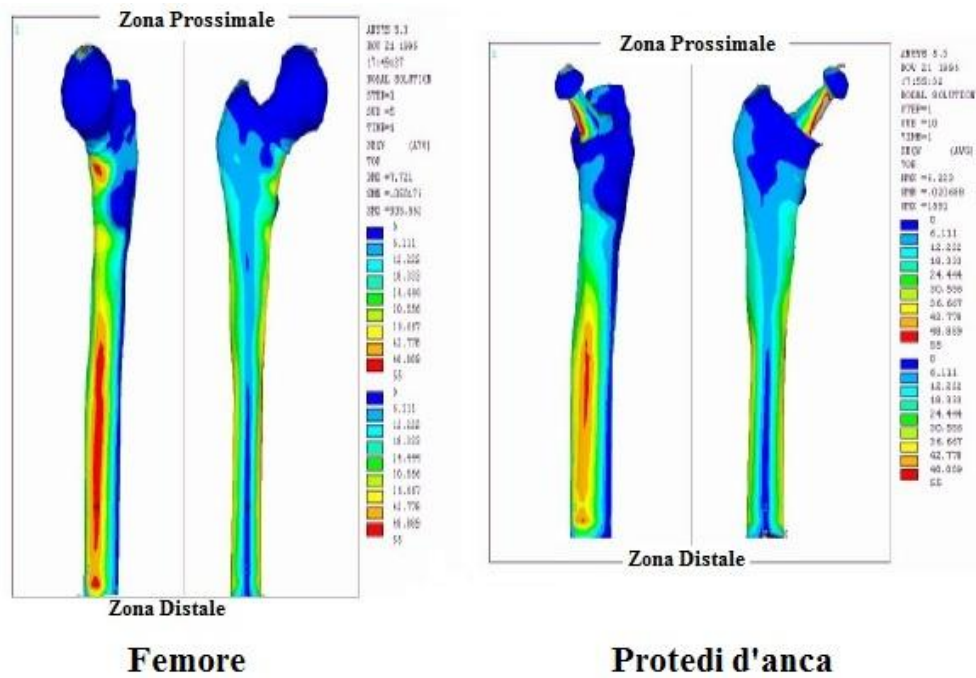


Figura 1.2 confronto della distribuzione dei carichi nel femore e nella protesi d'anca.⁴

Per quanto riguarda le protesi cementate, la scelta del materiale metallico per la realizzazione dello stelo è motivata dalla richiesta di un materiale dalla rigidità elevata, che eviti il trasferimento del carico dallo stelo al cemento principalmente in zona prossimale; in caso contrario potrebbe verificarsi una frammentazione del cemento in tale zona, a causa delle sollecitazioni eccessive a cui è sottoposto e per fenomeni di fatica.⁷

I materiali metallici utilizzati in ambito biomedico sono gli acciai inossidabili, le leghe di titanio e

le leghe di CoCrMo.

In tabella 1.1 sono riassunte alcune caratteristiche della lega Ti-6Al-4V messe a confronto con la lega di CoCrMo 5832-4.

La lega di titanio presenta un modulo elastico inferiore, a fronte di una migliore biocompatibilità rispetto alla stellite.

Caratteristica	Lega CoCrMo ISO 5832-4	Ti6Al4V
Densità	8.21 g/cm ³	4,4 g/cm ³
Durezza Vickers	326	349
Carico di rottura a trazione	724 MPa	950 MPa
Limite di snervamento	517 MPa	880 MPa
Modulo di elasticità	248 GPa	114 GPa
Allungamento a rottura	9%	14%

Tabella 1.1 Confronto tra le caratteristiche meccaniche tra la stellite ISO 5832-4 e la lega Ti-6Al-4V.⁵

Le leghe di CoCrMo vengono utilizzate per la realizzazione dello stelo e della testa femorale delle protesi d'anca cementate, in quanto presentano la rigidità superiore tra tutti i biomateriali metallici. Per la protesi d'anca non cementata è invece preferito uno stelo in lega di titanio Ti6Al4V che, presentando un minor modulo di elasticità, risulta più adeguato per questa applicazione.^{4,5}

1.3 - Protesi totale di ginocchio (Total Knee Arthroplasty, TKA):

Le protesi di ginocchio sono progettate allo scopo di sostituire l'articolazione femoro-tibia, includendo anche la rotula, riproducendone i movimenti relativi. Rispetto alla protesi d'anca, tale dispositivo risulta più problematico in quanto presenta una cinematica complessa avente sei gradi di libertà di movimento. Nel ginocchio sono infatti possibili movimenti di rotazione tra femore e tibia sul piano sagittale, sia di rotolamento con strisciamento, schematicamente riportati nella figura 1.3. Una protesi totale è tipicamente costituita da una componente femorale in metallo che ruota su un inserto, solitamente in UHMWPE, posto su un piatto tibiale anch'esso metallico,^{1,5} come mostrato dalla figura 1.4.

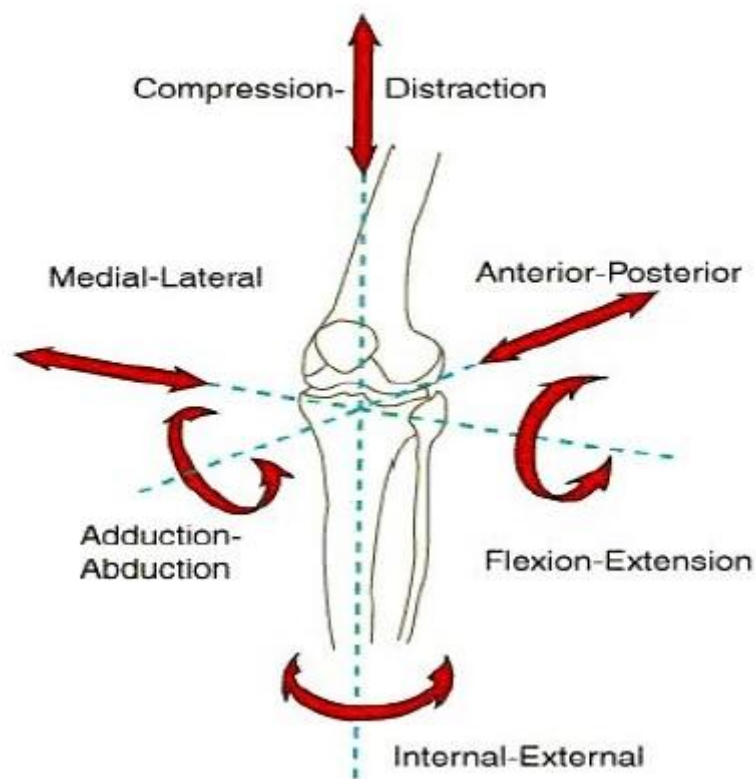


Figura 1.3 movimenti del ginocchio.⁸

Le protesi di ginocchio vengono distinte in base a diversi criteri:

- rispetto al numero di compartimenti del ginocchio che devono essere sostituiti (mono-, bi- o tricompartmentali);
- al grado di vincolo meccanico distinguendo in protesi non vincolata (di ricoprimento), semi-vincolata (stabilizzata posteriormente) o vincolata (a cerniera)
- alla possibilità di rotazione dell'inserto attorno all'asse del piatto tibiale (protesi ad inserto in PE mobile o fisso).⁵

Una protesi TKA è generalmente costituita da una componente unica che riveste i condili femorali, mediale e laterale, e da una seconda componente unica che riveste i condili dell'epifisi prossimale della tibia.⁹

La figura 1.5 riporta gli elementi che costituiscono l'articolazione del ginocchio.

Come per lo stelo delle protesi d'anca, anche le componenti tibiale e femorale della protesi di ginocchio necessitano di essere realizzate con un materiale avente elevate caratteristiche meccaniche, ad oggi riscontrabili solamente nei materiali metallici.

La componente femorale viene realizzata per microfusione a cera persa, così da ottenere il prodotto nella forma quasi definitiva. Tale tecnica di produzione è preferita alla lavorazione per asportazione di truciolo in quanto la componente femorale ha una forma complessa ed è quindi economicamente più conveniente ottenerla con processi di fonderia.^{5,9}



Figura 1.4 – Protesi totale di ginocchio.⁷

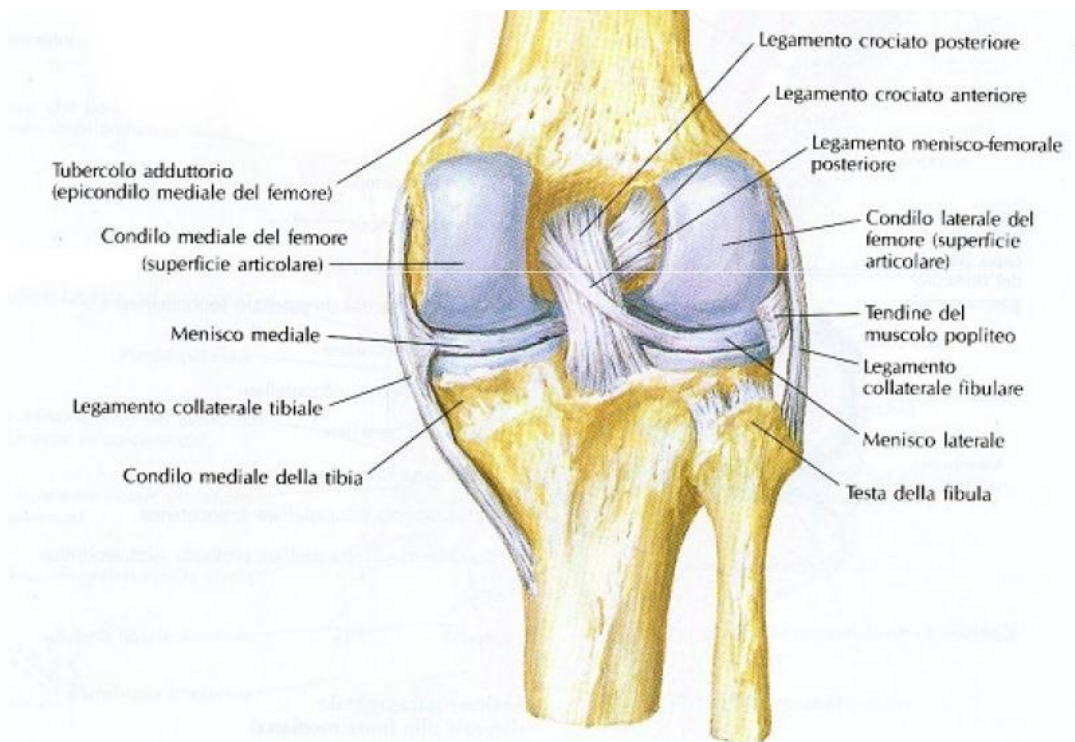


Figura 1.5 Struttura del ginocchio.⁸

Questa scelta di fabbricazione comporta l'esclusione dell'utilizzo degli acciai inossidabili perché quelli prodotti per microfusione presentano caratteristiche meccaniche inferiori alle leghe di CoCrMo ottenute con lo stesso procedimento, con il conseguente aumento della possibilità di rottura per fatica.¹⁰

Le leghe di titanio tal quali sono invece inadatte alla costituzione di superfici articolari, in quanto si coprono spontaneamente di uno strato di ossido di titanio che la protegge dalla corrosione, ma che risulta molto fragile. Sotto carico lo strato può rompersi divenendo scabro superficialmente e causando un aumento dell'usura degli inserti con cui è accoppiato (di solito realizzati in UHMWPE)^{5,9}. Considerata però l'elevata biocompatibilità di queste leghe si sta cercando di risolvere il problema dell'accoppiamento tribologico tramite rivestimento superficiale del metallo.

Pertanto attualmente la componente femorale viene realizzata in lega di cobalto ISO 5832-4, per microfusione a cera persa. La scelta dell'utilizzo della lega di CoCrMo è inoltre dovuta all'elevata rigidità di tale materiale se confrontato con le altre leghe.^{5,9}

Il piatto tibiale può essere prodotto in CoCrMo, in lega di titanio e in alcuni casi anche in polietilene. Non si riscontrano differenze tra l'utilizzo della stellite o della lega di titanio, sia nella

protesi cementata che in quella non cementata; in quest'ultimo caso la lega di CoCrMo deve però

essere rivestita con un materiale osteoconduttore.

Sia che si tratti di protesi di ginocchio che di protesi d'anca: le protesi articolari hanno generalmente una vita media di dieci - quindici anni. Alla fine di questo periodo è necessario ripetere l'operazione per sostituire l'impianto. In questo lasso di tempo è fondamentale che non si presentino problematiche che possano portare a un fallimento prematuro del dispositivo. Il fallimento non riguarda soltanto la rottura delle componenti, ma principalmente le reazioni prodotte dalla permanenza della protesi nel corpo umano.

1, 2

In definitiva il materiale costituente la protesi deve combinare qualità come:

- Caratteristiche meccaniche adeguate che evitino una rottura improvvisa o per fatica;
- Compatibilità biologica elevata;
- Ridotti tassi di usura;
- Ottima resistenza alla corrosione.

Bibliografia Capitolo 1:

1. Tanzi M. *Fondamenti di bioingegneria chimica: Non solo biomateriali*. Pitagora Editrice Bologna; 2006.
2. Nevelos J. *Surface engineering of prosthetic knee components*. *The Knee* 2004 6;11(3):163-7.
3. *The use of ceramic coatings in orthopaedic implants* [Internet]. Available from: <http://www.implantcast.info>.
4. <http://people.unica.it/pau/files/2011/04/7-anca-Compatibility-Mode.pdf>.
5. Facoltà di ingegneria dei Sistemi, Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Biomedica, POLITECNICO DI MILANO, Fabio Ferlito, "*Caratterizzazione di coating TiNbN Su lega CoCrMo per protesi articolari*" 2011-2012
6. <http://www.corriere.it/salute/dizionario/distale/index.shtml>
7. http://www.bioimpianti.it/biopazienti/?page_id=47
8. <http://people.unica.it/pau/files/2011/04/6c-ginocchio-tka-Compatibility-Mode.pdf>
9. De Nicola U, Pace N. *Le protesi di ginocchio di primo impianto*. Springer Mailand; 2005.
10. Munzinger UK, Boldt JG, Keblish PA. *Primary knee arthroplasty*. Springer Mailand; 2004.

Capitolo 2

Principali leghe metalliche impiegate in impianti protesici

2.1 Introduzione:

Ad oggi i materiali con la maggiore diffusione in ambito protesico sono tre:

- gli acciai inossidabili;
- le leghe CrCoMo;
- le leghe di titanio.

Questi spesso si trovano accoppiati in sistemi con materiali polimerici (es. UHMWPE) o con materiale ceramico.

Principalmente tali materiali devono soddisfare requisiti di elevata biocompatibilità, caratteristiche meccaniche adeguate ed elevate proprietà corrosionistiche.

La corrosione dei metalli utilizzati per la realizzazione di dispositivi impiantabili rappresenta un fenomeno critico in quanto può influenzare negativamente la biocompatibilità del materiale da un lato e comprometterne la stabilità meccanica dall'altro. Il corpo umano costituisce un ambiente particolarmente critico dal punto di vista corrosionistico.¹

In generale i materiali metallici possono presentare infatti tre diversi comportamenti se inseriti in un ambiente aggressivo:

- Immunità termodinamica (inerzia): la corrosione non avviene dato che il potenziale catodico è minore di quello anodico;
- Attività: la corrosione deteriora il metallo, liberando elementi nell'ambiente;
- Passività: i prodotti della corrosione portano alla ricopertura della superficie del metallo con un sottile e aderente film di ossido che ostacola l'avanzamento del processo corrosivo.¹

2.2 Acciai Inossidabili:

In campo ortopedico sono usati principalmente gli acciai austenitici; storicamente la prima lega adoperata è stata la 18%Cr-8%Ni (AISI 304) e successivamente è stato introdotto l'utilizzo di un acciaio inossidabile al molibdeno (AISI 316) dotato di maggiore resistenza alla corrosione localizzata (pitting).

Negli anni 50 si è iniziato ad utilizzare una lega analoga all'AISI 316 ma con minore contenuto di carbonio ($C < 0.03\%$ anziché $C < 0.08\%$) ciò per aumentare la resistenza alla corrosione in ambienti contenenti cloruri come le soluzioni fisiologiche saline nel corpo

umano. Questa lega denominata AISI 316L, è raccomandata dall'ASTM (American Society of Testing and Materials) per la costruzione di impianti protesici.

Da un punto di vista generale le caratteristiche meccaniche degli acciai austenitici non sono modificabili tramite trattamento termico, ma per deformazione plastica a freddo.

Le norme ASTM in ambito protesico prevedono l'utilizzo di tre classi di acciai inossidabili austenitici: acciai per deformazione plastica (ASTM F55, F56), acciai di qualità speciale (ASTM F138, F139), acciai per getti fusi (ASTM F745).

Gli acciai del primo gruppo sono variazioni degli AISI 316 e 316L, questi hanno un tenore di Cr compreso tra il 17 ed il 19%, un tenore di Ni tra il 12 ed il 14% e di Mo tra il 2 ed il 3%.

Gli acciai di qualità speciale sono analoghi ai precedenti, ma con un basso tenore di fosforo ($P < 0.025\%$) e zolfo ($S < 0.01\%$), inoltre hanno un basso livello di inclusioni per migliorare la resistenza alla corrosione localizzata e alla fatica. ²

Affinché un acciaio inossidabile sia adatto per applicazioni ortopediche deve soddisfare alcuni requisiti:

- Controllo rigoroso della composizione chimica,
- Assenza di ferrite che peggiora la resistenza a corrosione,
- Omogeneità e piccole dimensioni del grano austenitico,
- Non sensibilità alla corrosione intergranulare ($C < 0.03\%$),
- Caratteristiche meccaniche adeguate.

Durante le lavorazioni a freddo effettuate sugli acciai inossidabili austenitici è meglio prevedere dei trattamenti termici intermedi di ricottura, ma bisogna fare attenzione che questi non causino la formazione di carburi di Cr ai bordi del grano, in quanto questo fenomeno può causare fenomeni di corrosione intergranulare, distorsioni del pezzo e formazione di scaglie di ossidi. Per evitare queste problematiche si deve prevedere un riscaldamento uniforme del pezzo, seguito da un eventuale attacco chimico o sabbiatura del pezzo dopo trattamento.

La finitura superficiale è completata con una pulitura a specchio, sgrassaggio e passivazione, dopodiché il componente è sterilizzato ed imballato.

E' stato sperimentato anche l'utilizzo di un acciaio inossidabile austeno-ferritico (duplex) ad alto tenore di azoto, con composizione chimica: 27Cr7Ni4Mo0.25N.

Tale acciaio è risultato essere una buona alternativa agli acciai inossidabili fin ora utilizzati, infatti allo stesso grado di deformazione plastica ha caratteristiche meccaniche statiche e di resistenza a fatica superiori ai tradizionali acciai austenitici.

Inoltre presenta ottime proprietà di resistenza alla corrosione localizzata anche in soluzioni simulanti l'ambiente fisiologico, ed il costo è confrontabile con gli acciai di cui discusso sopra.

2.3 Leghe Cr Co Mo:

In ambito protesico le leghe di CoCrMo risultano fornire le migliori prestazioni, sia a livello di caratteristiche meccaniche che di riduzione della corrosione e dell'usura del UHMWPE durante il movimento articolare.

I due elementi principali di queste leghe sono il cobalto e il cromo, che formano una soluzione solida che può contenere fino al 65% di cobalto e il 35% di cromo.^{3,4,5}

Vengono chiamate genericamente con il termine *stellite*, che identifica le leghe metalliche non ferrose a base di cobalto.

L'aggiunta del molibdeno ha lo scopo di ridurre le dimensioni dei grani e di accrescere le proprietà meccaniche.⁵

La ASTM raccomanda quattro tipi di leghe a base Co per applicazione ortopedica⁶:

- leghe per getti CoCrMo (F75),
- leghe semilavorate CoCrW_{Ni} (F90),
- leghe semilavorate CoNiCrMo (F562),
- leghe semilavorate CoNiCrMoWFe (F563).

La tabella 2.1 mostra il dettaglio della composizione chimica di queste leghe.

Sigla ASTM	Co %	Cr %	Ni %	Mo %	W %	Fe %
F 75	60	27 - 30		5 - 7		
F 90	50	19 - 21	9 - 11		14 - 16	
F 562	33	19 - 21	33 - 37	9 - 10.5		
F 563	47	18 - 22	15 - 25	34	3 - 4	46

Tabella 2.1 Composizione percentuale in peso delle leghe CrCoMo.^{7,8}

Il modulo elastico delle leghe CoCr è compreso tra i 220 e i 234 GPa; superiori ad altri materiali come gli acciai inossidabili.^{3,4}

Le leghe deformate a caldo e a freddo hanno caratteristiche meccaniche migliori delle leghe in getto in particolare per quanto riguarda la resistenza a fatica, mentre le leghe in getto mostrano migliore resistenza alla corrosione localizzata rispetto alle altre leghe utilizzate in ortopedia.

Le proprietà meccaniche delle leghe in getto possono essere migliorate mediante trattamenti termici. Un trattamento che migliora sensibilmente la resistenza a fatica dei getti è la pressatura isostatica a caldo (Hot Isostatic Pressing), questa tecnica prevede l'utilizzo di gas inerti (solitamente argon) per l'applicazione di pressioni elevate ed omogenee sui pezzi da trattare.

Questo trattamento determina una saldatura ed eliminazione delle porosità interne al materiale (soprattutto nei getti), che solitamente sono il punto di innesco delle cricche di fatica.

Va detto che nonostante le ottime proprietà delle leghe CrCoMo, queste presentano un importante problema a medio e lungo termine, infatti sebbene in forma contenuta rispetto ad altri materiali, i fenomeni di corrosione cui sono soggette queste leghe causano un rilascio di ioni all'interno dell'organismo che le ospita. Questo fenomeno è sempre da evitare, ma nel caso delle leghe CrCoMo risulta particolarmente pericoloso, in quanto rende tali leghe incompatibili con pazienti allergici ai metalli che le costituiscono ed inoltre può causare una sensibilizzazione che porta all'insorgere di allergie nei pazienti che inizialmente le tollerano bene.

2.3.1 Correlazione tra allergie ed impianti in CrCoMo

Una problematica particolarmente rilevante e frequente nell'utilizzo delle leghe di CoCrMo sono i

fenomeni di allergia a particolari metalli da parte di alcuni pazienti.^{3,9} In tali soggetti la corrosione e il rilascio di ioni metallici nell'organismo può creare gravi problemi d'intolleranza sia nei tessuti circostanti la protesi, sia in tutto l'organismo nei casi più gravi. Va inoltre sottolineato che, oltre ai soggetti già allergici, è presente una problematica nell'uso delle leghe di CoCrMo relativa alla ipersensibilizzazione dei pazienti non allergici ad alcuni metalli, con conseguente sviluppo dell'allergia e necessità di sostituire la protesi.^{3,9}

Tale sensibilizzazione al metallo non avviene in maniera immediata, ma può svilupparsi svariati anni dopo l'impianto della protesi.

Vari studi hanno dimostrato che la reazione all'allergene è strettamente legata:⁹

1. al potere sensibilizzante dell'allergene stesso;
2. alla quantità del rilascio da parte della protesi e alla concentrazione di tale rilascio;
3. alla durata di esposizione;
4. alla predisposizione individuale.

In generale, nei soggetti affetti da allergia, l'allergene causa infiammazione dei tessuti, con rigonfiamento, aumento della temperatura e dolore nella sede di rilascio degli ioni.⁹

La sede di comparsa delle manifestazioni allergiche è inizialmente circoscritta all'area in cui è avvenuto il rilascio della sostanza allergizzante; successivamente le lesioni possono anche estendersi per comparire lontano dal punto di rilascio. Il nichel risulta essere il metallo più allergenico al mondo.^{3,9}

Nel 2004 risultava che circa il 35% della popolazione italiana era affetta da questa allergia.⁹ In particolare le donne mostravano l'allergia al Ni in misura maggiore rispetto agli uomini (25,1% delle donne contro il 7,4% degli uomini). Secondo altri studi più recenti la percentuale di allergici è cresciuta, e in particolare le donne affette è salita anche oltre il 35% della popolazione femminile.

Ciò è spiegabile per il maggior contatto da parte della popolazione femminile con oggetti quali bigiotteria e cosmetici aventi un certo quantitativo di nichel.³

Gli effetti di questa allergia sono evidenti nel contatto con oggetti contenenti nichel, che può causare effetti come la dermatite allergica da contatto (DAC) sulla cute dei soggetti sensibili.^{3,9}

Oltre al nichel, possono creare problemi allergenici anche gli ioni metallici del cobalto e del cromo.^{3,9} Nel 2004 risultava che la popolazione italiana affetta da allergia al cobalto fosse pari al 17,6%; mentre gli allergici al cromo rappresentavano il 4,5% della popolazione europea. Si presume che queste percentuali siano cresciute negli ultimi anni.⁹

Il progressivo aumento del numero d'individui non allergici che si sensibilizzano ai metalli a seguito del rilascio ionico dai materiali impiantati o per contatto con altri oggetti contenenti il metallo, porta alla necessità di trovare una soluzione che riduca drasticamente la corrosione e il rilascio di ioni.

Tale problematica non va quindi risolta al solo scopo di consentire l'impianto di protesi anche nei pazienti allergici, ma anche per abbattere il rischio di causare l'insorgere dell'allergia per sensibilizzazione.^{3,9}

2.4 Possibili soluzioni al rilascio di ioni metallici nel paziente:

Quello del rilascio di ioni nel corpo umano è un problema molto rilevante e vincolante, anche per quanto detto sopra, riguardo la sensibilizzazione ad allergie.

Detto questo è evidente l'importanza di minimizzare il rilascio ionico, ciò consentirebbe una vita più confortevole ai pazienti che hanno subito un impianto protesico.

Infatti si ridurrebbero al minimo le probabilità di eventuali interventi di revisione o di sostituzione protesica, e quindi verrebbero evitati i disagi che comporta un intervento così invasivo.

Attualmente si stanno valutando sostanzialmente quattro approcci volti a limitare il rilascio ionico dei materiali metallici in ambiente biologico:

- 1. Coating superficiale*
- 2. Modifica superficiale*
- 3. Ottimizzazione del sistema d'accoppiamento*
- 4. Materiali di base.*

1) La tecnica del coating superficiale prevede un rivestimento del substrato con un materiale che abbia caratteristiche meccaniche adeguate ed alta biocompatibilità. Ad oggi la tecnologia maggiormente diffusa in questo campo è Physical Vapor Deposition (PVD). Il processo PVD nelle sue diverse varianti è utilizzato per la produzione di rivestimenti sottili (pochi μm) di elevatissime caratteristiche fisiche e meccaniche e applicazioni antiusura, anticorrosione, biocompatibili e decorative in vari settori industriali. Il processo PVD consiste nella deposizione di un film su una superficie mediante evaporazione e successiva condensazione del materiale impiegato per realizzare il rivestimento. Oggi la tecnica più diffusa per realizzare rivestimenti PVD si basa sull'innesco di una scarica ad arco in vuoto tra un catodo (il cui materiale costituisce la fonte dei vapori) e le pareti della camera di deposizione (anodo). La scarica con correnti dell'ordine di 50-100A si localizza su una regione molto limitata della superficie del catodo (alcuni micron quadrati), creando così una intensa evaporazione unita a ionizzazione del materiale. Come conseguenza, il catodo nel suo complesso rimane al di sotto della propria temperatura di fusione e può essere posizionato su qualsiasi parete della camera di deposizione.¹⁰

I rivestimenti che a oggi paiono dare i migliori risultati sono: il nitrato di titanio ed il nitrato di titanio-niobio che da tempo vengono utilizzati nell'industria meccanica per rivestire ingranaggi, utensili e pezzi soggetti ad usura severa. Purtroppo in alcuni casi questi trattamenti non riescono a garantire uno spessore adeguato ed un'adesione al substrato soddisfacente e potrebbero dar origine a fenomeni di usura da terzo corpo.^{9,11} Questo tipo di usura si presenta a seguito del distaccamento di particelle dure (i nitruri) costituenti il coating; tali particelle rimanendo intrappolate nel sistema articolare si comportano da abrasivi causando gravi danni alle superfici ed aumentandone la rugosità, con conseguente decadimento della funzionalità della protesi.

2) Le tecniche di modifica superficiale prevedono una modifica chimica della superficie esterna del materiale costituente la protesi, così da migliorarne la resistenza ad usura e limitandone il più possibile la corrosione. Un esempio di modifica superficiale sono la nitrurazione al plasma e la carbonitrurazione al plasma. Queste vengono effettuate ad una temperatura compresa tra 350 e 450° con pressioni di 4mbar ed i trattamenti durano circa 20h. R. Liu et al.¹² hanno mostrato come questo tipo di trattamento effettuato su leghe Cr-Co-Mo di grado biomedicale, formino delle fasi superficiali protettive. Queste

portano ad un incremento della durezza e della resistenza a corrosione ed usura. Tale tecnica può anche essere combinata con un rivestimento superficiale, solitamente multistrato, così che solo lo strato più esterno del coating venga modificato.¹²

3) L'ottimizzazione del sistema d'accoppiamento nelle protesi articolari mira a migliorare l'interazione tra i materiali in movimento relativo. L'idea è quella di mimare la tribologia dell'articolazione naturale, utilizzando una componente rigida che affonda in una componente più morbida, entrambe strutturate al fine di raggiungere un'elevata conformità e la miglior condizione per la lubrificazione con un film di fluido. Lo scopo è quello di utilizzare un materiale cuscinetto che riproduca l'effetto della cartilagine nell'articolazione umana.⁸ Riferendoci alle leghe CrCoMo ed agli acciai inox: questo approccio risolve solamente il problema dell'usura per sfregamento, ma non ne limita la corrosione. Diversa è la situazione trattando delle leghe di titanio che hanno già intrinsecamente un'elevata resistenza alla corrosione ed elevatissima biocompatibilità.

4) L'ultimo approccio è quello che potrebbe eliminare all'origine il problema del rilascio ionico e della sensibilizzazione allergica.

Questo prevede di sostituire i materiali potenzialmente non biocompatibili utilizzati nella costruzione delle protesi articolari con altri materiali che abbiano caratteristiche meccaniche confrontabili ma alta biocompatibilità.

Un grosso freno all'introduzione di nuovi materiali nel mondo della chirurgia ortopedica deriva, però, dal lunghissimo iter di certificazioni necessarie prima dell'immissione del prodotto sul mercato, inoltre vanno considerati gli alti costi da sostenere per ottenere queste certificazioni.

Altro limite di questo approccio è la difficoltà di immettere sul mercato un nuovo biomateriale dato che le aziende tendono a preferire i materiali già testati.

Nonostante questo da alcuni anni si sta valutando la possibilità di sostituire le protesi in CrCoMo con protesi in lega di titanio Ti-6Al-4V, anche perché oltre ad essere ampiamente utilizzata in aeronautica, è attualmente utilizzata in larga scala nelle protesi statiche come ad esempio viti per ortodonzia, chiodi o placche ortopediche, ed in alcuni componenti di protesi articolari modulari, coniugando ottime proprietà meccaniche con un'alta biocompatibilità, alta resistenza alla corrosione e basso peso specifico.

Questo suo consolidato utilizzo fa sì che la lega sia già certificata come materiale per la costruzione di protesi così da non scoraggiare le aziende del settore che la conoscono già come materiale affermato ed affidabile.

2.5 Il titanio e le sue leghe:

Come si è visto nei paragrafi precedenti, caratteristiche indispensabili di un buon materiale per impianti ortopedici sono: la reazione dei tessuti all'impianto; il comportamento corrosivistico; l'abbinamento tra design e funzionalità; le proprietà meccaniche.

Dagli studi condotti e dall'esperienza applicativa si è visto che il titanio è ben tollerato dai tessuti ed ha un'eccezionale resistenza alla corrosione, anche in ambienti aggressivi come il corpo umano. Tale resistenza alla corrosione è spiegabile dall'appartenenza del titanio al gruppo dei metalli attivo-passivi. Infatti se esposto ad un mezzo ossidante, come aria o acqua, sulla sua superficie si forma uno strato di biossido di titanio (TiO_2) con struttura tetragonale,¹³ anche detto rutilo.

Tale strato di ossido è molto stabile, aderente, tenace, compatto ed inoltre è autorigenerante, tutto ciò fa sì che si comporti da barriera contro la corrosione del titanio.¹³

Le leghe di titanio possono essere lavorate, seppur con le dovute accortezze, con le tecniche più diffuse, quali ad esempio: fusione in cera persa, metallurgia delle polveri, forgiatura, laminazione, lavorazioni meccaniche, saldatura.

Gli impianti in lega di titanio sono facilmente sterilizzabili, e se ben progettati rendono l'intervento chirurgico meno complicato così da ridurre i tempi.¹⁴

Altro importante vantaggio di questo tipo di protesi è che rimangono funzionali per lungo tempo, infatti hanno una vita media di oltre vent'anni; ciò minimizza i possibili interventi di revisione così da migliorare la qualità della vita del paziente.

E' però molto importante avere particolare accortezza durante l'intervento chirurgico di impianto della protesi. Infatti le leghe di Ti sono molto sensibili all'effetto intaglio e pertanto possono insorgere delle rotture per fatica dovute alle scalfiture provocate dagli strumenti del chirurgo; per ovviare a questo problema oggi esistono degli strumenti chirurgici studiati ad hoc per ogni impianto.

Le proprietà meccaniche delle leghe Ti6Al4V e Ti6Al4V ELI che sono specifiche per applicazioni ortopediche, superano quelle di altri materiali per impianti. Queste leghe hanno un carico a rottura di 900 MPa e modulo elastico normale di circa 100 GPa inferiore rispetto a quello di altri materiali usati in ortopedia, come gli acciai inox (195-205 GPa) o le leghe CrCoMo (200-250 GPa) pertanto si avvicina maggiormente a quello delle ossa (14-21 GPa).¹⁵

Come già detto nel primo capitolo, questa caratteristica ha un effetto positivo sugli impianti protesici poiché permette una migliore ripartizione dello stress.

Ulteriore punto di forza delle leghe di titanio è il loro peso specifico, questo si aggira intorno a 4.51 g/cm^3 ed è circa la metà rispetto ad ogni altro materiale attualmente utilizzato nella costruzione di protesi. Si prende come riferimento un acciaio inossidabile AISI 316 che ha peso specifico 7.8 g/cm^3 .

In grafico 2.1 si mostra a confronto il carico a rottura rispettivamente della lega Ti6Al4V e dell'acciaio AISI 316. Già da questo confronto risultano evidenti le ottime proprietà meccaniche dalla lega di titanio.

Se tuttavia si rapporta il carico a rottura dei materiali con il loro peso specifico si nota che la lega di titanio è molto più performante rispetto all'acciaio inossidabile.

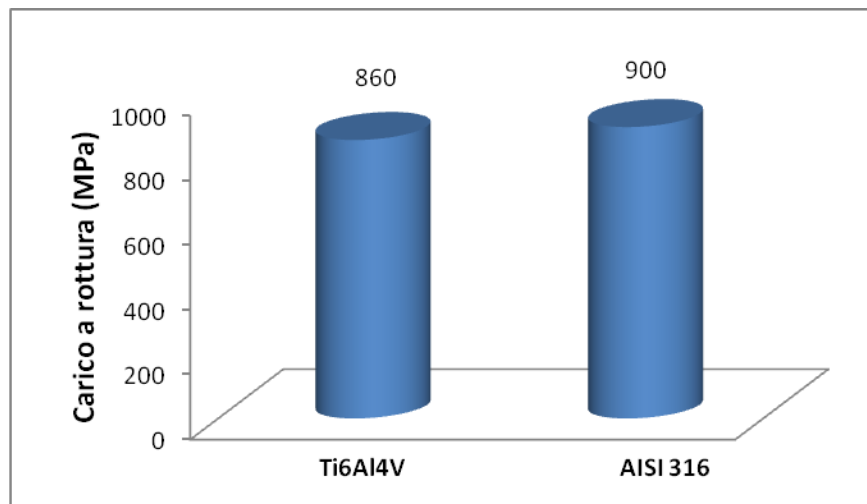


Figura 2.1 Carico a rottura Ti-6Al-4V vs AISI 316

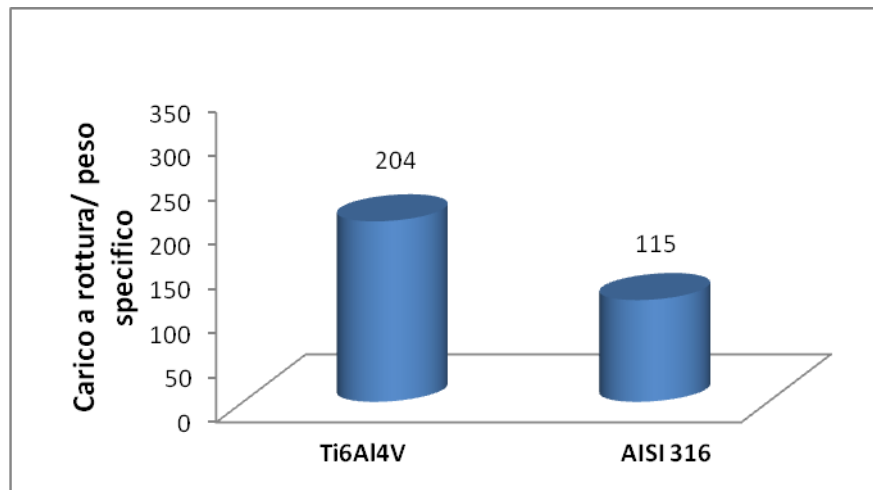


Figura 2.2 Carico a rottura rapportato al peso specifico Ti-6Al-4V vs AISI 316

Come si può osservare dalla figura 2.2 la lega Ti-6Al-4V ha un rapporto carico a rottura su peso specifico 1.8 volte più elevato rispetto all'acciaio inossidabile.

Se si prende come esempio un impianto protesico di ginocchio avremo che quello costruito in lega di titanio peserà circa la metà dell'impianto in acciaio, senza però sacrificare le proprietà meccaniche. Considerando che solitamente si interviene su uno solo degli arti, il peso inferiore della protesi ha come diretto effetto sul paziente un minor scopenso tra i due.

Schematicamente in tabella 2.2 viene riportata la composizione della lega Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V ELI con le quantità massime di impurezze consentite¹⁵, mentre in tabella 2.3 si mostrano le principali caratteristiche chimico-fisiche.¹³

Accanto a questi indubbi vantaggi della lega Ti6Al4V rispetto alle più tradizionali leghe CrCoMo e agli acciai inox, le leghe di titanio presentano un inconveniente rilevante rappresentato dalla loro ridotta resistenza all'usura per sfregamento. Considerando che un impianto protesico è un sistema che vede l'accoppiamento di parti in moto relativo per molti cicli, il problema diventa sostanziale e non trascurabile.

Sarà proposito di questo lavoro di tesi ottimizzare un coating sulla lega Ti6Al4V che permetta di migliorarne la resistenza all'usura per sfregamento, così da renderne possibile l'impiego nelle protesi articolari.

Element	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V ELI
C	< 0.08 %	< 0.08 %
Fe	< 0.40 %	< 0.25 %
N	< 0.05 %	< 0.05 %
O	< 0.2%	< 0.13%
Al	5.5 - 6.75 %	5.5 - 6.5 %
V	3.5 - 4.5 %	3.5 - 4.5 %
H (sheet)	< 0.015 %	< 0.015 %
H (bar)	< 0.0125 %	< 0.0125 %
H ₂ (billet)	< 0.0100 %	< 0.0100 %
Ti =	Rem	Rem

Tabella 2.2 Composizione lega Ti-6Al-4V e Ti-6Al-4V ELI.¹⁵

Densità	4.51 g/cm ³
Temperatura di fusione	1668 °C
Temperatura di ebollizione	3290 °C
Conducibilità termica	0.41 cal/cm sec °C
Calore specifico (25°C)	518 J/Kg °K
Calore di fusione	440 KJ/Kg
Coefficiente di espansione termica	8.64 *10 ⁻⁶ m/°C
Resistività elettrica	48 μΩcm
Modulo di Young	100 GPa
Durezza	350 HV

Tabella 2.3 Principali caratteristiche chimico-fisiche della lega Ti-6Al-4V.¹⁴

Bibliografia capitolo 2:

1. Facoltà di Ingegneria, Laurea Magistrale in Ingegneria delle Nanotecnologie, Università di Roma la Sapienza, Tesi di laurea di Miriam Di Marcantonio, "*Deposizione elettrochimica di rivestimenti a base calcio-fosfato per l'osteointegrazione di impianti dentali*". A.A. 2012-2013.
2. A. Cigada, T. Pastore, *Struttura e proprietà dei materiali metallici*, McGrawHill, Milano 2012
3. Tanzi M.. *Fondamenti di bioingegneria chimica: Non solo biomateriali*. Pitagora Editrice Bologna; 2006.
4. Franchin F, De Nicola U, *Le protesi d'anca di primo impianto*. Springer; 2003.
5. Park JB, Bronzino JR: *Biomaterials: Principles and applications*. CRC Press; 2002.
6. J. B. Park, *Biomaterials science and engineering*, 1990.
7. Norma ISO 5832: Implants for surgery — metallic materials. 1999.
8. Facoltà di ingegneria dei Sistemi, Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Biomedica, POLITECNICO DI MILANO, Tesi di laurea di Fabio Ferlito, "*Caratterizzazione di coating TiNbN Su lega CoCrMo per protesi articolari*" 2011-2012
9. Bocca B, Petrucci F, Forte G, Moda, *cosmesi e alimentazione: il ruolo dei metalli nelle allergie cutanee*. Rapporti ISTISAN; 2009.
10. <http://www.agemont.it/studidef/anticorrosione.pdf>
11. L. Ceschini et al. *Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating*. Wear 264 (2008) 86–95
12. Ran Liu. *Surface modification of a medical grade Co-Cr-Mo alloy by low-temperature plasma surface alloying with nitrogen and carbon*. Surface & Coatings Technology 232 (2013) 906–911
13. Polmear J. *Light Alloys*. Fourth Edition, Elsevier Ltd. 2007
14. Gerhard Welsch, Rodney Boyer, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. ASM International, 2007
15. Normativa ASTM 265/348. Titanium Grade 5.

Capitolo 3

L'usura nei sistemi tribologici

3.1 L'usura: aspetti generali:

Solitamente una protesi articolare impiantata non cede a causa di una rottura improvvisa del materiale metallico; piuttosto si hanno cedimenti a causa della corrosione del materiale o all'usura dovuta agli accoppiamenti tribologici.

La tribologia é la disciplina che studia le interazioni tra le superfici in movimento relativo tra di loro con i problemi associati, quali l'attrito, la lubrificazione e l'usura.

I quattro meccanismi che determinano ogni processo d'usura sono:

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

Con il termine ***usura adesiva*** si indica il meccanismo di usura tra due corpi in strisciamento, dove fenomeni di deformazione plastica e di adesione tra le asperità svolgono un'azione predominante nella formazione di frammenti.¹

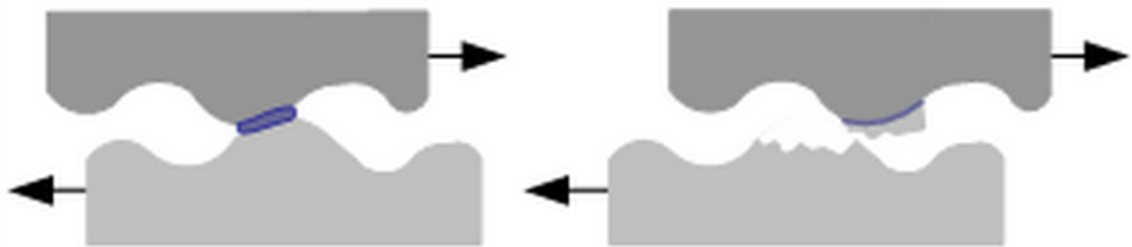


Figura 3.1 Schema di usura adesiva dovuta a microsaldature.²

L'usura tribossidativa è un caso particolare di usura corrosiva, cioè di usura favorita dall'interazione delle superfici a contatto con un ambiente aggressivo. Nella gran parte dei sistemi tribologici l'aggressione ambientale comporta un'ossidazione superficiale, e il meccanismo di usura che ne deriva, la tribossidazione, è dato dalla combinazione del processo ossidativo e dell'azione meccanica in corrispondenza delle due superfici a contatto.¹ Quando le due superfici a contatto sono soggette a moti relativi, il film di ossido viene distrutto nei punti di contatto, formando così detriti e lasciando scoperto il

metallo sottostante; quest'ultimo molto probabilmente incrudito, ed in ogni caso particolarmente reattivo, a contatto con l'atmosfera si ossida rapidamente, ricreando così la continuità del film, che verrà nuovamente distrutto nel ciclo successivo.³ Tale processo è schematizzato in figura 3.2.

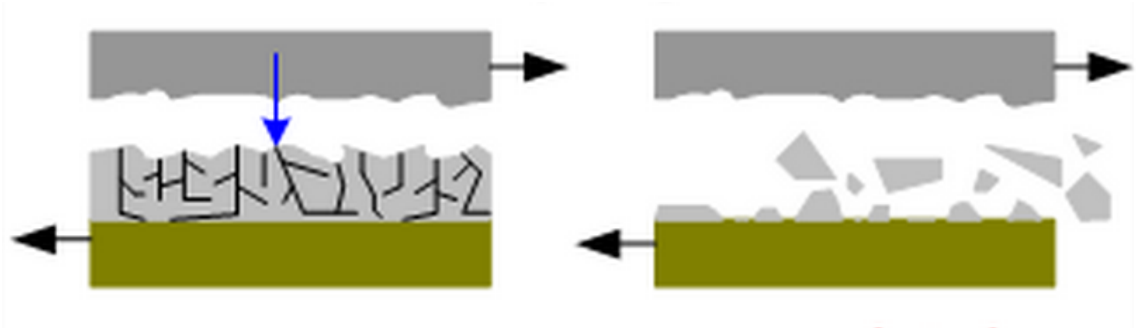


Figura 3.2 Ciclo di produzione e distruzione dell'ossido.⁴

L'usura di tipo abrasivo si verifica quando una delle parti dell'accoppiamento ha una durezza del 20-30% superiore alla durezza dell'altra parte.

Un tipo particolare di usura abrasiva è *l'usura da terzo corpo*, questa si verifica se vi sono particelle dure interposte tra le parti del sistema tribologico.

La figura 3.3 mostra schematicamente i due tipi di usura abrasiva.

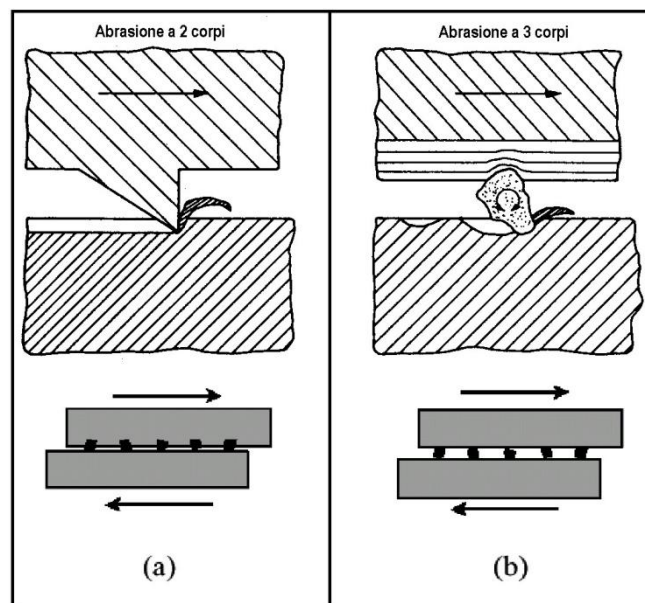


Figura 3.3 Usura di tipo abrasivo: (a) a due corpi, (b) a 3 corpi.⁵

L'usura da fatica superficiale viene indotta da sollecitazioni superficiali cicliche (anche in condizioni di lubrificazione), infatti lo sfregamento spesso causa l'innescare di cricche di fatica.

Ciò accade poiché durante il moto relativo si producono sottili microcricche causate dalle forti sollecitazioni tangenziali provocate dall'attrito tra i pezzi a contatto. Queste microcricche sono visibili al microscopio; in particolare quelle che superano la lunghezza di $100\ \mu\text{m}$ hanno raggiunto le dimensioni sufficienti per poter innescare le cricche di fatica anche se i pezzi sono sottoposti a sollecitazioni notevolmente inferiori.³

Se si esamina un pezzo che ha subito usura per fatica, al di sotto della superficie si presenta una zona alterata la cui profondità dipende dal carico, dal numero dei cicli, dalla natura del materiale e dalla sua struttura. La microcricca si propaga obliquamente rispetto alla superficie, mentre la cricca di fatica vera e propria procede nel materiale non alterato dallo sfregamento perpendicolarmente alla direzione degli sforzi. Non è raro il caso in cui due o più cricche oblique, convergendo da parti opposte sull'area alterata, provocano il distacco di un pezzetto di materiale.

Si osserva in generale che i materiali che presentano una elevata sensibilità all'intaglio hanno anche particolare sensibilità all'usura da fatica superficiale.³

3.1.1 I Processi di usura:

E' possibile distinguere diversi processi di usura che vengono identificati in base alle caratteristiche del moto tra i pezzi a contatto, ognuno di questi processi sarà composto dai meccanismi d'usura appena descritti.

I principali processi di usura sono:

- Usura per strisciamento;
- Usura per sfregamento (o *fretting*);
- Usura per rotolamento-strisciamento;
- Usura abrasiva da particelle dure;
- Usura erosiva.

Ai fini di questo lavoro di tesi, saranno presi in esame solo i primi due processi.

L'usura per strisciamento si divide in due meccanismi predominanti: l'adesione e la triboossidazione. Se nel sistema sono presenti delle particelle dure, allora può presentarsi

anche usura abrasiva; in quest'ultimo caso il danneggiamento sarà molto più marcato rispetto alla sola usura adesiva e tribossidativa.

L'usura per sfregamento può essere definita come un caso particolare dell'usura per strisciamento, in questo caso, infatti, i corpi a contatto sono in moto alternato e ciclico, e i meccanismi d'usura predominanti sono la tribossidazione e l'usura per fatica superficiale.¹

In entrambi i casi l'entità del danneggiamento cresce con il carico normale applicato, con il numero di cicli e con l'ampiezza del moto relativo.

Una volta chiariti quali sono i meccanismi che governano il fenomeno dell'usura sarà possibile distinguere due reggimi di danneggiamento tipici, rispettivamente: usura *moderata* se le condizioni tribologiche permettono l'instaurarsi di usura tribossidativa e usura *severa* se il meccanismo di usura predominante è l'adesione.¹

3.2 Caratterizzazione dei sistemi tribologici:

I sistemi tribologici vengono caratterizzati principalmente da due grandezze: il tasso d'usura (W) e il coefficiente d'usura specifico (K_a). Il tasso di usura (W) è definito dalla relazione 3.1:

$$(3.1) \quad W = (V/S) = K \cdot (F_n/H) = \text{mm}^3/\text{m}$$

Dove V è il volume asportato ed S è la distanza dello strisciamento, " F_n " è la forza normale che agisce sull'accoppiamento, " K " è il coefficiente d'usura, il cui valore dipende dal meccanismo che controlla il processo tribologico, e " H " è la durezza del materiale più duttile (espressa in Kg/mm^2). Dalla 3.1 risulta che la resistenza all'usura di un determinato materiale dipenderà dal rapporto K/H , definito *coefficiente di usura specifico* (K_a) e mostrato dalla relazione 3.2:¹

$$(3.2) \quad K_a = K/H = \text{mm}^2/\text{N}$$

Queste grandezze vengono derivate tramite l'utilizzo di tribometri in varie configurazioni (es. pin on disk, pattino su cilindro, disco contro disco ecc...).

In figura 3.4 viene riportata una rappresentazione schematica di un tribometro con geometria pattino su cilindro. Il sistema d'acquisizione dei dati si avvale del trasduttore di rotazione dell'albero che permette di conoscere istante per istante l'esatto valore della distanza percorsa, inoltre lo strumento è provvisto di un trasduttore lineare di spostamento che consente l'acquisizione dell'usura (in μm). Due celle di carico misurano: la forza normale applicata al pattino e la forza tangenziale derivante dallo strisciamento, in tal modo restituiscono la misura del coefficiente d'attrito ($\mu = F_{\parallel} / F_{\perp}$). L'operatore può impostare: il carico normale, la distanza percorsa e la velocità di strisciamento (proporzionale alla velocità di rotazione dell'albero).

L'utilizzo di strumenti come il tribometro in configurazione pattino su cilindro consente di osservare l'andamento dell'usura e del coefficiente d'attrito rispetto alla distanza percorsa, di cui se ne riporta un esempio in figura 3.5. In questa si nota un tratto iniziale di rodaggio detto (run-in), in cui il coefficiente d'attrito tende a crescere per poi stabilizzarsi su un certo valore; in questa fase il materiale mostra un'usura più rapida, ciò è dovuto all'iniziale livellamento delle asperità superficiali.

Dopo questa fase iniziale, si raggiunge lo stato stazionario caratterizzato solitamente da un tasso d'usura costante e inferiore rispetto alla fase di rodaggio. Questo è lo stadio principale del processo tribologico nel quale si evidenziano i vari meccanismi d'usura.¹

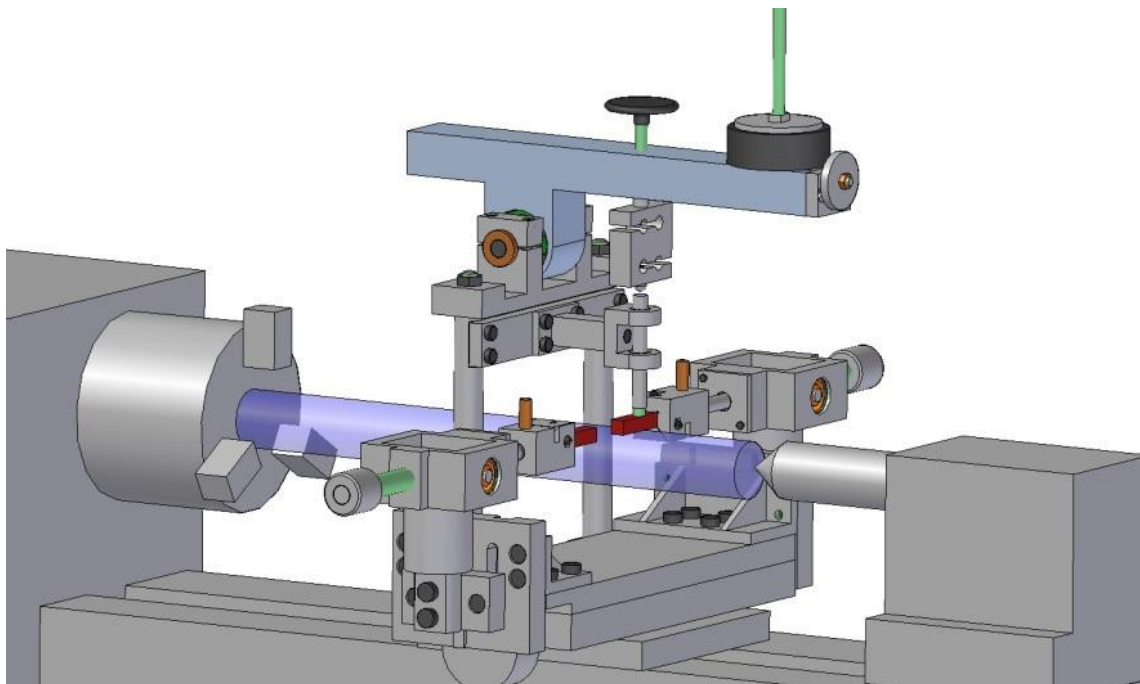


Figura 3.4 schema di tribometro a configurazione pattino su cilindro⁵

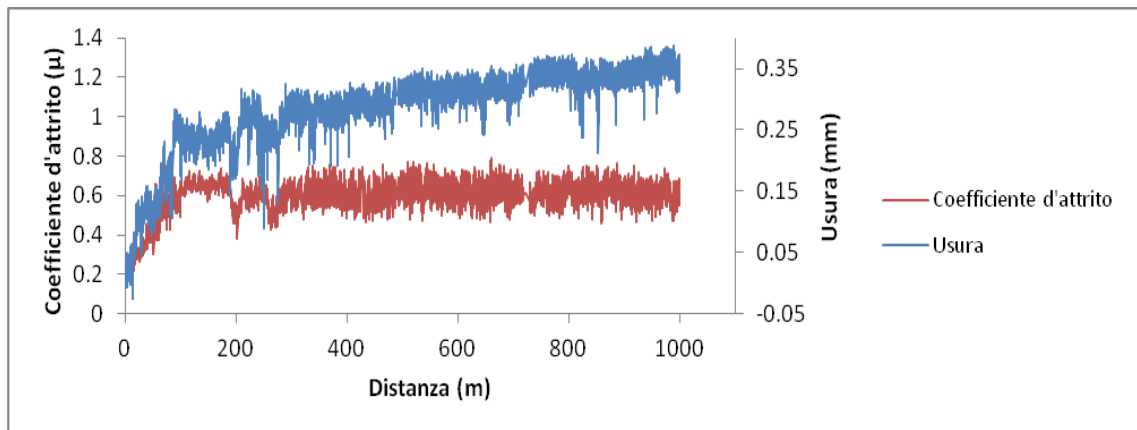


Figura 3.5 Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in relazione alla distanza percorsa in una prova al tribometro (cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino Ti-6Al-4V, carico 20N).

3.3 Usura nelle leghe leggere

Le leghe leggere a base di titanio sono caratterizzate da interessanti proprietà ingegneristiche. Queste hanno proprietà meccaniche confrontabili con quelle degli acciai e una densità relativamente bassa (intorno a 4.5 g/cm^3) inoltre presentano una elevata resistenza alla corrosione in molti ambienti aggressivi.^{1,3,6,7}

Tuttavia queste leghe presentano una ridotta resistenza all'usura, sia per strisciamento, sia abrasiva, che ad oggi le rende inadatte a particolari applicazioni.

Nel caso di usura per strisciamento a secco mostrano un tipico coefficiente di usura specifico che si aggira intorno a $10^{-13} \text{ m}^2/\text{N}$, anche se il meccanismo di usura è per ossidazione. Questa bassa resistenza all'usura per strisciamento è dovuta essenzialmente al fatto che gli ossidi naturali del titanio non riescono a proteggere il substrato dall'usura. Ciò è imputabile principalmente a tre fattori:

- Lo strato d'ossido è molto sottile (pochi nm);
- Il rapporto tra il volume specifico dell'ossido e quello del metallo è minore di 1;¹
- Lo stato d'ossido non è adeguatamente sostenuto dal substrato che tende a deformarsi plasticamente.⁸

L'immagine 3.6 mostra come si presenta a diversi ingrandimenti un provino in lega Ti-6Al-4V sottoposto a strisciamento.

Si nota la forte deformazione plastica data dall'usura adesiva severa in concomitanza con l'usura abrasiva dovuta alla rugosità dell'antagonista.

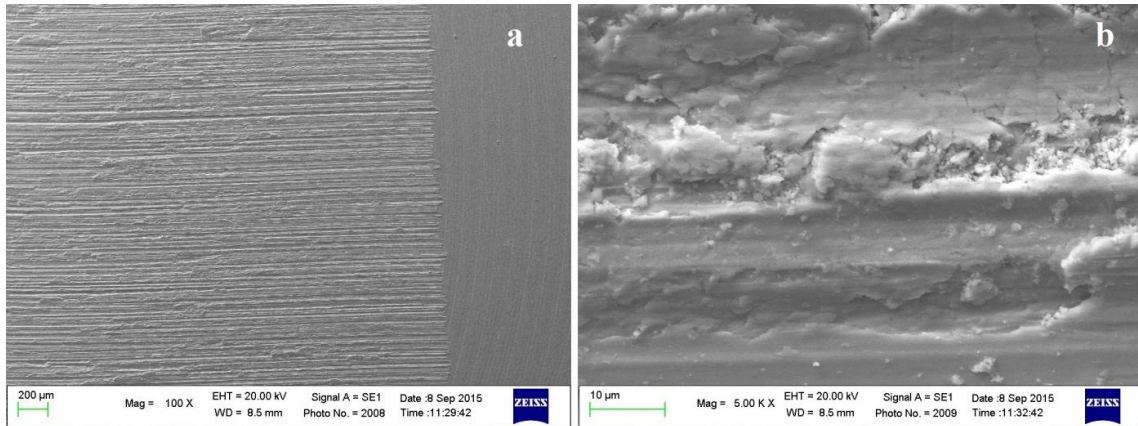


Figura 3.6 Immagine SEM in elettroni secondari di lega Ti-6Al-4V sottoposta a test d'usura: (a) visione d'insieme del danneggiamento (b) deformazione plastica al centro pista visibile a più alto ingrandimento.

Sono stati quindi proposti vari trattamenti superficiali con l'obiettivo di migliorare la resistenza all'usura delle leghe di titanio.

Negli ultimi anni si sono affermati i rivestimenti PVD (Physical Vapor Deposition) con diversi tipi di coating, ognuno con funzionalità diversa rispetto alla destinazione d'uso del pezzo.

Il capostipite di questi rivestimenti è il nitrato di titanio (TiN) che in seguito ha subito varie modifiche al fine di aumentare le prestazioni del coating.^{1,6,7,9}

La tecnologia PVD necessita però di camere ad alto vuoto e spese d'impianto considerevoli, inoltre deposita film sottili, quindi se il substrato si deforma plasticamente, il coating tenderà a sfaldarsi causando usura da terzo corpo;⁸ tale comportamento è mostrato in figura 3.7.

Sulle leghe leggere, come Ti, Al, Mg e loro leghe, il PEO si sta affermando come una tecnologia alternativa al PVD.^{7,8,10,11}

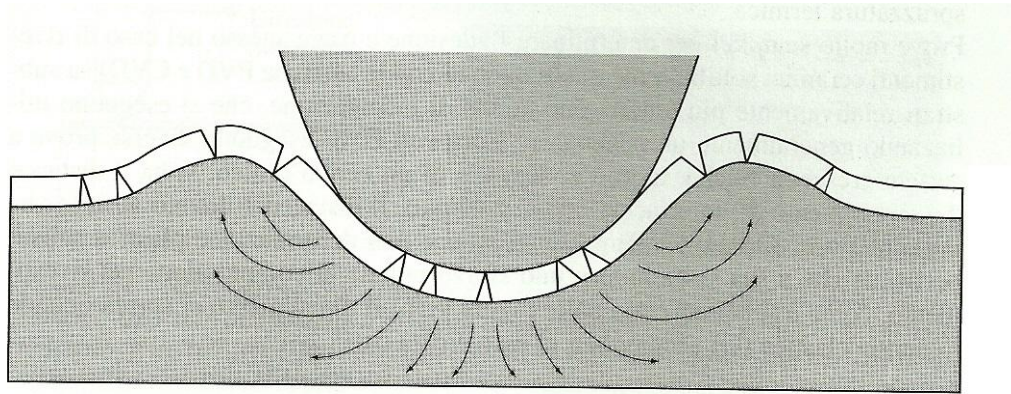


Figura 3.7 Frammentazione di un rivestimento duro depositato su un substrato soffice.¹

3.4 Processi d'usura nelle protesi articolari:

Quando si lavora su materiali per la costruzione di impianti protesici bisogna considerare che i fenomeni d'usura descritti fin'ora comportano il rilascio nei tessuti di particelle di materiale. Queste non essendo biodegradabili possono causare effetti citotossici o reazioni non fisiologiche da parte dell'organismo.

Le protesi articolari costituiscono a tutti gli effetti un sistema tribologico, le cui parti sono poste in strisciamento alternato e ciclico (sfregamento) e che pertanto sono soggette ad usura. I componenti maggiormente a rischio sono i *condili femorali* nel caso di protesi di ginocchio (Fig. 1.5) e l'accoppiamento *testa del femore-cavità acetabolare* nel caso di protesi d'anca (Fig.1.1). In queste condizioni può presentarsi un regime d'usura misto, in particolare composto da: usura adesiva, tribossidativa e usura per fatica superficiale.

Generalmente nelle articolazioni si ha un moto relativo tangenziale, tuttavia, in particolari condizioni, le componenti articolari possono essere soggette anche ad un carico normale fluttuante. In questo caso se le superfici si staccano durante il ciclo, provocano una forma di danneggiamento estremamente severa, denominata *martellatura*.³ Tale eventualità non è trascurabile nel caso di protesizzazione su pazienti giovani o comunque con una vita attiva, infatti durante attività come la corsa o l'escursionismo può verificarsi la martellatura.

Considerando che nelle protesi articolari è inevitabile un moto relativo, per prevenirne l'usura, è buona norma evitare le concentrazioni di sforzi, o fare attenzione che queste non si producano in corrispondenza alle aree soggette a sfregamento.

Un'ulteriore accortezza nella prevenzione dell'usura è l'impiego di materiali con alte durezza superficiali, si nota infatti che il coefficiente di usura specifico diminuisce notevolmente all'aumentare della durezza, e inoltre durezza elevate implicano più alti carichi di rottura e più alti limiti di fatica. D'altra parte una superficie dura e compatta conferisce una più alta resistenza all'abrasione e perciò minore danneggiamento.³

Nel caso in cui i fluidi fisiologici non provochino problemi di corrosione sull'impianto, allora si osserva che si comportano da lubrificanti facendo diminuire l'entità del danneggiamento.

Se le caratteristiche superficiali dei materiali da accoppiare non sono adeguate si può tener presente la possibilità di modificarle mediante vari trattamenti superficiali, analogamente a quanto già descritto.

Ad oggi infatti, i punti di contatto degli impianti protesici sono realizzati in lega Cr-Co-Mo spesso rivestiti con tecnica PVD. Va però considerato che se tali rivestimenti subiscono un danneggiamento, rilasceranno particelle dure nell'articolazione; queste comportandosi da abrasivi causeranno una rapida perdita di funzionalità dell'impianto.

Bibliografia capitolo 3:

1. G. Straffelini, *Attrito e usura dei materiali, Metodologie di Progettazione e controllo*, Tecniche Nuove, Milano, 2005.
2. http://people.unica.it/pau/files/2012/11/5b4_usura.pdf
3. P. Pedferri: "*corrosione e protezione dei materiali metallici*", Edizioni Città Studi, Milano, 2005.
4. <https://natinere.wordpress.com/surface-engineering/wear/>
5. Slide del corso "*Trattamenti e rivestimenti per superfici metalliche*" Prof C. Martini, Bologna anno accademico 2014-2015.
6. Polmear. *Light Alloys*. Fourth Edition 2007
7. H.Dong (Ed.) (2010), *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*, Woodhead
8. L. Ceschini et al. *Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating*. Wear 264 (2008) 86–95
9. <http://www.agemont.it/studidef/anticorrosione.pdf>
10. A.L.Yerokhin. *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy*. Surface and Coatings Technology 130_2000.195.206.
11. C.Martini. *PEO layers obtained from mixed aluminate–phosphate baths on Ti–6Al–4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat*. Wear 269 (2010) 747–756

Capitolo 4

Tecnologia PEO su leghe leggere

4.1 Introduzione:

L'ossidazione anodica a plasma è una tecnica di modifica della superficie relativamente nuova, solitamente chiamata PEO (plasma electrolytic oxidation), questa tecnologia può anche essere trovata sotto l'acronimo MAO (microarc oxidation) o anche ASD (anodic spark deposition). Questa tecnica permette di depositare ossidi ceramici sulla superficie di leghe a base Ti, Mg o Al, in modo da incrementarne le proprietà di resistenza alla corrosione e all'usura, si possono inoltre conferire proprietà ottiche, dielettriche anti-frizione o di protezione termica.

Ad oggi non si conosce del tutto cosa succede durante i fenomeni di scarica, proprio per la difficoltà di effettuare analisi istantanee durante lo svolgersi dell'esperimento e per il gran numero di variabili che ne influenzano il comportamento.¹

I trattamenti PEO sono basati sulla tecnica di ossidazione anodica convenzionale dei metalli leggeri e delle loro leghe. La differenza principale è che nel caso del PEO si opera al di sopra del potenziale di rottura del dielettrico (breakdown voltage), conseguenza di questi potenziali così elevati è l'istaurarsi dei fenomeni di microscarica al plasma.

In questo modo lo strato di ossido formatosi non sarà costituito soltanto dagli elementi di lega del substrato trattato, ma sarà un ossido complesso in cui saranno presenti anche elementi del bagno elettrolitico.

Nella figura 4.1 è mostrato un tipico schema della strumentazione necessaria ad un trattamento PEO in laboratorio.

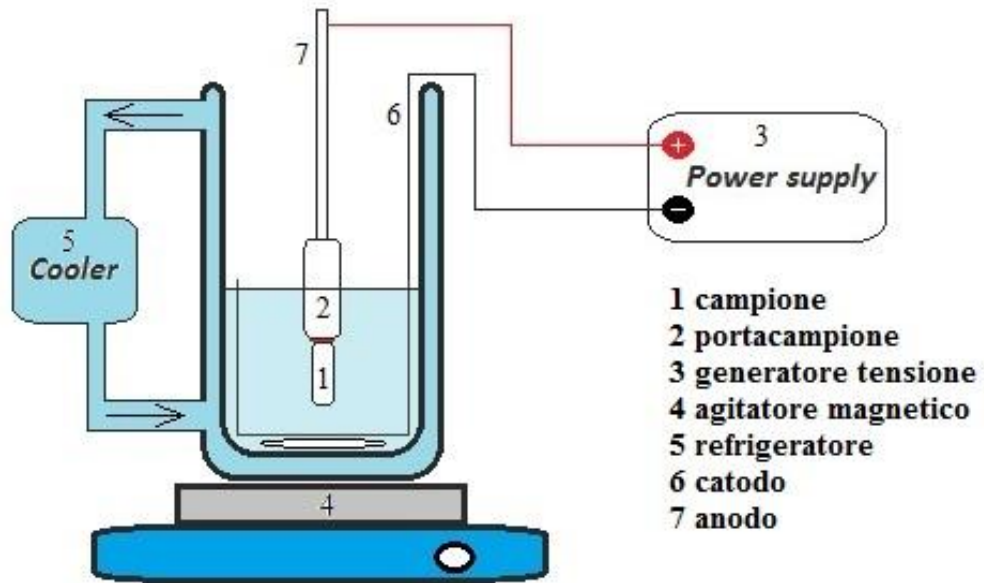


Figura 4.1 Schema strumentazione per trattamento PEO.

E' possibile modificare le proprietà del coating abbinando una accurata selezione del bagno elettrolitico con il giusto ciclo elettrico; in questo modo le proprietà dei substrati possono avere una così ampia applicazione che oggi i trattamenti PEO si stanno affermando in molti settori dell'industria, alcuni esempio li ritroviamo nell'aerospaziale, nell'automotive, nel tessile, nel biomedicale, nella nautica, nell'elettronica e nella produzione di catalizzatori.

La figura 4.2 mostra il tipico aspetto di un coating PEO su lega Ti-6Al-4V.

Questo tipo di tecnologia ha subito uno sviluppo soprattutto dopo gli anni 80 grazie agli sviluppi dell'elettronica. E' stata resa possibile infatti la disponibilità di generatori di tensione sia in corrente continua che in corrente pulsata con delle regolazioni sul ciclo elettrochimico sempre più accurate. Questi accorgimenti consentono un controllo migliore sull'esperimento che ha come conseguenza un coating di migliore qualità.¹

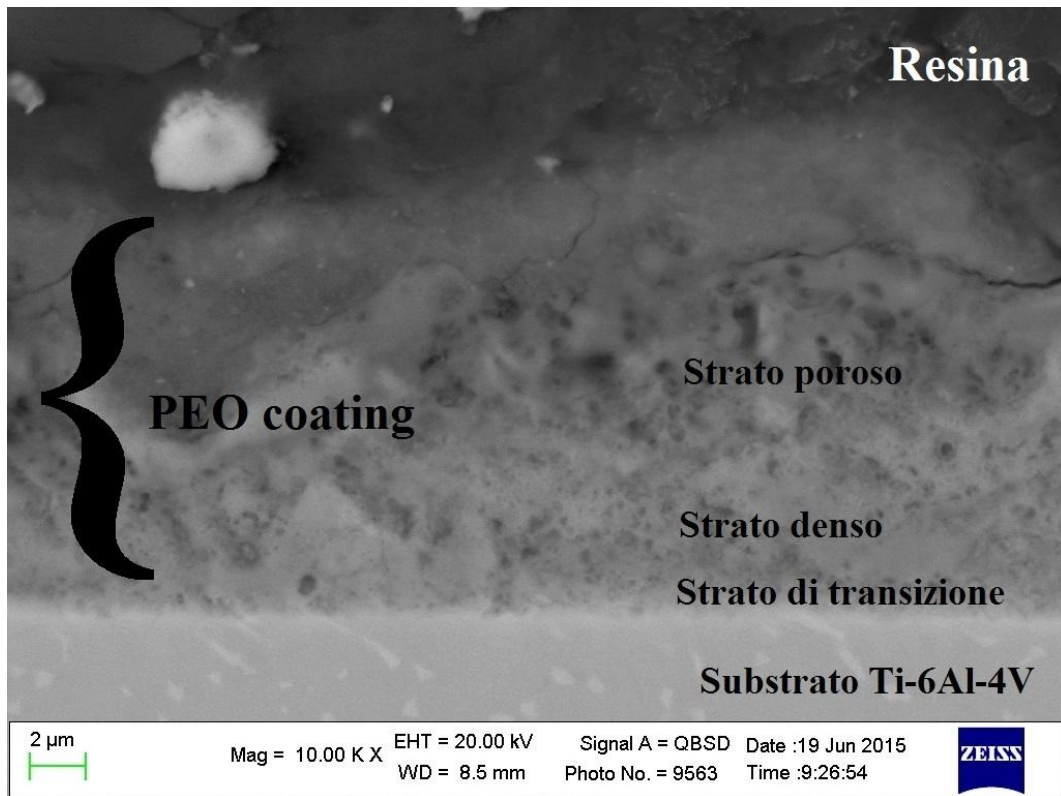


Figura 4.2 Immagine SEM di coating PEO su substrato Ti-6Al-4V.

4.2 Vantaggi del processo di ossidazione anodica a plasma:

L'ossidazione anodica a plasma presenta una serie di vantaggi ad esempio un ampio range di proprietà del coating come resistenza all'usura ed alla corrosione o funzionalizzazioni specifiche come: proprietà ottiche, dielettriche o di barriera termica.

La temperatura di lavoro del bagno è solitamente tra 20 e 60 °C, pertanto il processo è applicabile a leghe sottoposte a trattamento termico senza comprometterne le proprietà meccaniche, nè provocarne distorsioni o variazioni dimensionali.

Il substrato ed il coating hanno una forte adesione tra loro; la preparazione del substrato non è critica come nel caso di altre tecnologie; la strumentazione d'impianto non è complessa ed è di facile gestione; i tempi di trattamento sono relativamente brevi ($t < 2h$) così da avere una bassa incidenza costo/tempo macchina; un limite di questa tecnologia è che svolgendosi per immersione le dimensioni dei pezzi sono limitate alle dimensioni della vasca.

Come si vede schematicamente in figura 4.3, il rivestimento con scarica al plasma vede la crescita dello strato d'ossido prevalentemente verso la parte interna del substrato (circa

un 80% dello spessore totale), pertanto comporta variazioni dimensionali minime ed è quindi applicabile a pezzi con tolleranze molto strette e con geometrie complesse.¹

Aspetto molto importante è il basso impatto ambientale delle soluzioni elettrolitiche utilizzate; queste di fatto sono soluzioni diluite, neutre o basiche, che non contengono metalli pesanti o composti nocivi, pertanto sono facilmente smaltibili.¹

I sali più comunemente utilizzati nella preparazione di tali soluzioni sono: Na_3PO_4 , NaAlO_2 , Na_2SiO_3

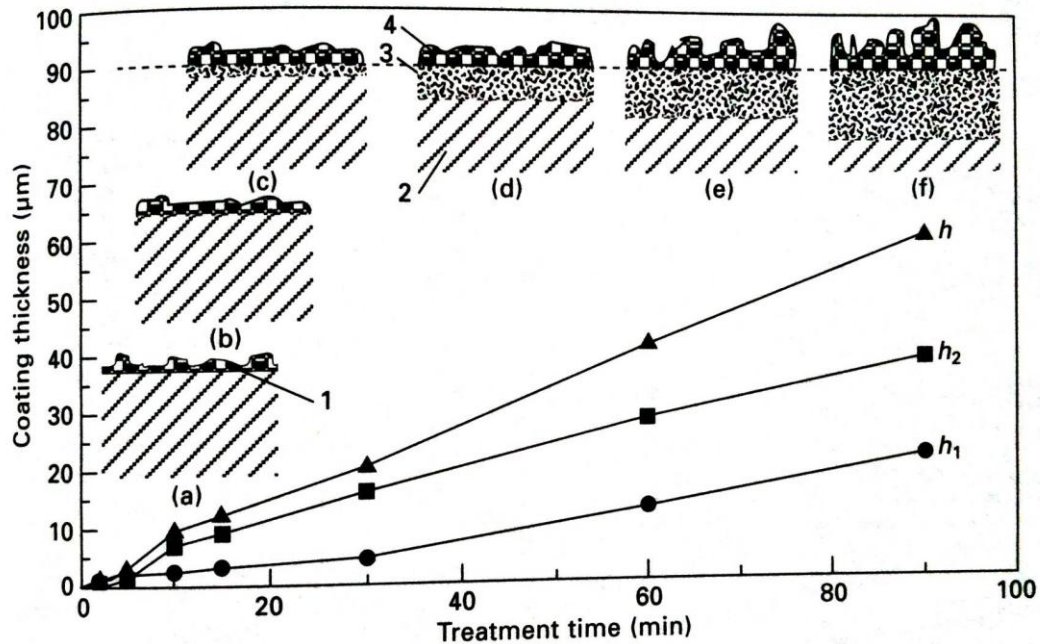


Figura 4.3 Schema di crescita del coating.¹

4.3 Meccanismi di crescita del coating:

Esistono sostanzialmente due modi operativi di conduzione del processo:

- In controllo di corrente dove s'impone una densità di corrente e la tensione cresce autonomamente di conseguenza;
- In controllo di tensione dove s'impone una tensione, solitamente una rampa, e la corrente assorbita segue un andamento autonomo.

In scala di laboratorio si tende a lavorare in controllo di corrente poiché si ha un maggior controllo sull'andamento dell'esperimento.

La fig.4.4 mostra uno schema delle varie fasi che si verificano durante l'ossidazione anodica a plasma.

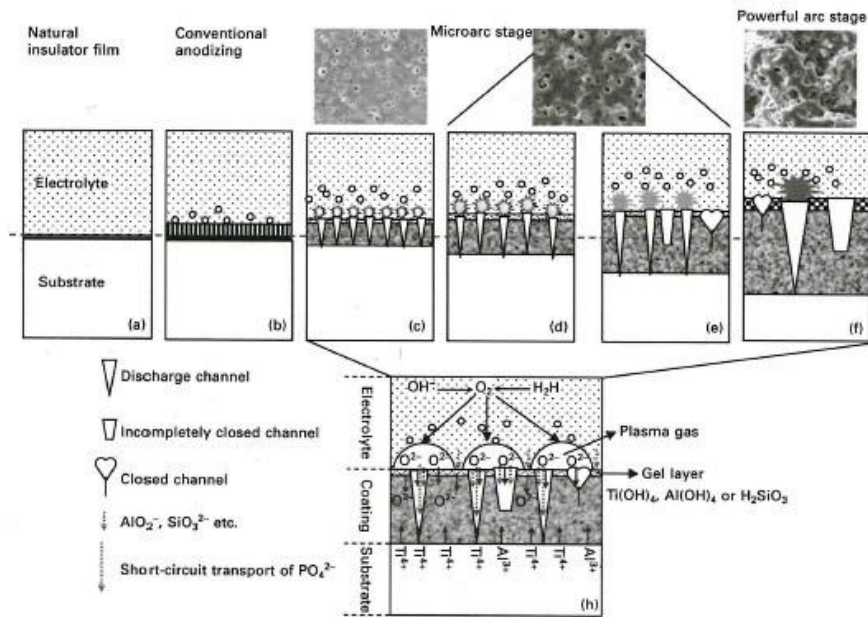


Figura 4.4 Schema di formazione del coating¹.

Imponendo una certa densità di corrente il potenziale tende a crescere rapidamente fino ad un valore di soglia (variabile per ogni tipo di bagno elettrolitico); in questa prima fase si verifica l'accrescimento dello strato d'ossido naturale presente nel substrato.

Visivamente il campione cambia rapidamente colore più volte fino al raggiungimento di uno spessore critico dello strato di ossido che costituisce un dielettrico sempre maggiore. Quando lo strato d'ossido isolante non consente più il passaggio della corrente imposta, la tensione supera il potenziale di rottura del dielettrico (breakdown voltage), dando inizio al fenomeno di micro arco.²

Durante questa seconda fase il campione viene ricoperto uniformemente da scariche di colore chiaro (figura 4.5), molto piccole e dinamiche, queste danno origine al primo strato del coating denso e compatto. Una volta esauritosi il regime di scarica si crea un forte campo di forza che spinge gli anioni come PO_4^{3-} e SiO_3^{2-} ad inglobarsi attraverso canali elettroforetici.¹

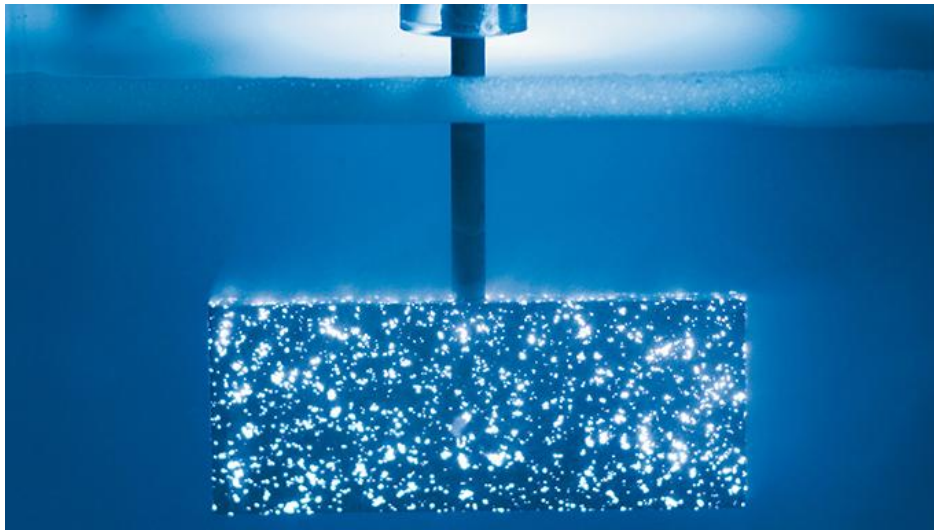


Figura 4.5 Regime di scarica uniforme.³

Il plasma genera delle temperature puntuali di circa $2 * 10^4$ °C e pressioni di circa 10^2 - 10^3 MPa, queste condizioni consentono l'alligazione degli anioni inglobati con gli elementi di lega del substrato.^{1,2}

La superficie del metallo sotto l'effetto del micro arco tende a fondere e subisce le seguenti reazioni:

- 1) $Ti^{4+} + 2O_2 \rightarrow TiO_2$
- 2) $Ti^{4+} + xOH^- \rightarrow [Ti(OH)_x]^{-3}_{gel}$
- 3) $[Ti(OH)_x]^{-3}_{gel} \rightarrow Ti(OH)_4 + (x-4)OH^-$
- 4) $Ti(OH)_4 \rightarrow TiO_2 + 2H_2O$

L'ossido così prodotto è sottoposto ad un rapido raffreddamento, dovuto al bagno elettrolitico, che lo spinge a solidificare; in questo modo si formano degli strati nanocristallini che portano alla crescita del coating.¹

Con l'aumentare dello spessore del coating aumenta anche il suo potere di isolante elettrico, quindi per mantenere il passaggio della corrente imposta il sistema fa crescere gradualmente il potenziale.

Con il crescere del potenziale, il regime di scarica diventa progressivamente più intenso, se ne ha l'evidenza dal cambiamento di colore delle scariche; da chiare tendenti al bianco diventano più scure tendenti al giallo e al rosso.

La figura 4.6 mostra le conseguenze dell'intensificarsi del regime di scarica sulle microstrutture che si formano durante il processo di ossidazione a plasma.

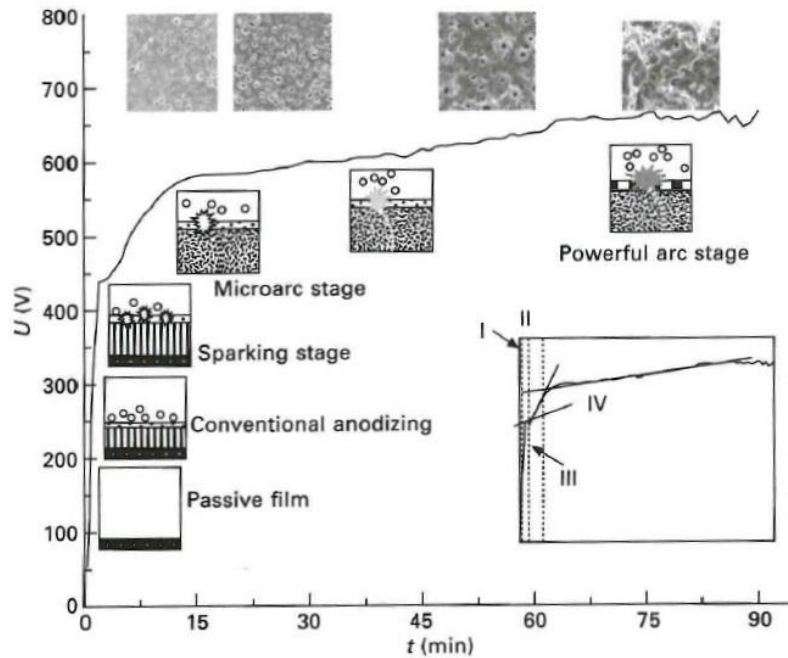


Figura 4.6 Schema di correlazione tra regime di scarica e microstruttura.¹

Le scariche intense provocano la formazione di crateri "a vulcano", dovuti all'espulsione di gas (O_2) durante la rapida solidificazione dell'ossido; effetto visibile in figura 4.7.

Questo regime di scarica è quindi da evitare, perché dannoso per il coating. Infatti, l'effetto macroscopico è uno strato di ossido molto poroso e poco coeso con numerose irregolarità e crateri.

Questi crateri una volta formati costituiscono dei canali preferenziali per il passaggio di corrente elettrica, quindi a quel punto le scariche tenderanno a localizzarsi in prossimità dei crateri danneggiando ulteriormente la zona circostante.

Per ottenere un coating di buona qualità è quindi necessario limitare il più possibile le scariche molto intense.

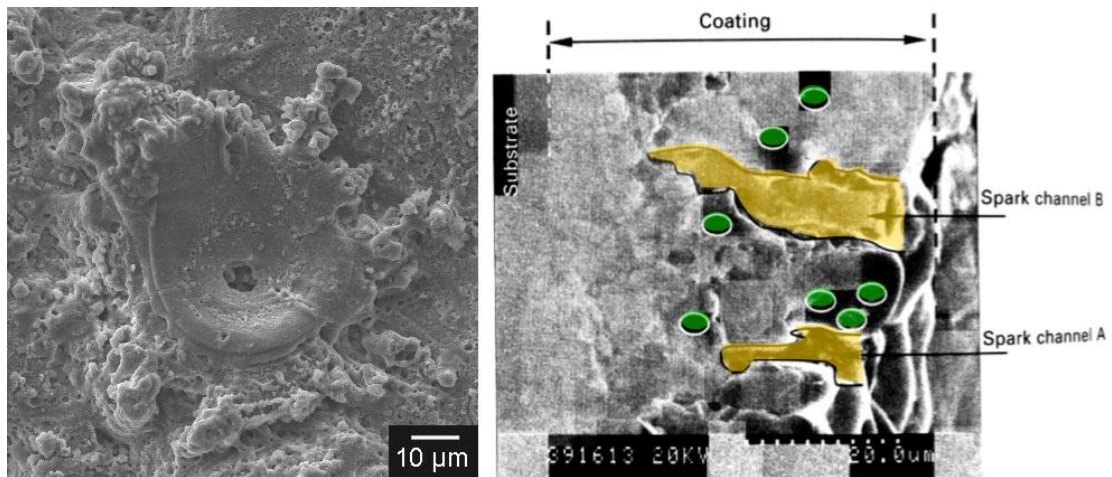


Figura 4.7 Morfologia "a vulcano": vista superficiale a sinistra, sezione trasversale a destra.⁴

4.4 Parametri di processo:

Molte sono le variabili che influenzano la formazione di un coating con tecnologia "plasma electrolytic oxidation"; le due variabili principali sono il regime di corrente che utilizza il generatore, accoppiato con i parametri elettrici del ciclo ed il bagno elettrolitico.

4.4.1 Regime di corrente e ciclo elettrico:

Caratteristica principale dei generatori utilizzati per questo tipo di rivestimenti è la possibilità di raggiungere elevati potenziali (circa 700V), e poter fornire allo stesso tempo significative intensità di corrente (anche $I > 10A$).

Il regime di scarica che si instaura crea localmente alte temperature ($T \approx 2 * 10^4 \text{°C}$) ed elevate pressioni ($P \approx 10^2 \text{ MPa}$); ciò permette la formazione di uno strato d'ossido complesso contenente anche elementi del bagno elettrolitico e non solo gli elementi di lega presenti nel substrato.

I generatori utilizzati per formare rivestimenti PEO possono fornire: corrente continua (DC), corrente continua pulsata (DC-pulsed), corrente alternata (AC) o corrente bipolare pulsata (AC-pulsed).

Le caratteristiche della corrente che s'invia al campione influenzano profondamente la morfologia, la microstruttura e le proprietà che avrà il coating.

Inizialmente lo sviluppo della tecnologia PEO è stato limitato dall'elettronica di gestione del ciclo elettrico che non consentiva di effettuare modifiche e regolazioni accurate alla corrente fornita ai pezzi.

Come detto sopra è bene limitare il più possibile l'istaurarsi del regime di scarica intensa, che è deleterio per le proprietà del rivestimento.

Sperimentalmente si è notato che si riesce a controllare meglio questo fenomeno scegliendo con molta perizia i parametri del ciclo elettrico, ed in particolare i generatori che lavorano in corrente DC pulsata ed AC pulsata consentono un miglior controllo del regime di scarica.

La corrente DC pulsata ha l'andamento di un'onda quadra come mostrato in figura 4.8, questa riesce a smorzare le scariche molto intense alternando periodi in cui si ha passaggio di corrente a periodi in cui la corrente viene interrotta o ne viene ridotta l'intensità ad un valore stabilito (corrente di offset).

Il regime di corrente pulsata introduce delle variabili rispetto alla corrente continua ovvero:

T_H → porzione di periodo a livello alto; T_L → porzione di periodo a livello basso;

T → periodo ($T = T_H + T_L$); **Duty Cycle** → Rapporto tra porzione di periodo a livello alto e periodo ($D = T_H / T$);

F → Frequenza è l'inverso del periodo $\{F = 1/T = 1/(T_H+T_L)\}$ ed il risultato è in Hertz.

Il Duty Cycle (ciclo di lavoro) è il rapporto tra la durata del segnale "alto" e il periodo totale del segnale, e serve a esprimere per quanta porzione di periodo il segnale è a livello alto (intendendo con alto il livello "attivo").

In riferimento all'immagine 4.8, il ciclo di lavoro è: $D = T_H / T$

Dove T_H è la porzione di periodo a livello alto e T è il periodo totale. Il risultato del rapporto è sempre un numero compreso tra 0 e 1. Nel caso in cui si abbia un *duty cycle* pari a "0" o "1" si è in presenza di segnali continui. Infatti se il *duty cycle* ha valore zero, significa (vedi la formula sopra) che T_H è zero e quindi si ha un livello basso per tutto il periodo (segnale continuo a livello basso). Se il *duty cycle* ha valore uno, significa che T_H e T hanno stesso valore, quindi per tutto il periodo il segnale è alto (segnale continuo a livello alto).

Spesso il *duty cycle* è indicato sotto forma di percentuale (**D%**): per ottenere la percentuale basta moltiplicare per 100 il risultato del rapporto T_H / T .

La percentuale esprime più chiaramente il quantitativo di segnale alto (se $D=0,4$, $D\% = 40\%$, quindi significa che per il 40% del periodo totale il segnale è a livello alto).⁵

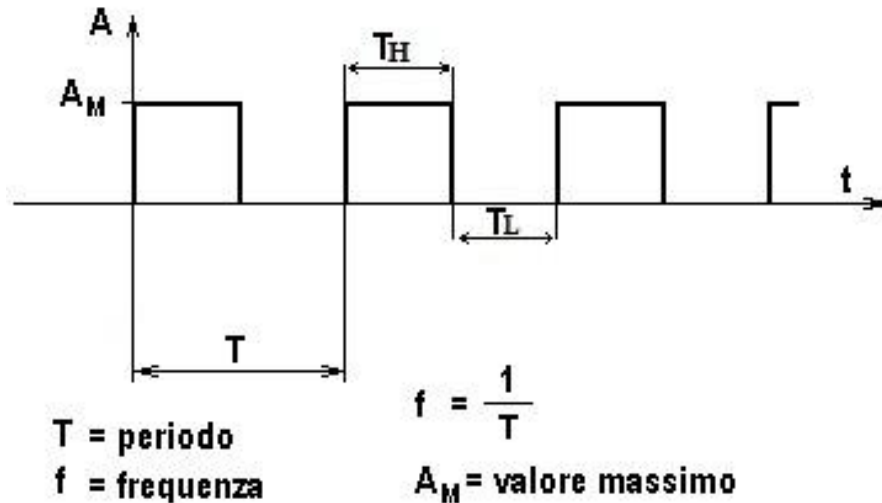


Figura 4.8 Andamento di corrente DC pulsata in onda quadra.

Studi hanno dimostrato che sia la tensione di breakdown che il potenziale di plateau non vengono influenzati dalla frequenza che si impone alla corrente.⁶

Diversamente la fase di "micro arco" è limitata ad un piccolo range di tensione se il processo è condotto a basse frequenze, mentre questo range si estende lavorando a frequenze più elevate.^{6,7}

Va ricordato che è proprio la fase di "micro arco" quella che vede la crescita di uno strato omogeneo e compatto di ossido. Quando si passa da questa fase ad un regime di scarica più intenso, il coating comincia a danneggiarsi; è pertanto evidente la grande importanza che riveste il controllo della frequenza sul processo.⁷

La figura 4.9 mostra la morfologia superficiale di un coating ottenuto a diverse frequenze con le stesse tensioni terminali. Con un potenziale terminale di 400V, che è prossimo alla tensione di breakdown, non vengono evidenziati grossi effetti delle frequenze.

Con un potenziale terminale di 470V, il coating preparato a 100Hz si presenta con una uniforme struttura alveolare, formata da crateri a vulcano del diametro di circa 8 μ m.

Con un potenziale terminale di 480V entrambi i coating presentano una struttura alveolare, ma quello preparato a 1000Hz ha una porosità media inferiore rispetto a quello preparato a 100Hz.⁶

Inoltre esami EDS evidenziano una correlazione tra la frequenza e gli elementi del bagno elettrolitico inglobati nel coating.⁶ Come si vede dalla tabella 4.1, con una tensione terminale di 400V abbiamo una concentrazione minore d'alluminio nel provino preparato a 100Hz, mentre a 470V e 480V i rivestimenti preparati a 100Hz contengono più alluminio e meno titanio rispetto a quelli preparati a 1000Hz.

L'utilizzo della corrente bipolare pulsata rende possibile l'ottenimento di uno strato d'ossido più compatto e con limitati difetti superficiali. Ciò è spiegabile valutando ciò che accade durante le due fasi d'onda: infatti, quando la pulsazione è nella fase positiva la corrente crea lo strato d'ossido, costituito come sempre dalla parte che cresce in direzione del substrato più compatta e dalla frazione che cresce in direzione dell'elettrolita con maggiore porosità.

Quando l'onda quadra si trova in fase negativa viene distrutto lo strato d'ossido più superficiale e quindi quello con il maggior contenuto di difetti ed irregolarità.

Va sottolineato che per asportare solo la frazione di ossido superficiale e non tutto il coating depositato durante la fase positiva; bisognerà settare una corrente di picco negativo (in valore assoluto) minore rispetto alla corrente di picco positivo, ed un duty cycle di fase negativa minore rispetto al duty cycle di fase positiva.^{1,2}

Voltage (V)	400		470		480	
	100	1000	100	1000	100	1000
O (atom%)	66.85	62.78	69.59	69.25	68.44	68.16
Al (atom%)	4.90	6.74	20.33	17.62	22.21	18.89
P (atom%)	1.05	1.07	1.48	1.02	1.38	1.13
Ti (atom%)	25.84	27.80	8.60	12.11	7.97	11.82

Tabella 4.1 Analisi EDS Di rivestimenti PEO preparati rispettivamente a 100Hz e 1000Hz con differenti tensioni terminali.⁶

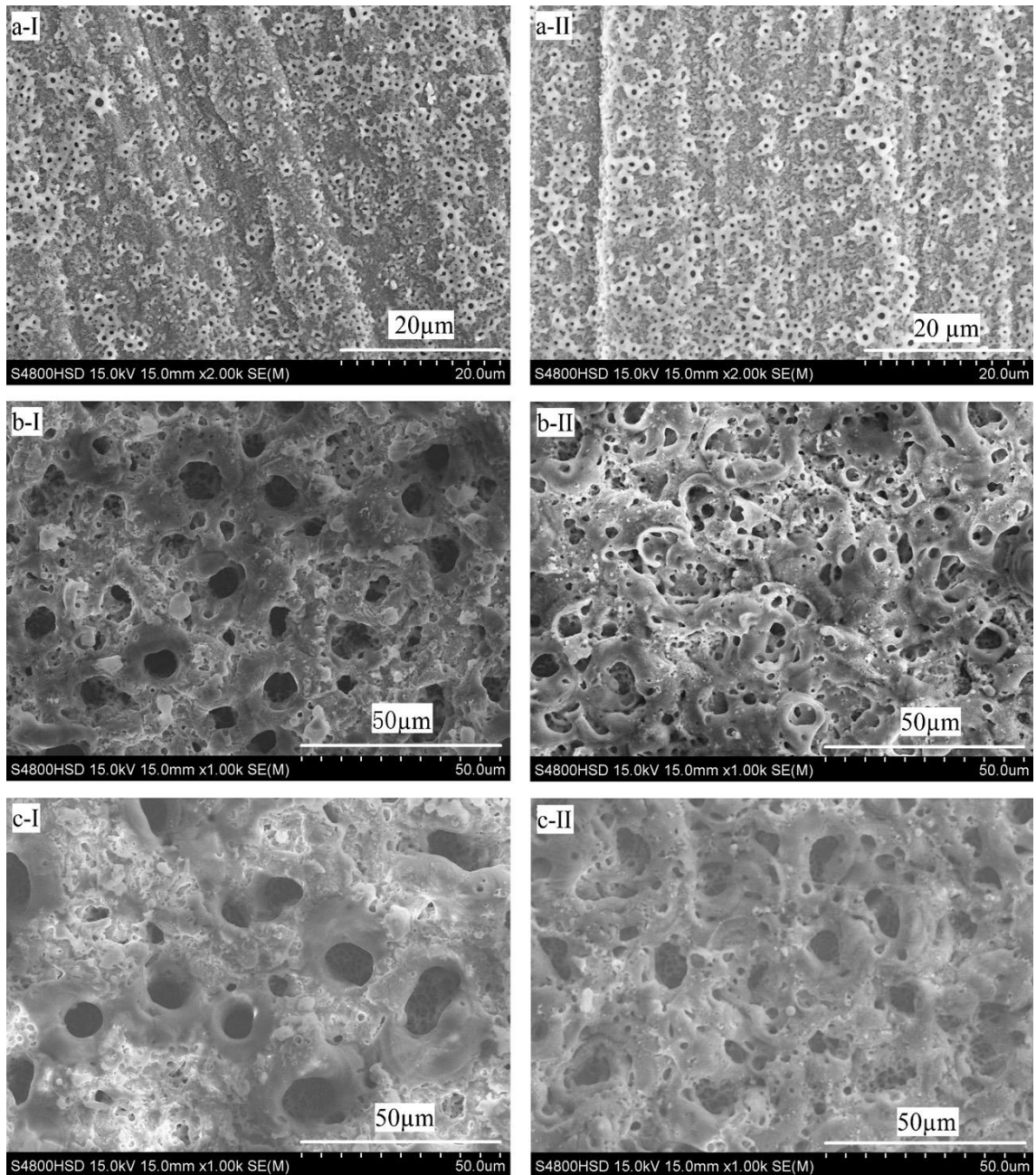


Figura 4.9 Morfologia superficiale di coating PEO preparati a 100Hz (I) ed a 1000 Hz (II) con differenti tensioni terminali: 400V (a), 470V (b), 480V (c).⁶

La figura 4.10 mostra schematicamente l'andamento della corrente bipolare pulsata appena descritto.

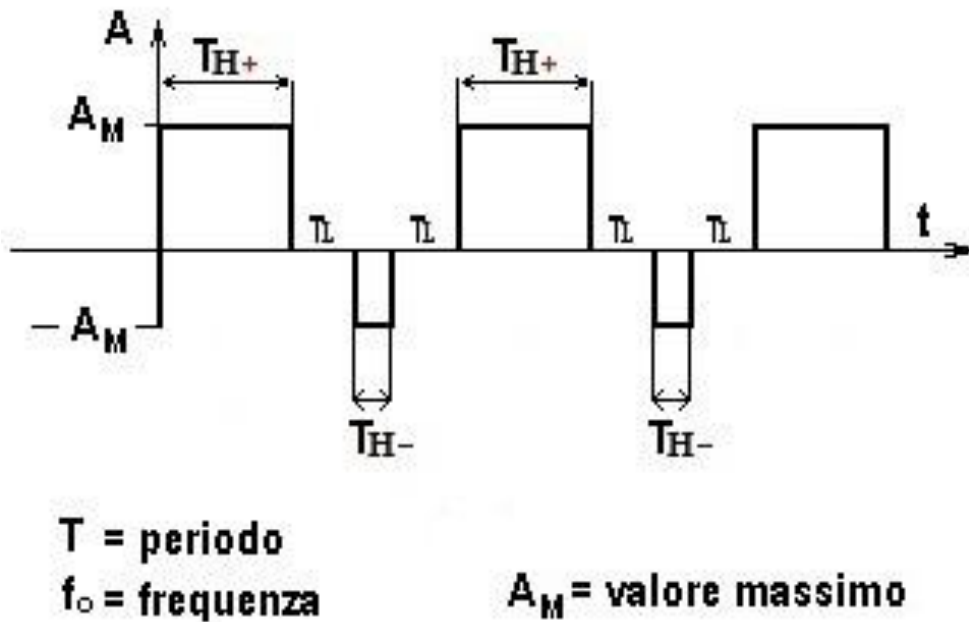


Figura 4.10 Andamento di corrente bipolare pulsata in onda quadra.

V. Dehnavi et al.⁸ hanno svolto un interessante lavoro di ricerca mettendo in relazione l'effetto del duty cycle sia con l'andamento della tensione durante il ciclo elettrico che con le caratteristiche strutturali del coating finale.

La Figura 4.11 mostra che la tensione di plateau risente lievemente della frequenza a cui si conduce l'esperimento, diversamente il duty cycle ha una influenza molto marcata su di essa.

I dati mostrati in figura 4.12 sono stati ottenuti mantenendo costante la frequenza (1000Hz) e variando il duty cycle, in questo caso è ben visibile come al crescere del duty cycle la tensione di plateau si stabilizza a valori inferiori rispetto a quelli raggiunti con duty cycle bassi.⁸

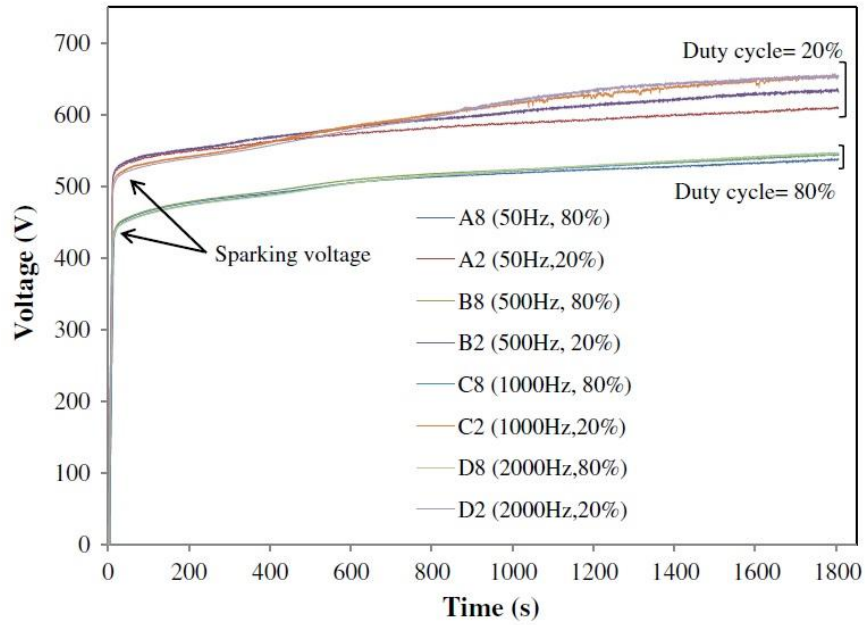


Figura 4.11 Tensione vs tempo, risposta a variazioni di duty cycle e frequenza. ⁸

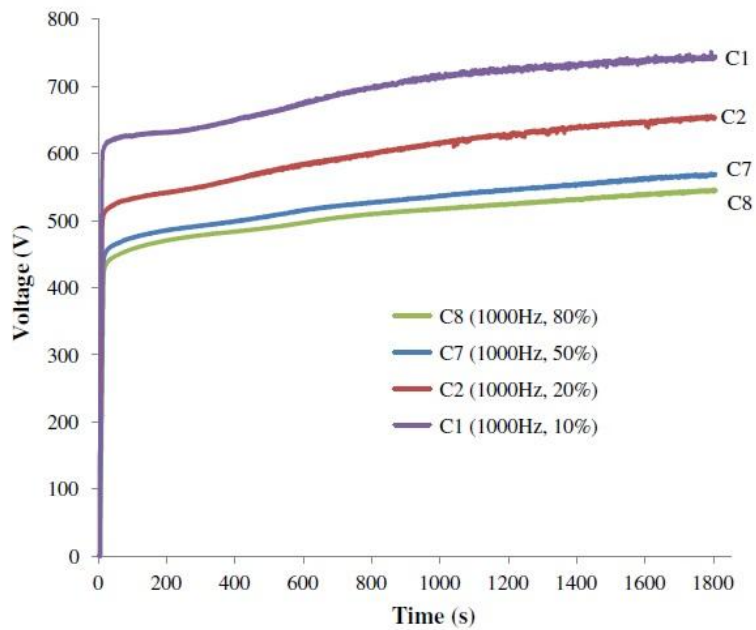


Figura 4.12 Tensione vs tempo, duty cycle variabile a frequenza costante. ⁸

L'immagine 4.13 riporta una mappa EDX che evidenzia come anche con duty cycle profondamente diversi, rispettivamente 20% ed 80%, gli elementi costituenti il coating

appaiono uniformemente distribuiti sulla sua superficie senza evidenti fenomeni di segregazione.⁸

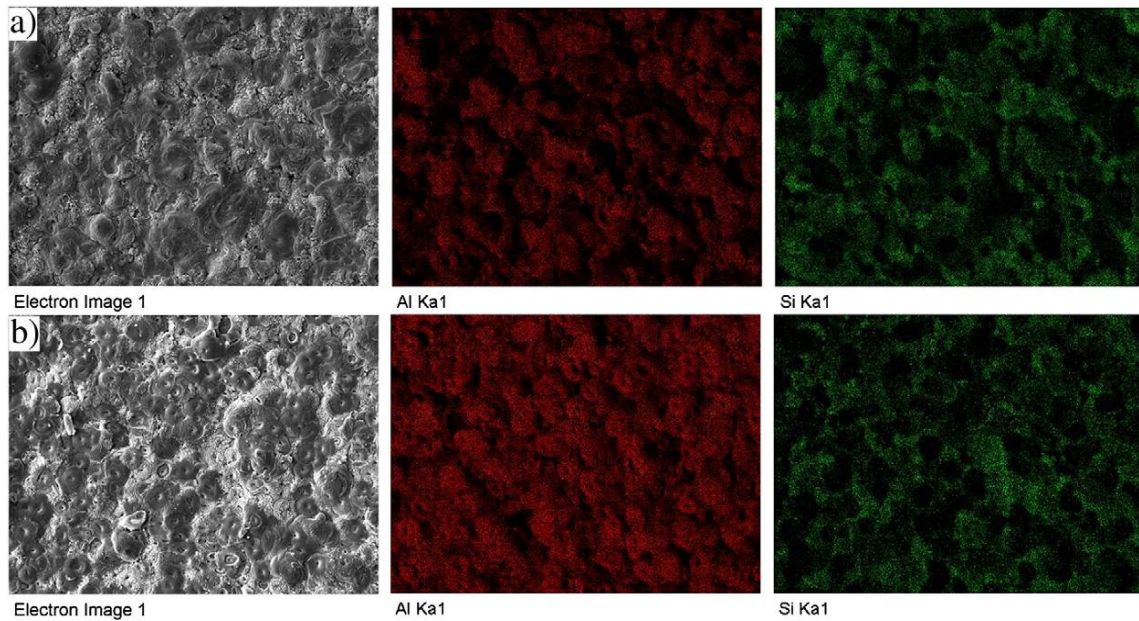


Figura 4.13 Mappa EDX di distribuzione degli elementi sulla superficie del rivestimento,(Aia) 80 % duty cycle, (b) 20% duty Cycle. ⁸

Come già detto i parametri elettrici di conduzione dell'esperimento influenzano profondamente la morfologia finale del rivestimento. Gli istogrammi mostrati in figura 4.14 mettono in relazione il duty cycle con la morfologia del rivestimento, questi sono stati ottenuti da misure svolte su immagini SEM.

E' evidente come per duty cycle bassi si riescano ad ottenere coating di spessori maggiori rispetto a quelli ottenuti con duty cycle più alti, allo stesso tempo i crateri che si presentano nel primo caso hanno diametri inferiori a quelli misurati per duty cycle più alti. Questi dati possono essere spiegati considerando che variando i parametri elettrici dell'esperimento è possibile avere scariche più intense o più moderate.⁸

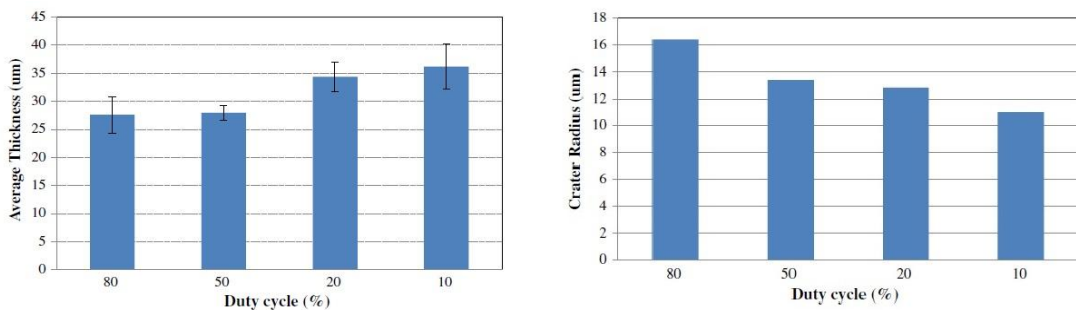


Figura 4.14 A Sinistra :Spessore del rivestimento vs duty cycle, a destra dimensione dei crateri vs duty cycle. ⁸

Il lavoro di ricerca di Zhongping Yao⁹ ci ricorda che il tempo di conduzione dell'esperimento è una variabile anch'essa molto importante. La figura 4.15 difatti mette a confronto delle superfici ottenute con i medesimi parametri di ciclo elettrici ma con tempi diversi. Si nota che all'aumentare del tempo di lavoro aumenta lo spessore del rivestimento, ma si ha anche un notevole incremento della porosità e la rugosità finale. Tali dati sono sintetizzati e schematizzati nella tabella 4.2.⁹

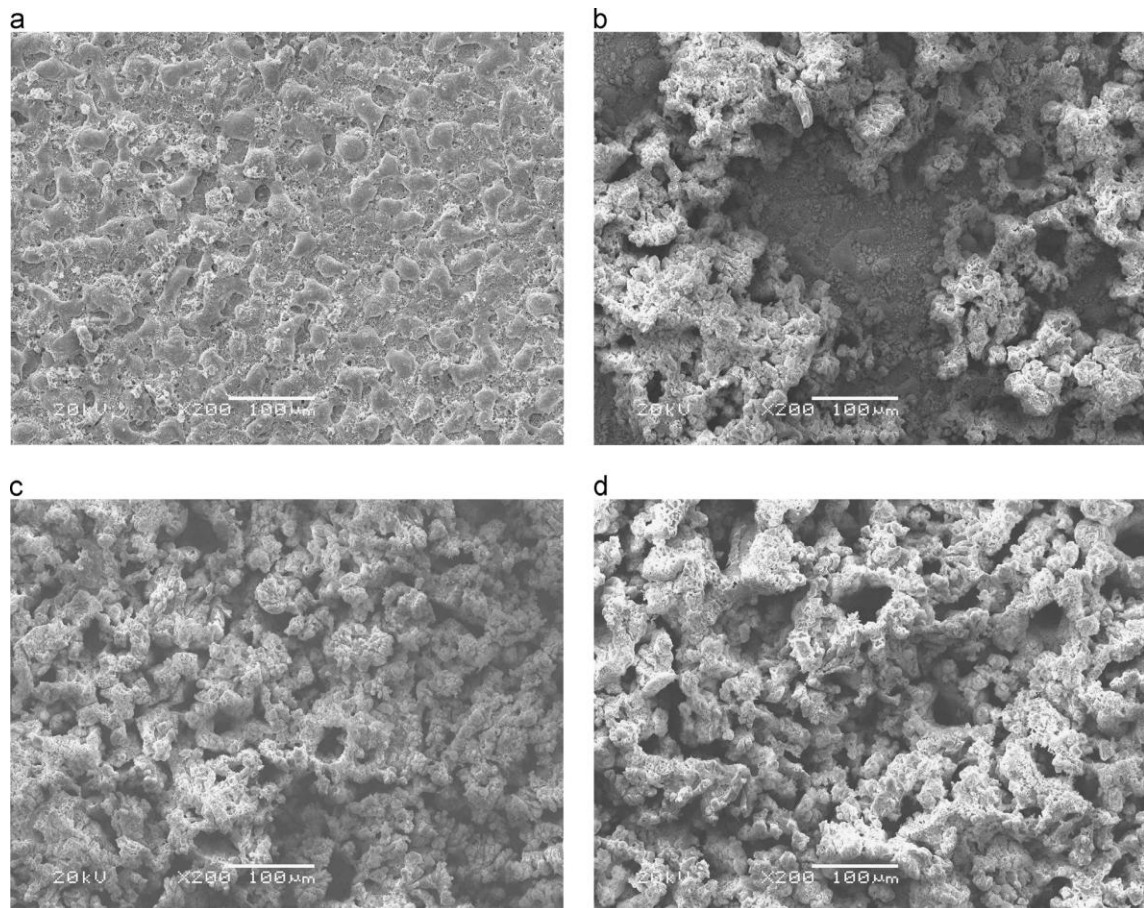


Figura 4.15 Morfologia superficiale di rivestimenti PEO preparati a tempi diversi: (A) 10min, (B) 15min, (C) 20min, (D) 40min.⁹

PEO time (min)	Thickness (μm)	Ra (μm)
0	–	–
5	21.3	1.817
10	48.91	6.184
20	86.0	9.380
25	127	10.04
30	152	10.89
40	168	11.59

Tabella 4.2 Spessore e rugosità di rivestimenti PEO preparati a diversi tempi.⁹

4.4.2 Effetto del bagno elettrolitico:

Il bagno elettrolitico è un componente molto importante del sistema di ossidazione anodica a plasma, in quanto:

- promuove l'iniziale passivazione del metallo creando un sottile film isolante indispensabile all'istaurarsi del regime di scarica;
- è il mezzo in cui la corrente fluisce per giungere dall'elettrodo al substrato;
- funge da sorgente d'ossigeno, sotto forma di sali ossigenati, necessari per la formazione del coating;
- gli elementi presenti nel bagno elettrolitico arricchiscono la composizione del rivestimento comportandosi da elementi alliganti.

Tutti questi fattori influenzano l'andamento del processo e le proprietà finali del coating formatosi.

La tabella 4.3 mostra indicativamente le fasi di cui si compongono i rivestimenti PEO in base alla lega trattata ed al bagno elettrolitico utilizzato.¹

Sali derivanti da silicati, alluminati e fosfati sono i componenti più utilizzati nella formulazione di bagni elettrolitici per ossidazione anodica a plasma.

Questi sali presentano forti vantaggi in quanto: favoriscono l'istaurarsi del regime di scarica stabile ed omogeneo (obiettivo spesso difficile da ottenere); gli anioni presenti in tali bagni (SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AlO_2^-) vengono facilmente incorporati dal coating, aumentandone la velocità di crescita, e soprattutto incrementando la resistenza a corrosione e usura; inoltre, risultano economici ed ecosostenibili.

Ref.	Elettrolita predominante	Substrato	Composizione del bagno	Composizione del coating	Potenziati applicazioni
Wang ed al. 2006	Silicato	Ti6Al4V	Na_2SiO_3 $(\text{NaPO}_3)_6$ NaAlO_2	Rutilo dominante, anatasio	Resistenza ad usura, resistenza alla corrosione
Wang ed al. 2006	Alluminato	Ti6Al4V	NaAlO_2 Na_2CO_3	Al_2TiO_5	Resistenza ad usura, resistenza alla corrosione
Wang ed al. 2006	Fosfato	Ti6Al4V	$(\text{NaPO}_3)_6$ NaF NaAlO_2	AlPO_4 dominante, TiO_2	Biocida, resistenza alla corrosione
Voevodin et al. 1996	Silicato	B 95 alloy	Na_2SiO_3 KOH	Al_2O_3 , SiO_2 ,	Resistenza ad usura, resistenza alla corrosione
Wu et al. 2005	Alluminato	Al-Zn-Mg alloy	Na_2SiO_3 NaOH	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dominante, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Resistenza ad usura, resistenza alla corrosione
Lv et al. 2006	Fosfato	Pure Al	$(\text{NaPO}_3)_6$ NaOH	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ AlPO_4	Biocida, resistenza alla corrosione
C.Blawert, P.BalaSrinivasan	Silicato	Mg		MgAl_2O_4 , Al_2Mg	
C.Blawert, P.BalaSrinivasan	Alluminato	Mg		Mg_2SiO_4 (MgO , MgAl_2O_4)	Densa
C.Blawert, P.BalaSrinivasan	Fosfato	Mg		MgO , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	Porosa

Tabella 4.3 Influenza del bagno elettrolitico sui rivestimenti PEO.¹

La figura 4.16 mostra la distribuzione degli elementi su un campione in Ti-6Al-4V sottoposto a rivestimento PEO in un bagno al silicato.

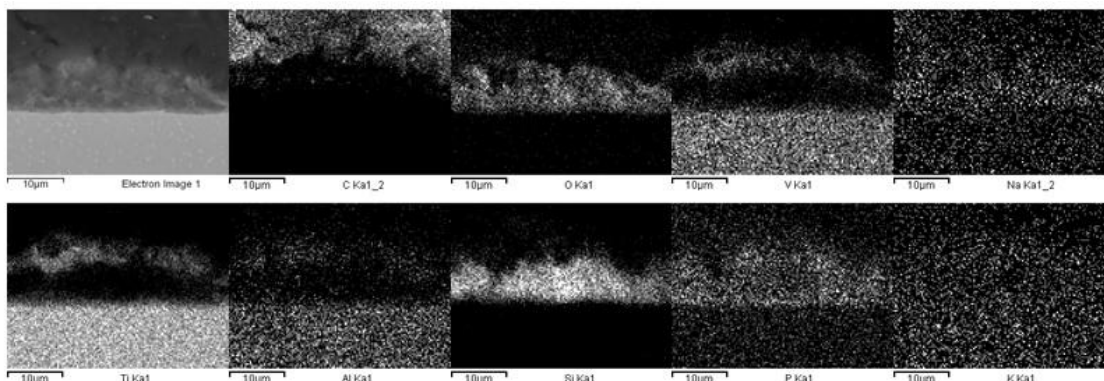


Figura 4.16 Mappa EDS X-ray di distribuzione degli elementi di un rivestimento PEO su Ti-6Al-4V (sezione trasversale).

Quest'immagine è significativa in quanto partendo dal substrato si evidenzia una densa stratificazione del Silicio (elemento proveniente dal bagno elettrolitico), mentre Ti, Al e V (elementi di lega del substrato) si stratificano nella zona più esterna, all'interfaccia tra il coating e la resina.

P ed O (elemento predominante dato che il coating è un ossido), tracce di Na e K si trovano omogeneamente diffusi in tutto il rivestimento. Considerando che i rivestimenti PEO tendono a svilupparsi per un 80% del loro spessore verso l'interno del substrato e per il rimanente 20% crescono esternamente, la stratificazione del Si nella parte più interna del coating e la distribuzione del P confermano l'avvenuta migrazione ed inglobazione di elementi del bagno elettrolitico.^{1,2}

Le ricerche svolte da D. Krupa et al.¹⁰ mettono in evidenza come le proprietà del rivestimento sono legate alla concentrazione della soluzione elettrolitica.

Gli esperimenti sono stati eseguiti mantenendo lo stesso ciclo elettrico e la stessa soluzione elettrolitica, ma con concentrazioni differenti.

In tabella 4.4 è riportata la composizione del bagno utilizzato e la concentrazione degli elettroliti presenti.

La figura 4.17 mostra l'effetto della concentrazione elettrolitica sulla morfologia superficiale di campioni rivestiti con tecnica PEO.

Le superfici dei campioni preparati con le soluzioni A e B ha morfologia eterogenea e rugosa.

Il campione realizzato con la soluzione C si mostra più regolare con un diametro dei pori inferiore rispetto ai campioni A e B. Il campione ottenuto con la soluzione D a più bassa concentrazione è quello con la superficie più omogenea e una porosità media molto bassa.¹⁰

Solution	Concentration (M)			pH	Conductivity (mS)
	Na ₂ SiO ₃ *5H ₂ O	Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O	(CH ₃ COO) ₂ Ca*H ₂ O		
A	0.1	0.1	0.2	13.03	29.3
B	0.05	0.05	0.1	12.77	17.6
C	0.025	0.025	0.05	12.50	9.8
D	0.0125	0.0125	0.025	12.20	5.4

Tabella 4.4 Concentrazione degli elettroliti utilizzati nel rivestimento PEO.¹⁰

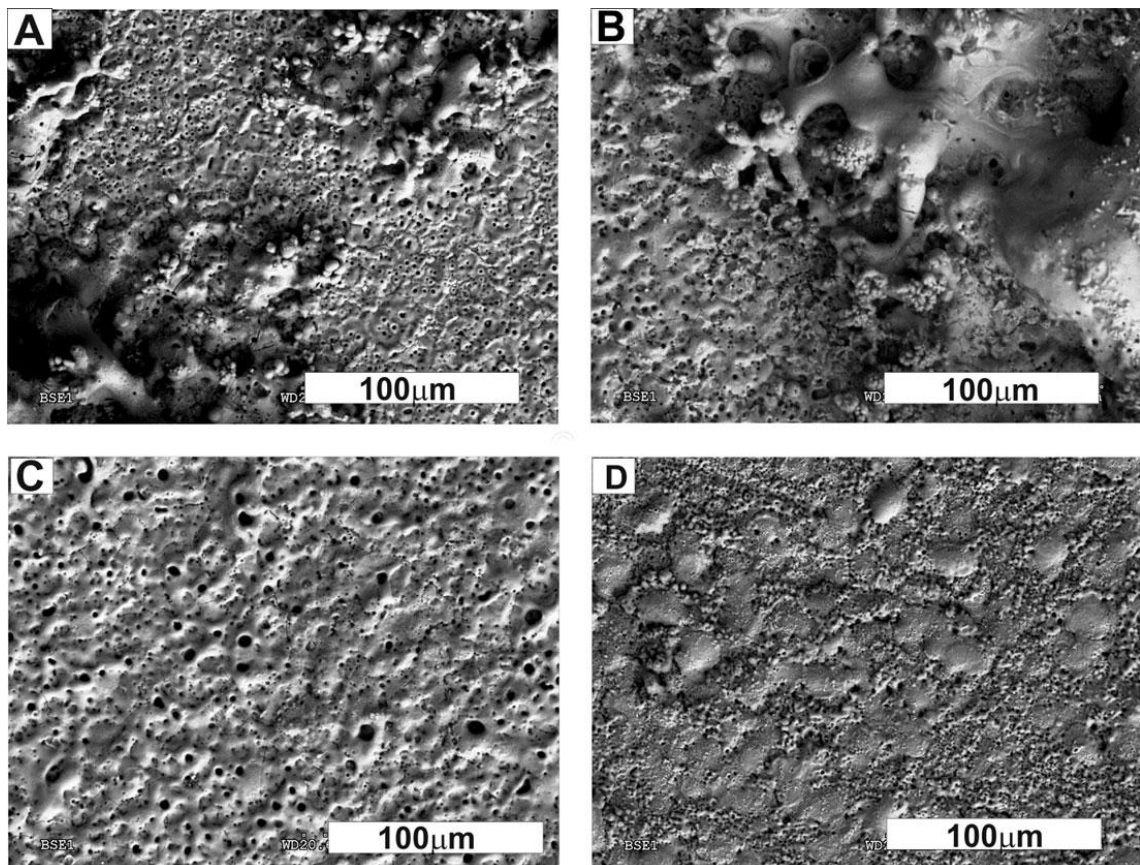


Figura 4.17 Effetto della concentrazione sulla morfologia di superfici ossidate con tecnica PEO.¹⁰

Tuttavia osservando il confronto, in sezione trasversale, tra i campioni B e D si nota quanto è marcato l'effetto della concentrazione sullo spessore del rivestimento.

Bagni elettrolitici con concentrazioni alte producono rivestimenti di spessori nettamente superiori rispetto a quelli con concentrazioni basse.

Allo stesso tempo le analisi EDS mostrano che la differente concentrazione dei bagni non influenza la percentuale atomica di ossigeno che compone il coating, infatti si hanno valori di circa il 59% per i campioni A,B e C, ed una percentuale atomica del 63% di ossigeno nel campione D.¹⁰

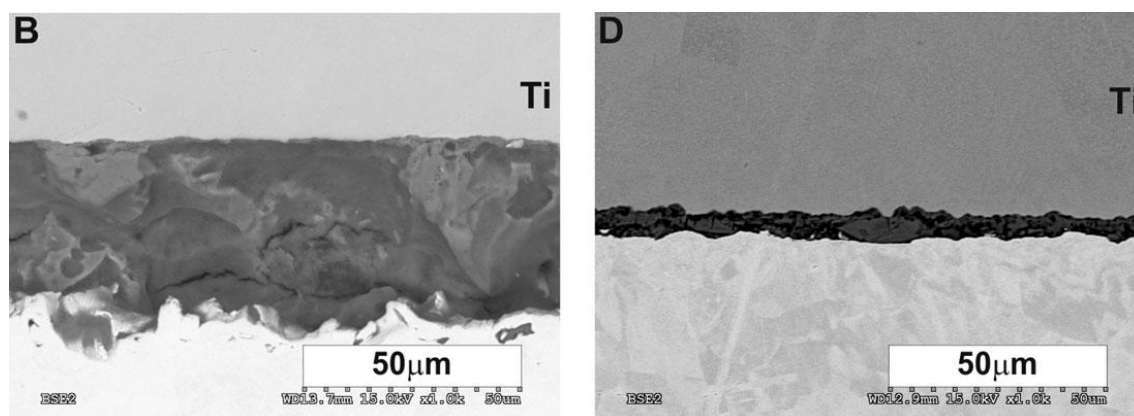


Figura 4.18 SEM: sezione trasversale di rivestimenti PEO a con concentrazioni differenti.¹⁰

La tabella 4.5 riporta schematicamente i risultati delle analisi XRD mostrando come variano le fasi presenti nei rivestimenti al variare della concentrazione elettrolitica.

Il titanio, il rutilo e l'anatasio sono sempre presenti mentre SiO_2 , Na_2Ca_4 e $(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, sono presenti solo nei campioni trattati con i bagni a concentrazioni più alte, dimostrando ancora una volta come gli elementi del bagno elettrolitico influenzino fortemente la composizione finale del coating.¹⁰

Samples	Components				
	Ti	TiO ₂ Anatase	TiO ₂ Rutile	SiO ₂	Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄
A	+	+	+	+	+
B	+	+	+	+	+
C	+	+	+	-	-
D	+	+	+	-	-

Tabella 4.5 Effetto della concentrazione sulla composizione di fase di rivestimenti PEO.¹⁰

Recentemente si sta testando anche l'utilizzo di una nuova tipologia di bagni elettrolitici contenenti una sospensione nanoparticellare di allumina (Al_2O_3) o di zirconia (ZrO_2).¹¹

Queste essendo formate da un ossido ceramico molto duro creano un rivestimento con ottime proprietà meccaniche, elevata inerzia chimica, elevata durezza superficiale, resistenza alla corrosione ed ottima biocompatibilità.

L'interessante lavoro di ricerca condotto da Arrabal et al.¹¹ su questi bagni con nanoparticelle, confronta le concentrazioni puntuali degli elementi inglobati a parità di ciclo elettrico con tre diversi bagni elettrolitici, rispettivamente: silicato, fosfato e silicato + ZrO_2 nanoparticellare.

In figura 4.18 è confrontata la morfologia superficiale e la sezione trasversale di un rivestimento preparati da Arrabal¹¹ in bagno elettrolitico nanoparticellare con quelli ottenuti da impiegando un bagno elettrolitico classico. Superficialmente si presentano entrambi con il tipico aspetto rugoso e ricco di numerose porosità. Dalla sezione trasversale 4.18 (b) si nota come la parte più esterna del coating appaia più densa e compatta rispetto alla parte più interna, questo è un aspetto che va sottolineato in quanto in contrasto rispetto a ciò che si verifica normalmente nei rivestimenti PEO.

Questi infatti presentano solitamente uno strato interno denso e compatto ed uno strato esterno meno coeso (fig 4.18 d)¹².

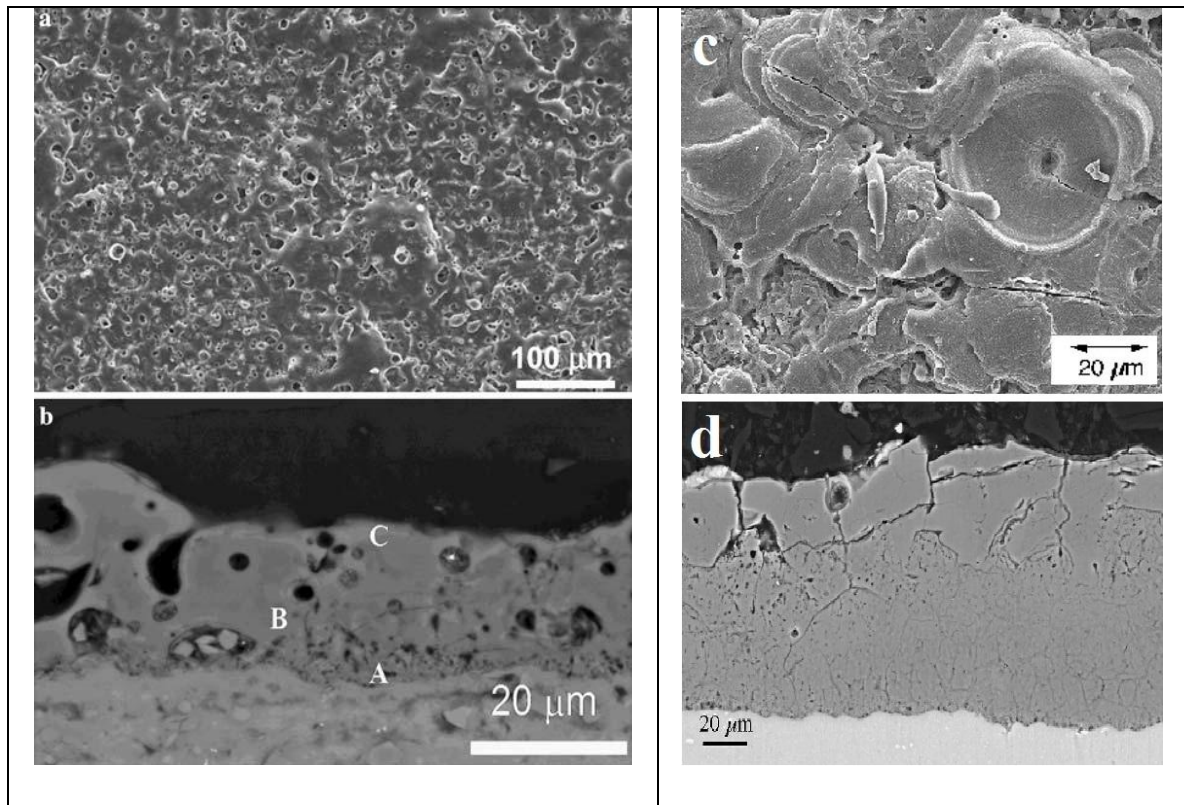


Figura 4.18 Rivestimento PEO silicato + ZrO_2 nanoparticellare (a) vista superficiale (elettroni secondari), (b) sezione trasversale (elettroni retrodiffusi),¹¹. Rivestimento PEO tradizionale (c) vista superficiale (elettroni retrodiffusi), (d) sezione trasversale (elettroni secondari)¹²

La tabella 4.6 riporta i dati di analisi EDX su diversi punti del rivestimento, questi confermano che le nanoparticelle sono state inglobate durante il processo di ossidazione al plasma. L'elemento "marker" è lo Zr che non essendo presente nel substrato ha come unica possibile origine la soluzione colloidale di zirconia (ZrO_2). L'analisi evidenzia una maggior stratificazione dell'elemento nella parte esterna del coating, ma ne conferma la presenza anche in bulk e nelle zone più interne, ciò può essere spiegato, secondo Arrabal, grazie alla penetrazione delle nanoparticelle all'interno dei canali di scarica.¹¹

Coating			Al	O	Si	P	Zr	Zr:Al	Si:Al	P:Al
Phosphate	Area		27.8	67.4	–	4.8	–	–	–	0.17
	Local	A-Inner	23.0	74.7	–	2.3	–	–	–	0.10
		B-Intermediate	25.6	73.9	–	0.5	–	–	–	0.02
		C-Outer	16.4	77.7	–	5.9	–	–	–	0.36
Silicate	Area		2.5	77.0	20.5	–	–	–	8.2	–
	Local	A-Inner	34.1	65.1	0.8	–	–	–	0.02	–
		B-Intermediate	26.0	68.7	5.3	–	–	–	0.20	–
		C-Outer	11.0	71.8	17.2	–	–	–	1.56	–
Silicate + ZrO ₂	Area		4.1	58.5	23.7	–	13.7	3.34	5.78	–
	Local	A-Inner	13.1	70.6	7.5	–	8.8	0.08	0.12	–
		B-Intermediate	27.7	66.8	3.4	–	2.1	0.67	0.58	–
		C-Outer	0.5	60.9	1.6	–	37.1	74.2	3.20	–

Tabella 4.6 Analisi EDX in punti localizzati del coating (% atomica).¹¹

4.5 Caratteristiche meccaniche e tribologiche del rivestimento:

I rivestimenti PEO oltre ad avere un'ottima resistenza alla corrosione⁸ migliorano anche le proprietà meccaniche dei pezzi trattati, in particolare un aspetto che suscita molto interesse è il possibile miglioramento della resistenza all'usura per sfregamento delle leghe leggere, che tipicamente soffrono questo problema.^{4,13,14,15}

La figura 4.19 mostra un aumento della durezza superficiale sui campioni di titanio grado 5 (Ti-6Al-4V) trattati con rivestimenti PEO in corrente alternata con una frequenza di 50 Hz ed una densità di corrente di 20 Adm⁻². Rispettivamente il set 1 è stato ottenuto con un bagno elettrolitico più ricco in alluminio mentre il set 2 è stato ottenuto con un bagno con concentrazione maggiore di fosfato, entrambi hanno una maggiore durezza superficiale rispetto al substrato tal quale.¹³

Mediamente i rivestimenti PEO presentano durezza che si aggirano sui 600 HV contro durezza tipiche delle leghe di titanio di circa 350 HV.¹⁴

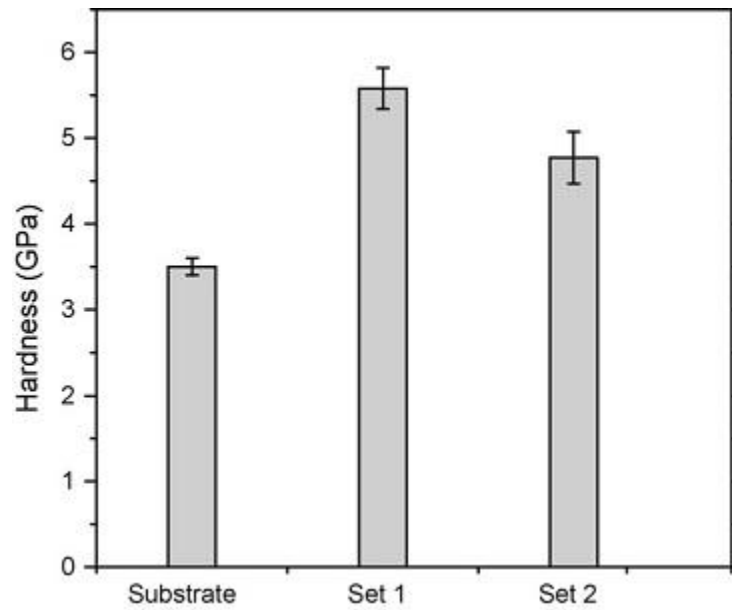


Figura 4.19 Confronto di durezza Ti6Al4V tal quale e diversi rivestimenti PEO.¹³

Quest'incremento di durezza superficiale ha come diretto effetto un aumento della resistenza all'usura per sfregamento o "fretting".

La figura 4.20 mostra i dati ottenuti da una sperimentazione condotta con tribometro in configurazione pattino su cilindro; viene riportato l'andamento del coefficiente d'attrito (μ) e dell'usura (espressa in mm) contro la distanza percorsa.

Le prove, eseguite sotto un carico normale di 30N ed una distanza di 1000m, evidenziano come il trattamento PEO faccia aumentare il coefficiente d'attrito rispetto al substrato tal quale, ciò potrebbe essere attribuibile ad un aumento della rugosità media (R_a) come mostrato in tabella 4.7. Il risultato ottenuto da Martini et al.¹³ viene confermato anche V. Sáenz et al.¹⁵ che riscontrano un aumento del coefficiente d'attrito di substrati con rivestimenti PEO rispetto alla lega Ti-6Al-4V non rivestita.

	Ti-6Al-4V	Set 1	Set 2
R_a (μm)	0.19 ± 0.05	5.0 ± 0.6	2.8 ± 0.2

Tabella 4.7 rugosità medie misurate sulla superficie del substrato e sui provini con rivestimento PEO.¹³

Contestualmente il rivestimento rende il tasso d'usura dei pezzi trattati trascurabile rispetto al substrato tal quale, ed il miglioramento è sensibile sia considerando il bagno con prevalenza di alluminato (set 1) che il bagno con concentrazione maggiore di fosfato (set 2).^{13,15}

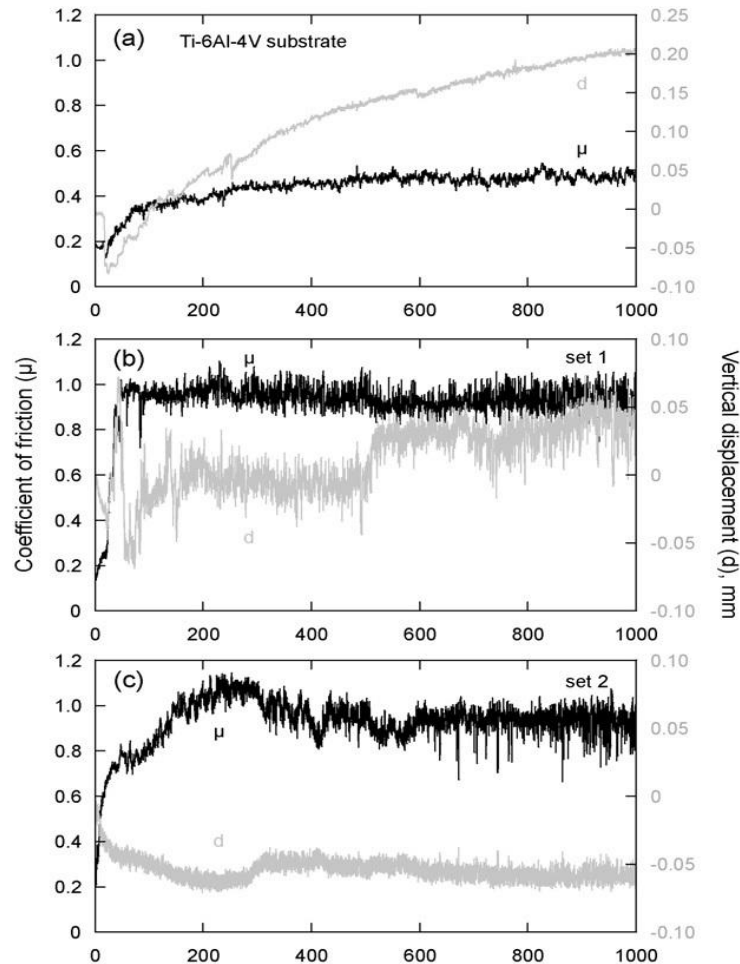


Figura 4.20 Grafici coefficiente d'attrito (μ) ed usura vs distanza, (a) Ti6Al4V tal quale, (b) set1, (c) set2.¹³

Recentemente la tecnologia PEO sta subendo un nuovo sviluppo, quello dell'anodizzazione "multi-step", questa consiste nel trattamento del pezzo con bagni elettrolitici differenti in successione. Ciò consente di ottenere un rivestimento "multilayer" che può avere strati con caratteristiche differenti.¹⁶

Come noto, uno dei problemi delle leghe leggere è la bassa resistenza agli sforzi localizzati, infatti queste tendendo a deformarsi plasticamente nella zona sollecitata.

I rivestimenti PVD (come ad esempio il nitrato di titanio TiN) non risolvono il problema in quanto, essendo molto sottili, una volta applicato il carico, si ha il cedimento del

substrato con conseguente sfaldamento del coating, che a quel punto si comporta da abrasivo dando usura da terzo corpo.¹⁷

Ceschini et al.¹⁷ hanno evidenziato come la vita di un rivestimento PVD sia fortemente legata al carico applicato durante la vita d'uso, infatti la capacità che ha un rivestimento di sopportare il carico dipende fortemente dal suo spessore, che per i trattamenti PVD è molto basso.

Eseguendo sul pezzo un'anodizzazione "multi-step" è possibile depositare uno strato più esterno molto duro, con conseguente resistenza all'usura, ed uno strato più interno coeso e tenace che distribuisce il carico su una porzione più ampia di substrato evitandone la deformazione plastica.¹⁶

Diamanti et al.¹⁶ hanno eseguito un rivestimento multy layer su Ti-6Al-4V lavorando in controllo di tensione con una rampa di salita di 1V/s e fermandosi ad una tensione massima di 350V.

Hanno utilizzato un primo bagno di calcio glicerofosfato e terminato il primo rivestimento, il campione dopo essere stato lavato con acqua distillata, viene sottoposto ad un secondo rivestimento in soluzione alcalina di silicato di sodio.

Le proprietà di tale rivestimento vengono riportate schematicamente in tabella 4.8 e messe a confronto con quelle del substrato non rivestito.

Mentre l'immagine 4.21 mostra come il provino trattato con rivestimento PEO dual layer resista bene alle prove d'usura, mentre il substrato non rivestito presenta profondi solchi dovuti all'usura abrasiva e adesiva severa.

	TiO ₂ coating on Ti6Al4V substrates	Substrate Ti-6Al-4V
<i>E</i> (GPa)	40.69 ± 13.68	132.32 ± 4.91
<i>H</i> (GPa)	2.53 ± 1.00	5.18 ± 0.42
<i>H/E</i> ratio	0.062	0.039
<i>H</i> ³ / <i>E</i> ² ratio	0.0098	0.0079
Number of cycles to fail during fretting test (1 N)	26,125 ± 1730	–
Friction coefficient during wear	0.16	0.45
Wear coefficient for fretting test (Archard law, μm ³)/mm N)	154.1 ± 12	214.4 ± 7
Wear coefficient for wear test (Archard law, μm ³)/mm N)	40.8	172.8
Film thickness (μm)	1.33 ± 0.15	–
Adhesion <i>L</i> _{C3}	36.46 ± 1.31	–
Surface roughness <i>R</i> _a (μm)	0.1372	0.0480

Tabella 4.8 Schematizzazione delle proprietà a confronto di substrato con trattamento PEO dual layer e substrato non rivestito.¹⁶

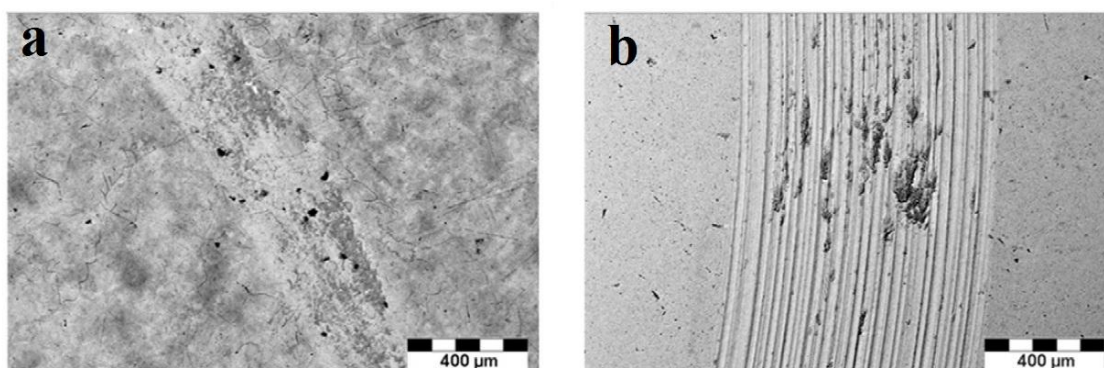


Figura 4.21 Immagini SEM su provini sottoposti prove d'usura (ball on disc): (a) rivestimento PEO dual layer, (b) substrato non rivestito.¹⁶

Bibliografia capitolo 4:

1. H.Dong (Ed.) (2010), *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*, Woodhead
2. A.L.Yerokhin. *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy*. *Surface and Coatings Technology* 130_2000.195.206.
3. http://www.hzg.de/institutes_platforms/materials_research/magnesium_technology/corrosion_and_surface_technology/index.php.en
4. C. Martini: *Trattamenti di conversione PEO (Plasma Electrolytic Oxidation) per il miglioramento della resistenza ad usura di leghe leggere*. AIM Padova 2015.
5. <http://www.logicaprogrammabile.it/capire-il-duty-cycle/>
6. Xuelin Zhang: *Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating* (*Materials Chemistry and Physics* 132 (2012) 909– 915).
7. Xuelin Zhang: *Investigation of the plasma electrolytic oxidation of Ti6Al4V under single-pulse power supply* *Corrosion Science* 53 (2011) 2253–2262).
8. Vahid Dehnavi: *Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior*, *Surface & Coatings Technology* 226 (2013) 100–107.
9. Zhongping Yao. *A facile preparation of ceramic coatings on Ti alloys for thermal protection systems*, *Solar Energy Materials&Solar Cells*143(2015)236–241
10. Danuta Krupa. *Effect of plasma electrolytic oxidation in the solutions containing Ca, P, Si, Na on the properties of titanium*. DOI: 10.1002/jbm.b.32781
11. R. Arrabal. *Incorporation of zirconia nanoparticles into coatings formed on aluminium by AC plasma electrolytic oxidation*. *J Appl Electrochem* (2008) 38:1375–1383
12. J.A. Curran. *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*. *Acta Materialia* 54 (2006) 1985–1993
13. C.Martini. *PEO layers obtained from mixed aluminate–phosphate baths on Ti–6Al–4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat*. *Wear* 269 (2010) 747–756
14. Guanghong Zhou *Fretting Wear Study on Micro-Arc Oxidation TiO₂ Coating on TC4 Titanium Alloys in Simulated Body Fluid*. (*Tribol Lett* (2010) 40:319–326).

15. V. Sáenz de Viteri. *Tribocorrosion and antibacterial behaviour of TiO₂ coatings obtained by PEO technique*
16. M.V. Diamanti: *Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances* (Surface & Coatings Technology 227 (2013) 19–27)
17. L. Ceschini et al. *Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating*. Wear 264 (2008) 86–95

Capitolo 5

Realizzazione di rivestimenti

*PEO (Plasma Electrolytic
Oxidation)*

su lega Ti-6Al-4V

Il lavoro sperimentale riguardante la realizzazione di un rivestimento PEO su lega Ti-6Al-4V per l'incremento della resistenza ad usura è stato preceduto da una approfondita ricerca bibliografica con lo scopo di porre le basi per un lavoro sistematico.

E' stata compiuta una prima scelta tra i lavori bibliografici, considerando quelli che dichiaravano i risultati sperimentali più promettenti ed interessanti per i nostri scopi (rivestimenti PEO compatti e coesi abbinati a buone proprietà meccaniche)^{1,2,3,4,5}

Partendo quindi dalle formulazioni dei bagni elettrolitici descritti in tali lavori, si è proceduto apportando volta per volta delle modifiche al fine di migliorare la qualità del rivestimento.

5.1 Materiali e metodi:

Per tutti i rivestimenti è stata impiegata la lega Ti-6Al-4V come substrato, la tabella 5.1 riporta la forchetta di composizione del materiale fornita dal produttore. La figura 5.1 (a) riporta il disegno tecnico dei provini che sono stati utilizzati durante le prove, questi hanno un diametro di 8 mm, un'altezza 10 mm, e un'area superficiale esposta di 3 cm², mentre in figura 5.1 (b) è riportata in foto l'immagine di uno di questi.

	Al%	C%	Fe%	H%	N%	O%	V%	Ti%
Min	5.5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.5	Rimanente %
Max	6.75	0.08	0.30	0.15	0.05	0.20	4.5	Rimanente %

Tabella 5.1 Composizione chimica nominale della lega Ti-6Al-4V impiegata.

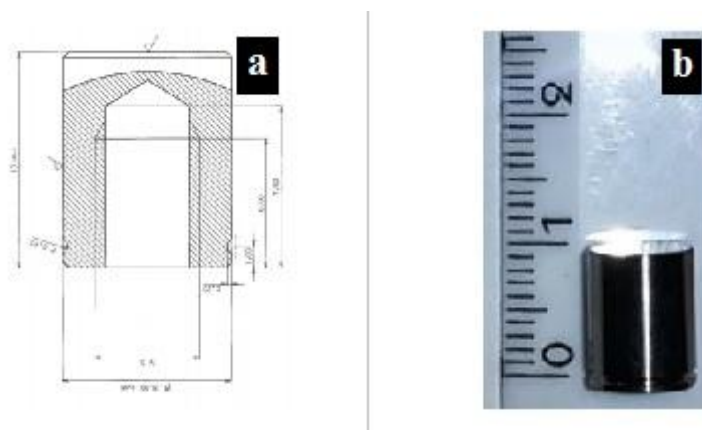


Figura 5.1 Disegno tecnico del provino utilizzato nei rivestimenti PEO (a), Immagine del provino (b).

La cella di anodizzazione è costituita da un becher con camicia tura nella quale scorre acqua che ricircola in un refrigeratore così da evitare un eccessivo riscaldamento del bagno durante il processo di rivestimento.

Considerando che durante il processo gli elettroliti presenti in soluzione vanno a depositarsi sulla superficie del provino, potrebbero generarsi nel becher delle zone con impoverimento elettrolitico localizzato. Per ovviare a questo problema un agitatore magnetico mantiene il bagno in costante agitazione così da avere una concentrazione elettrolitica uniforme e favorire lo scambio termico con la camicia tura.

La figura 5.2 mostra uno schema della cella sopra descritta.

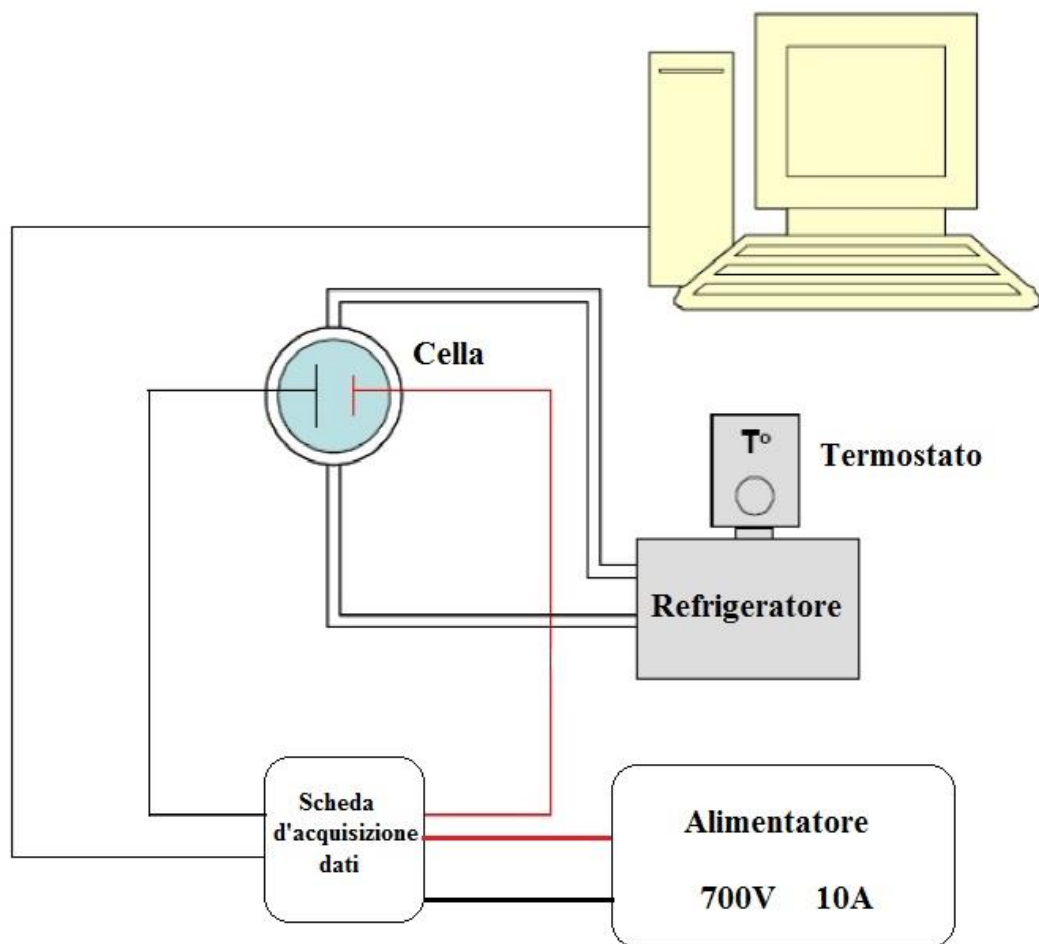


Figura 5.2 Schema dell'impianto di laboratorio per la realizzazione di rivestimenti con processo PEO.

Per eliminare possibili residui di fluidi da taglio dai provini, questi vengono sottoposti prima a lavaggio con tetracloroetilene per 35 minuti in macchina "Firbimatic FD202V", e successivamente vengono puliti con acetone.

Per la gestione dei cicli elettrici si è utilizzato un alimentatore "Alintel 700" che può fornire fino a 10A di corrente a 700V, per una potenza complessiva di 7 kW.

Dato che il processo PEO è un'ossidazione anodica, l'anodo è costituito dal provino immerso in soluzione a cui è collegato il polo positivo del generatore mediante un porta campione. Il catodo è costituito da una rete in titanio commercialmente puro (CP) che avvolge per 3/4 il provino.

Le soluzioni impiegate per la realizzazione del rivestimento sono state monitorate prima di ogni esperimento tramite pH-metro "Hanna" HI 99131 e conduttimetro "Eutech"

5.2 Studio delle soluzioni elettrolitiche e del ciclo elettrico di processo:

Si è proceduto inizialmente individuando quattro famiglie di elettroliti da testare.

Partendo dalle soluzioni adoperate da *Yerokin*¹, *Martini*² e *Zhou*⁴ si è deciso di utilizzare silicati, fosfati ed alluminati come elettroliti principali e testare i borati sebbene non vi fossero riscontri in letteratura.

Per la preparazione dei bagni sono stati utilizzati i sali forniti dalla "Sigma Aldrich" riportati in tabella 5.2, mentre il pH è stato spesso regolato tramite l'aggiunta di NaOH o KOH.

Famiglia elettrolitica	Silicato	Fosfato	Alluminato	Borato
Sale adoperato	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	NaAlO_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Tabella 5.2 Sali adoperati per la preparazione dei bagni elettrolitici.

A seguito di quanto appreso dalla letteratura⁶ è stato possibile porre le basi per effettuare un primo screening qualitativo sul funzionamento dei vari bagni elettrolitici. Solitamente il primo problema che può presentarsi è quello di avere dei bagni nei quali non si riesce a stabilizzare il regime di scarica. Questo problema non consente la realizzazione di

rivestimenti di buona qualità, pertanto la possibilità di utilizzare un tale tipo di “ricetta” va di regola scartata.

E' possibile distinguere essenzialmente tra due casi in cui il regime di scarica non si stabilizza:

- Le scariche sono disomogenee e localizzate su alcune aree preferenziali della superficie del campione;
- Le scariche sono inizialmente omogeneamente distribuite ma molto intense, e dopo un certo tempo tendono a localizzarsi.

Se ci si trova in presenza del primo caso si nota che provando ad intervenire sui parametri elettrici di processo non si osserveranno particolari miglioramenti, pertanto si può provare a modificare la composizione del bagno e osservare come si evolve la situazione, se il regime di scarica non migliora allora il bagno elettrolitico in questione non sarà considerato per il prosieguo della ricerca.

Se ci si trova nel secondo caso, probabilmente sarà possibile migliorare il regime di scarica intervenendo sui parametri elettrici di processo. Lavorando in corrente continua (DC) è possibile intervenire su: densità di corrente e tempo di conduzione del processo, nel caso si lavori in corrente pulsata (DC-pulse) sarà possibile regolare anche la frequenza delle pulsazioni e il duty cycle.

Da quanto detto sopra risulta evidente il gran numero di variabili che possono influenzare la realizzazione di un buon rivestimento, è infatti molto difficile trovare il giusto compromesso tra i parametri di processo.

Tendenzialmente le alte densità di corrente promuovono delle scariche violente, che, anche se in una fase iniziale possono presentarsi omogenee e mobili sulla superficie del campione, dopo un certo intervallo di tempo nel range dei secondi, andranno a localizzarsi lì dove i crateri a vulcano (Fig.4.7) costituiranno dei canali di scarica preferenziali.

Tuttavia lavorando a densità di corrente eccessivamente basse può capitare che si formi sulla superficie del campione uno strato d'ossido sufficientemente conduttivo da consentire il passaggio della corrente imposta, a quel punto il sistema si trova in una situazione d'equilibrio; quindi, la tensione si stabilizza formando un plateau, e non rendendo possibile il raggiungimento del potenziale di break down necessario per l'istaurarsi dei fenomeni di microscarica al plasma (vedi Cap.4) .

Stabilito quindi il valore dell' densità di corrente minima per l'istaurarsi del regime di scarica sarà bene imporre una corrente di pochi mA superiore a questa soglia, così da ottenere delle scariche piccole ("microarc") e ben distribuite.

Come sopra accennato anche il tempo di conduzione dell'esperimento è un parametro molto importante. Infatti, lo spessore del coating è proporzionale alla quantità di carica che viene assorbita dal sistema, ovvero ai Coulomb.

$$(5.1) \quad C = I * t$$

L'equazione 5.1 mostra la relazione tra i coulomb (C), la corrente (I) espressa in A e il tempo (t) espresso in secondi.

Pertanto può verificarsi che anche lavorando con basse densità di corrente il regime di scarica diventi violento. Infatti se si lascia proseguire il processo troppo a lungo, l'incremento di spessore del rivestimento³, che costituisce un dielettrico sempre maggiore, farà crescere eccessivamente la tensione facendo così intensificare le scariche. Sulla base dei primi test di carattere esplorativo sono state individuate le formulazioni dei bagni elettrolitici che funzionavano meglio e quali quelli che davano i rivestimenti di più bassa qualità.

La soluzione preparata con borace ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) dava origine a regimi di scarica localizzata, quindi, alla fine del processo i provini si presentavano con un rivestimento disomogeneo e con zone di substrato gravemente danneggiate.

Anche alcune formulazioni proposte in letteratura si sono rivelate all'atto pratico per niente idonee in quanto hanno dato luogo a regimi di scarica instabili.

Sono state provate più soluzioni a base di alluminato, sia contenente solo NaAlO_2 sia in miscela con altri sali, ma in tutti i casi, nonostante i numerosi interventi sul ciclo elettrico, s'istaurava un regime di scarica intenso con effetto dannoso sul provino, che alla fine si presentava disomogeneo o con rivestimenti polverulenti e poco adesi con tendenza a sfaldarsi.

Per completezza in Tab. 5.3 sono riportate tutte le formulazioni testate durante questa ricerca.

Le soluzioni a base di silicato e fosfato sono state quelle che hanno dato i risultati migliori, in particolare la soluzione 3 e la soluzione 10 (Tab. 5.3).

Infatti, già dai primi test effettuati con questi due bagni, le scariche apparivano omogeneamente distribuite su tutta la superficie del campione, ma dopo alcuni secondi tendevano a localizzarsi con effetto dannoso.

Grazie ad un'accurata ottimizzazione del ciclo elettrico su entrambi i bagni è stato possibile permettere l'instaurarsi di un regime di scarica moderato che stabilizzava la fase di "micro-arco"; come spiegato nel capitolo 4: è proprio questa fase che permette la creazione di rivestimenti uniformi e compatti.^{1,6}

Nel caso del bagno al fosfato (soluzione 3) si è partiti da una densità di corrente di 0.02 Acm^{-2} per 10 min, fino a raggiungere anche a 0.13 Acm^{-2} per 92 secondi.

Aumentando la densità di corrente viene diminuito il tempo di conduzione del processo così da mantenere costanti i Coulomb, poiché si è notato che anche con basse densità di corrente, dopo il passaggio di 12 Ccm^{-2} le scariche tendono ad intensificarsi.

Tabella 5.3 Composizione delle soluzioni testate per la realizzazione di rivestimenti PEO.

ID	Elettroliti principali	Composizione
1	NaAlO ₂	10 g/L (NaAlO ₂) + 2,1 g/L (NaOH)
2	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O	6,4 g/L (NaAlO ₂) + 11,4 g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O) + 0.6 (NaOH)
3*	Na ₃ PO ₄	X g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O) + Xg/L (KOH)
4	Na ₂ SiO ₃	5,3 g/L (Na ₂ SiO ₃) + 0.56 g/L (KOH)
5	NaAlO ₂	6 g/L (NaAlO ₂) + 1,7 g/L NaOH
6	Na ₂ SiO ₃ + glicerofosfato	10,6 g/L (Na ₂ SiO ₃) + 2 g (NaOH) + 20 g/L glicerofosfato
7	NaAlO ₂	12 g/L (NaAlO ₂) + 1 g/L NaOH
8	NaAlO ₂ + glicerofosfato	12 g/L (NaAlO ₂) + 1 g/L NaOH +20 g/L glicerofosfato
9	Na ₂ B ₄ O ₇	16 g/L (Na ₂ B ₄ O ₇ *10h ₂ O) + 20g/L glicerofosf + 1g/L NaOH
10*	"Silicato NanoSurfaces"	X g/L "Silicato NanoSurfaces" + X mL/L (H ₃ PO ₄) + X g/L KOH
11*	"Silicato NanoSurfaces" + glicerofosfato	X g/L "Silicato NanoSurfaces"+ X mL/L (H ₃ PO ₄) + X g/L KOH + 20 g/ L (glicerofosfato)
12	Silicato produzione	Non dichiarato
13	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄	{6,4 g/L (NaAlO ₂) + 11,4 g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O) + 0.6 (NaOH)}
14	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄ + glicerofosfato	{6,4 g/L (NaAlO ₂) + 11,4 g/L (Na ₃ PO ₄) + 0.6 (NaOH)} + 20 g/L (glicerofosfato)
15	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄	12.5g/L (NaAlO ₂) + 4.5g/L (Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O)
16	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄ + glicerofosfato	0.075M(NaAlO ₂) + 0.03M (Na ₃ PO ₄) + 0.6 g/L(NaOH) + 20 g/L (glicerofosfato)
17	Na ₂ SiO ₃ + Na ₃ PO ₄	5.3g/L (Na ₂ SiO ₃ * 5H ₂ O) + 9,88 g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O) + 1.4 g/L (KOH)
18	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄	25g/L(NaAlO ₂) + 4g/L (Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O) + 0.6 g/L KOH
19 ₁	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄	12.5g/L(NaAlO ₂) + 2g/L (Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O) + 0.3 g/L KOH
20	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄ + glicerofosfato	12.5g/L(NaAlO ₂) + 2g/L (Na ₃ PO ₄ *12H ₂ O) + 0.3 g/L KOH + 20 g/L (glicerofosfato)
21	Na ₂ B ₄ O ₇	16 g/L (Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O) 16 g/L + 1g/L NaOH
22 ²	NaAlO ₂ + Na ₃ PO ₄ Keronite Martini +soda	12.5 g/L (NaAlO ₂) + 4,5 g/L (Na ₃ PO ₄) + 1 g/L (NaOH)
23	Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ WO ₄	10g/L (Na ₂ SiO ₃) + 3g/L (Na ₂ WO ₄) + 1 g/L (NaOH)
24	Na ₃ PO ₄ + glicerofosfato	9,88 g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O) + 0,6g/L (KOH) + 15g/L (glicerofosfato)
25	Na ₃ PO ₄	16 g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O)
26	Na ₃ PO ₄	9,88 g/L (Na ₃ PO ₄ * 12H ₂ O)

* Non è stato possibile rivelare la formulazione delle soluzioni 3, 10 e 11 per motivi di riservatezza aziendale.

Con elevate densità di corrente la tensione tende a crescere molto rapidamente, ma il potenziale di plateau non cambia.

Dalle prime osservazioni macroscopiche si è notato che indipendentemente dalla densità di corrente, i provini presentavano un aspetto uniforme, confermando che l'accortezza di mantenere una quantità di carica costante consente di ottenere rivestimenti uniformi nonostante le elevate densità di corrente. Si è comunque deciso di adoperare una densità di corrente di 0.02 A cm^{-2} , poiché causa un incremento di temperatura nel bagno elettrolitico trascurabile. La figura 5.3 mostra l'andamento della tensione e della corrente durante il processo di rivestimento appena descritto utilizzando un bagno al fosfato. Dato che si lavora in corrente imposta, si nota che la corrente resta costante sin dall'inizio processo, diverso è il caso per la tensione. La tensione sale prima molto rapidamente fino ad un certo potenziale, dove si nota una forte variazione di pendenza, e da lì in poi l'incremento di tensione sarà molto graduale. Ciò è spiegabile considerando che non appena si comincia a fornire corrente al sistema, il campione comincia a formare sulla sua superficie uno strato d'ossido isolante, a quel punto l'alimentatore per consentire il passaggio della corrente imposta dovrà incrementare la tensione. Il cambio di pendenza si verifica in corrispondenza del potenziale di breakdown, infatti, quando il sistema entra in regime di microarco, il passaggio di corrente è favorito dai canali di scarica. Da quel punto in poi, il potenziale cresce comunque gradualmente, poiché deve compensare l'incremento di spessore del rivestimento, che come detto costituisce un dielettrico sempre maggiore.

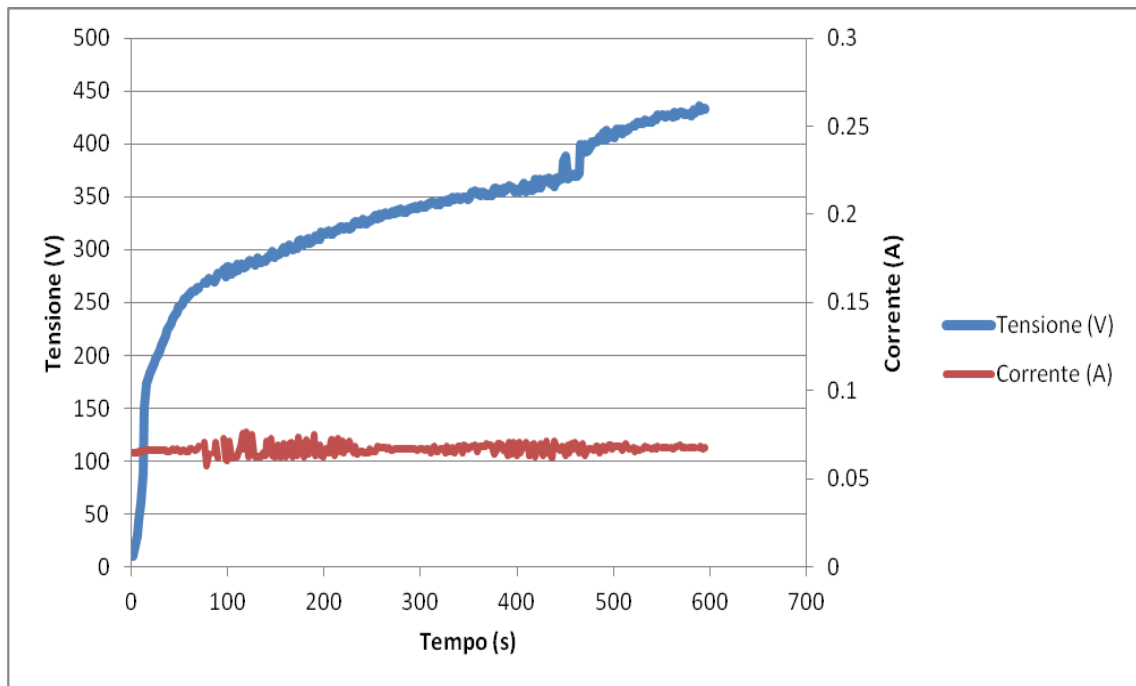


Figura 5.3 Andamento di corrente e tensione durante un processo di rivestimento PEO con bagno al fosfato.

Per i rivestimenti PEO realizzati in bagno al silicato, le varie prove hanno mostrato che la densità di corrente ottimale era di 0.07 Acm^{-2} per un tempo di conduzione di 10 minuti. L'andamento della tensione e della corrente durante il processo di rivestimento con bagno al silicato è mostrato dalla figura 5.4.

Valgono le stesse considerazioni fatte per il bagno al fosfato, in questo caso è evidente che nel primo tratto la tensione subisce un incremento più rapido rispetto a ciò che accadeva con il bagno al fosfato. Ciò è spiegabile considerando che in questo caso il sistema vede l'impiego di una densità di corrente circa tripla rispetto al caso precedente, quindi per consentire il passaggio di tale corrente, la tensione crescerà più rapidamente.

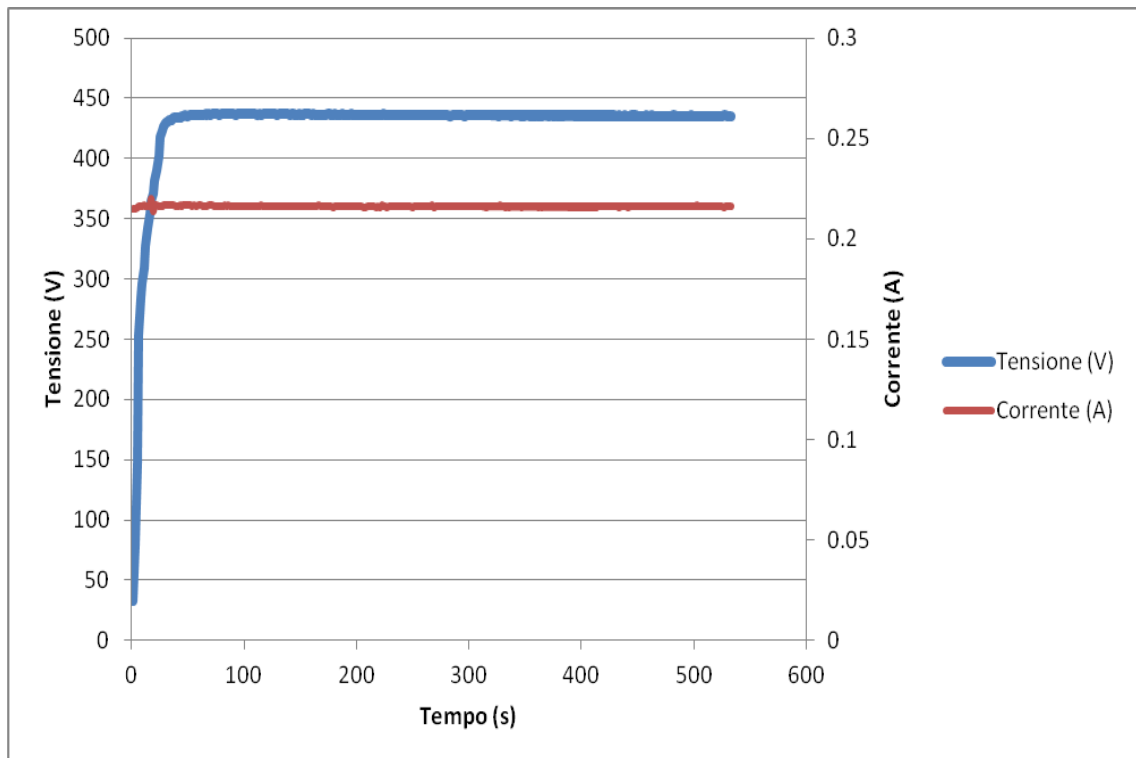


Figura 5.4 Andamento di corrente e tensione durante un processo di rivestimento PEO con bagno al silicato.

In tabella 5.4 vengono riportati alcuni esempi di come si presentavano i provini trattati con diversi tipi di bagni elettrolitici. Le immagini 5.4 (a) e (b) sono relative a due campioni trattati con due differenti bagni a base di alluminato, in entrambi i casi è evidente come il regime di scarica intenso e localizzato abbia avuto come risultato un rivestimento disomogeneo e fortemente danneggiato. Le immagini 5.4 (c) e (d) mostrano lo stesso provino inquadrato da due diverse angolazioni, queste riportano l'effetto che si è ottenuto provando a realizzare un coating multilayer depositando un rivestimento PEO al silicato su un primo strato di PEO in bagno al fosfato. Durante il secondo rivestimento le scariche si mostravano molto intense e localizzate, infatti il coating finale è disomogeneo. Le immagini 5.4 (e) e (f) mostrano un provino rivestito in bagno al silicato prima della sabbiatura (e) e dopo sabbiatura (f). In entrambi i casi di presenta omogeneo, ma dopo sabbiatura lo strato bianco e poroso viene asportato conferendo al provino un aspetto scuro e liscio. Le immagini 5.4 (g) e (h) mostrano un provino rivestito in bagno al fosfato prima della sabbiatura (g) e dopo sabbiatura (h), l'effetto non è marcato come nel caso di bagno al silicato, ma comunque dopo sabbiatura il provino ha un aspetto più lucido.

Va detto che la sabbiatura è stata una tecnica fondamentale durante la fase sperimentale, in quanto ha permesso una preliminare valutazione qualitativa dei rivestimenti realizzati. Infatti, i provini che si presentavano con aspetto superficiale uniforme, sono stati sottoposti a sabbiatura con vetro ad una pressione di 2 bar e una distanza di 15 cm dall'ugello. Nel caso in cui il rivestimento non resistesse all'effetto esfoliante della sabbiatura il provino non veniva sottoposto ad ulteriori test e il bagno elettrolitico e/o il ciclo elettrico venivano esclusi dalla sperimentazione.

Solo i provini che hanno resistito bene a questa prova sono stati ritenuti idonei ad ulteriori caratterizzazioni.


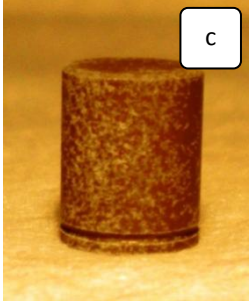
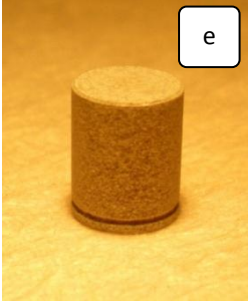
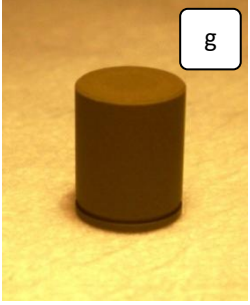
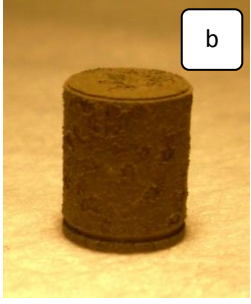
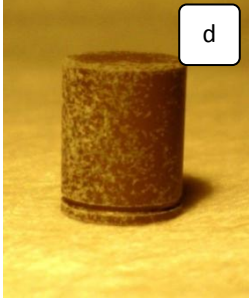

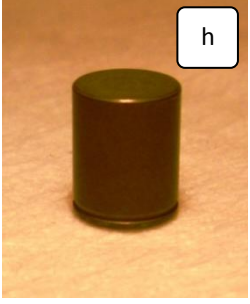
Elettrolita			
Alluminato	Silicato su fosfato	silicato	fosfato
 a	 c	 e	 g
 b	 d	 f	 h

Tabella 5.4 Esempio di provini preparati con diversi bagni elettrolitici: (a) e (b) soluzioni di alluminato, (c) e (d) multilayer silicato su fosfato, bagno al silicato tal quale dopo trattamento (e), bagno al silicato dopo sabbiatura (f), bagno al fosfato tal quale dopo trattamento (g), bagno al fosfato dopo sabbiatura (h) .

Bibliografia capitolo 5:

1. A.L.Yerokhin. *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy*. Surface and Coatings Technology 130_2000.195.206.
2. C.Martini. *PEO layers obtained from mixed aluminate–phosphate baths on Ti–6Al–4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat*. Wear 269 (2010) 747–756.
3. J.A. Curran. *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*. Acta Materialia 54 (2006) 1985–1993.
4. G. Zhou et al. *Fretting Wear Study on Micro-Arc Oxidation TiO₂ Coating on TC4 Titanium Alloys in Simulated Body Fluid*. Tribol Lett (2010) 40:319–326.
5. N. NakaiJma, *Spark anodizing behaviour of titanium and its alloys in alkaline aluminate electrolyte*, Corr Sci 51 (2009) 1534-1539.
6. H.Dong (Ed.) (2010), *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*, Woodhead

Capitolo 6

Caratterizzazione microstrutturale e tribologica

6.1 Introduzione

La caratterizzazione dei provini preparati presso la NanoSurfaces Industries è stata svolta presso il dipartimento d'ingegneria industriale dell'università di Bologna.

Dato l'elevato numero di campioni prodotti, è stato sviluppato un protocollo di lavoro che comprendeva:

1. Esame preliminare della superficie dei rivestimenti ottenuti con stereomicroscopio;
2. Preparazione metallografica e lucidatura;
3. Osservazioni microstrutturali al microscopio ottico metallografico ed elettronico a scansione (SEM) dotato di analisi sonda per analisi chimiche (EDS);
4. Analisi delle fasi tramite XRD;
5. Prove d'usura con tribometro "pattino su cilindro";
6. Esame delle piste d'usura con microscopio multi focus e SEM

Le prove tribologiche sono state eseguite soltanto sui provini (S10_a e P3_a) che presentavano i rivestimenti con le migliori caratteristiche di uniformità e compattezza, mentre i campioni prodotti con bagno di alluminato e di borato sono stati esclusi dopo la valutazione preliminare della morfologia superficiale del rivestimento (Tab. 5.4, immagini (a) e (b)).

6.2 Osservazioni di sezioni trasversali con microscopio ottico:

La preparativa metallografica necessaria per eseguire le osservazioni al microscopio ottico e poi al microscopio SEM ha richiesto che i provini venissero inglobati nella resina conduttiva e quindi lucidati avvalendosi di una lappatrice automatica sulla quale sono state montate in successione carte abrasive con grana 180,320,800,1000,4000 e panno additivato con abrasivo da 1 μm .

Il microscopio utilizzato è un Reichert-Jung "MeF3A" con ingrandimenti variabili che vanno da 25 a 1000X.

Tramite l'osservazione dei provini in sezione trasversale al microscopio ottico è stato possibile capire quali parametri elettrici dessero i rivestimenti di miglior qualità.

In figura 6.1 sono riportate le micrografie della sezione trasversale di due rivestimenti ottenuti con il medesimo bagno elettrolitico al fosfato (tabella 5.3, soluzione 3) ma con differente ciclo elettrico.

I parametri dei cicli elettrici utilizzati per la realizzazione del rivestimento sono invece riportati in tabella 6.1.

Da misure effettuate sulle immagini della fig. 6.1 si nota che il rivestimento ottenuto in corrente continua ha uno spessore di circa 13.1 μm , mentre quello ottenuto in regime DC-pulse ha uno spessore approssimativo di 9.8 μm , ed inoltre il campione ottenuto in DC è notevolmente più compatto e meno poroso.

Questo risultato è in contrasto rispetto a quanto riportato in letteratura, dove frequentemente si legge che l'utilizzo di corrente pulsata favorisca la produzione di rivestimenti più regolari e compatti.^{1,2} Data l'elevata porosità del rivestimento ottenuto in regime di corrente DC pulsata si è deciso di sottoporre ad analisi SEM solo il rivestimento ottenuto in corrente continua.

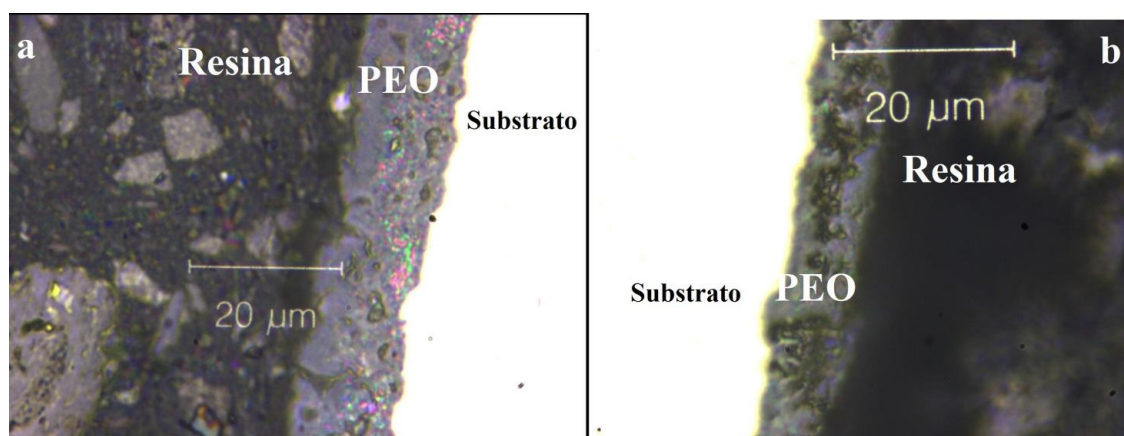


Figura 6.2 Micrografie ottiche: confronto tra rivestimento PEO in bagno al fosfato ottenuto in corrente continua (a) e in corrente pulsata (b).

Lo stesso tipo di confronto è riportato in figura 6.2 fra rivestimenti ottenuti con bagno al silicato (tabella 5.3, soluzione 10). La tabella 6.2 riporta i parametri di ciclo elettrico utilizzati per la realizzazione del rivestimento PEO.

ID campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (Acm ⁻²)	Pulsazioni (ms)	Frequenza Hz	Cuty Cycle %	tempo (min)
P3_(a)	3	0.02	DC			10
P3_(b)	3	0.03	TH=0.5 TL=1.5	500	25	10

Tabella 6.2 Parametri di ciclo elettrico per rivestimento PEO in bagno al fosfato: corrente continua (a), corrente pulsata (b).

Anche in questo caso il rivestimento del campione trattato in corrente continua sembra avere uno spessore del rivestimento leggermente superiore rispetto a quello ottenuto in corrente pulsata. Infatti, le misure effettuate sulla figura 6.2 confermano che il primo ha uno spessore di circa 17.1 μm , mentre il secondo si aggira sui 9.5 μm .

Diversamente da quanto visto per il campione al fosfato, in questo caso i risultati sembrano in accordo con quanto affermato in letteratura, infatti lo strato d'ossido depositato in corrente pulsata sembra essere più compatto di quello ottenuto in DC.^{1,2}

Dato che con questo livello d'ingrandimento non è possibile apprezzare completamente la morfologia del rivestimento ed in particolare le porosità, è stata successivamente eseguita per tutti i campioni un'analisi al SEM.

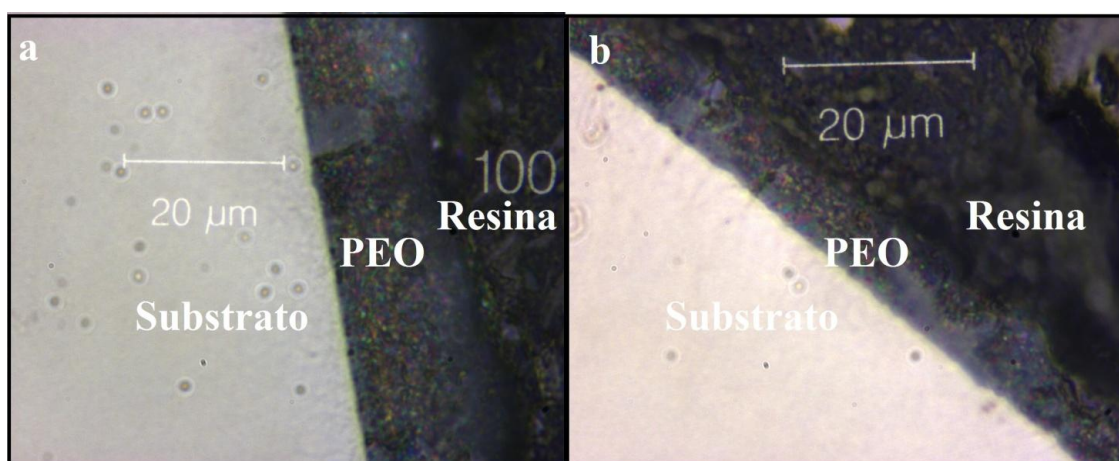


Figura 6.3 Micrografie ottiche: confronto tra rivestimento PEO in bagno al silicato ottenuto in corrente continua (a) e in corrente pulsata (b).

ID campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (Acm ⁻²)	Pulsazioni (ms)	Frequenza Hz	Cuty Cycle %	tempo (min)
S10_(a)	10	0.07	DC			10
S10_(b)	10	0.03	TH=0.5 TL=1.5	500	68	10

Tabella 6.3 Parametri di ciclo elettrico per rivestimento PEO in bagno al silicato: corrente continua (a), corrente pulsata (b).

Considerando che lo scopo di questo lavoro di tesi è l'incremento della resistenza ad usura della lega Ti-6Al-4V, si è deciso di testare anche l'approccio suggerito da *Diamanti et al.*³, questo prevede la deposizione di un rivestimento multistrato che distribuendo i carichi su una porzione maggiore di substrato ne evita la deformazione plastica. Va ricordato che spesso è proprio il substrato che deformandosi plasticamente fa cedere il rivestimento.⁴

Si è prima provato a depositare uno strato PEO al silicato su uno strato PEO al fosfato, tale prova ha dato risultati del tutto disomogenei con il secondo rivestimento presente solo in poche zone del provino e quasi per nulla adeso (Tab. 5.4, immagini (c) e (d)).

Il secondo approccio è stato quello di realizzare un rivestimento PEO al fosfato su un primo strato di PEO al silicato.

Lavorando in corrente DC pulsata e utilizzando i parametri elettrici riportati in tabella 6.3 si è riusciti a mantenere il processo ben controllato, con scariche piccole a conferma del regime di micro arco.

Questo è stato confermato dalle micrografie ottiche che evidenziano come il rivestimento abbia spessore uniforme su tutta la circonferenza del provino (Fig. 6.3).

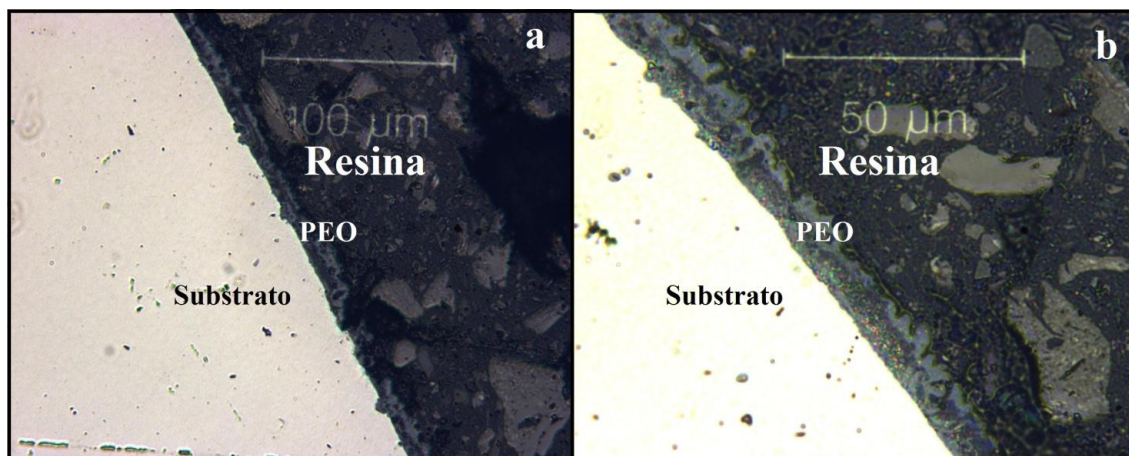


Figura 6.4 Micrografie ottiche: rivestimento PEO multilayer: medio ingrandimento (a), più alto ingrandimento (b).

ID campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (Acm^{-2})	Pulsazioni (ms)	Frequenza Hz	Duty Cycle %	tempo (min)
P3_F su S10_F	17	0.03	TH=15 TL=7	45	68	10
S10_F	10	0.03	TH=0.5 TL=1.5	500	25	10

Tabella 6.3 Parametri di ciclo elettrico rivestimento multilayer.

6.3 Osservazioni di sezioni trasversali al microscopio elettronico a scansione (SEM):

Dopo essere stati sottoposti ad analisi con microscopio ottico i campioni sono stati studiati tramite microscopia elettronica a scansione, avvalendosi di un microscopio SEM JOEL 6300. L'analisi quantitativa EDX è stata effettuata utilizzando un sistema LINK ISIS Oxford con il programma SEMQUANT.

6.3.1 Rivestimento PEO DC in bagno al fosfato:

L'immagine di fig.6.4 del rivestimento del campione P3_(a), ottenuto utilizzando un bagno di fosfati in corrente continua, evidenzia come questo sia omogeneo e uniforme su tutta la superficie, con uno spessore costante di circa. 13µm. Si nota la tipica struttura di

un rivestimento PEO, con alcuni vuoti dovuti alle ripetute fusioni e rapide solidificazioni date dalle alte temperature sviluppate dal micro arco in ambiente acquoso. Non si evidenzia invece la struttura danneggiata (cricche, crateri etc.) che potrebbe dare questo tipo di tecnologia proprio perché il processo viene condotto in condizioni di corrente e tempo tali da interromperlo prima che le scariche diventino distruttive. La risposta all'irraggiamento con il fascio primario del SEM, indica che il rivestimento PEO da bagno al fosfato costituisce un forte dielettrico, potrebbe quindi essere possibile che migliorando la conduttività dell'ossido si formino rivestimenti più compatti e con meno porosità.

La distribuzione degli elementi nello strato PEO è chiaramente rilevabile dalle mappe EDS in Fig.6.5.

Si nota che sia titanio alluminio e vanadio (elementi di lega del substrato), sia gli elementi provenienti dal bagno elettrolitico (P e K), sia l'ossigeno (elemento predominante dato che il rivestimento è sostanzialmente a base di biossido di titanio) e tracce di Na e K si trovano omogeneamente diffusi, non mostrando gradienti di concentrazione dalla superficie alla periferia.

Ciò implica che le proprietà del rivestimento sono omogenee in tutto il suo spessore.

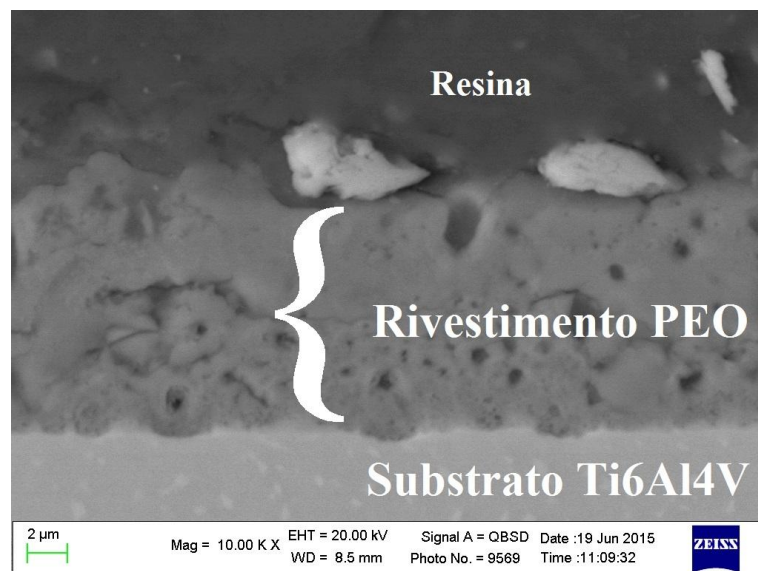


Figura 6.4 Micrografia SEM (elettroni retrodiffusi) campione P3_(a) rivestimento al fosfato su lega Ti6Al4V.

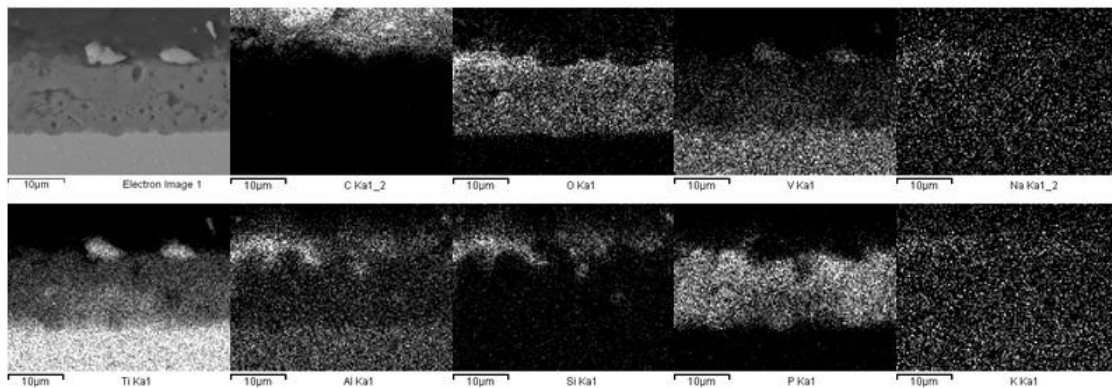


Figura 6.5 Mappa EDS X-ray di distribuzione degli elementi nel campione P3_(a).

6.3.2 Rivestimento PEO DC in bagno al silicato:

Dall'immagine SEM di fig.6.6 che si riferisce al rivestimento del campione S10_(a), ottenuto in corrente continua, si può notare che esso è omogeneo e uniforme su tutta la superficie, ed ha uno spessore abbastanza costante di 15μm.

Si nota come lo strato d'ossido sia omogeneo, compatto e coeso, non si notano ne vuoti inglobati ne fratture dovute ad eventuali scariche violente durate la fase di rivestimento. Ciò potrebbe essere attribuibile al fatto che lo strato d'ossido che si deposita con bagno al silicato è più conduttivo rispetto a quello che si deposita con bagno al fosfato, dato confermato dalla risposta all'irraggiamento con il fascio primario del SEM. Si ricorda che quanto più alto è il potere dielettrico dello strato PEO tanto più intense saranno le scariche durante il processo di crescita del rivestimento. Come già spiegato nel capitolo 4, le scariche intense sono dannose poiché creano crateri profondi e numerose porosità nell'ossido in crescita.

Inoltre è noto che la microstruttura e la morfologia dello strato PEO hanno un'influenza diretta sulle proprietà meccaniche del rivestimento; ad esempio *J.Curran et al.*⁵ hanno dimostrato come la durezza del rivestimento PEO decresca in modo esponenziale al crescere della porosità dello strato.

La distribuzione degli elementi nello strato PEO è descritta dalle mappe EDS in Fig.6.7. Partendo dal substrato si evidenzia una densa stratificazione del titanio insieme al vanadio (elementi di lega del substrato), mentre il Si (elemento proveniente dal bagno elettrolitico) ed Al si stratificano nella zona più esterna (all'interfaccia tra il coating e la

resina), P, O (elemento predominante) e tracce di Na e K si trovano omogeneamente diffusi in tutto il rivestimento.

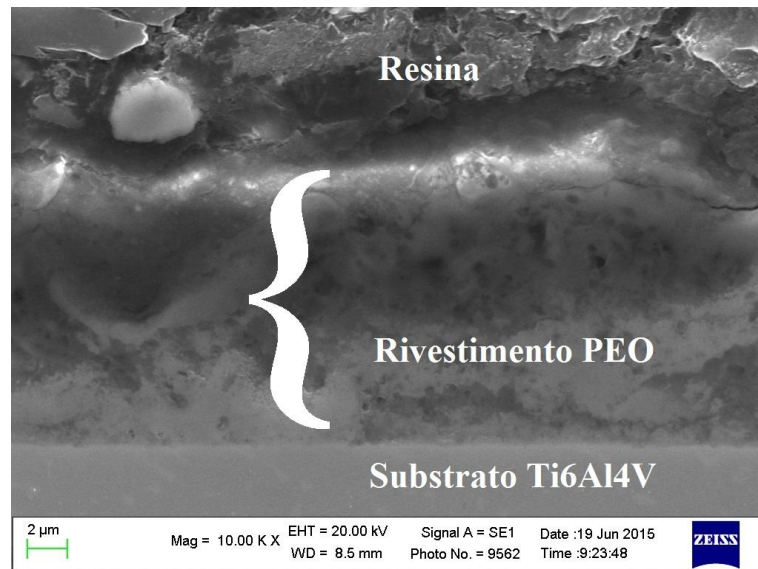


Figura 6.6 Micrografia SEM (elettroni secondari) in sezione trasversale del campione S10_(a) rivestimento PEO al silicato su lega Ti6Al4V.

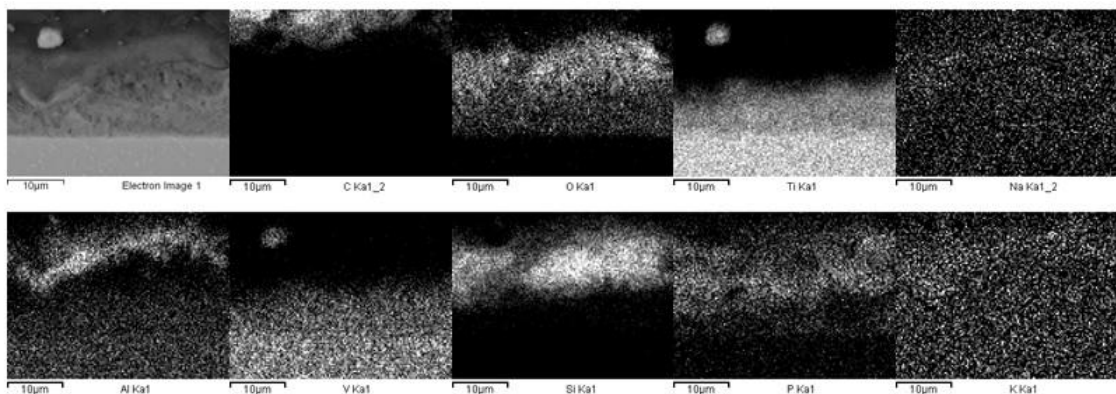


Figura 6.7 Mappa EDS X-ray di distribuzione degli elementi nel campione S10_(a).

6.3.3 Rivestimento PEO DC-Pulse in bagno al silicato:

Dall'immagine SEM di fig.6.8 che si riferisce al rivestimento del campione S10_(b), ottenuto in corrente pulsata, si osserva che il coating si mostra omogeneo e uniforme su tutta la superficie, ed ha uno spessore abbastanza costante di 6μm. Inoltre lo strato d'ossido appare ancora più compatto rispetto al campione S10_(a) (realizzato in regime

di corrente DC), confermando quanto si era osservato al microscopio ottico e ponendosi in accordo con quanto riportato in letteratura.^{1,2}

Il campione non mostra fratture dovute ad eventuali scariche violente durante la fase di rivestimento confermando che durante il processo si è riusciti a mantenere il regime di micro arco.

La distribuzione degli elementi nello strato PEO è descritta dalle mappe EDS in Fig.6.9.

Partendo dal substrato si evidenzia una densa stratificazione del silicio (elemento proveniente dal bagno elettrolitico), mentre Ti, Al e V (elementi di lega del substrato) si stratificano nella zona più esterna, all'interfaccia tra il coating e la resina.

P, O e tracce di Na e K si trovano omogeneamente diffusi in tutto il rivestimento.

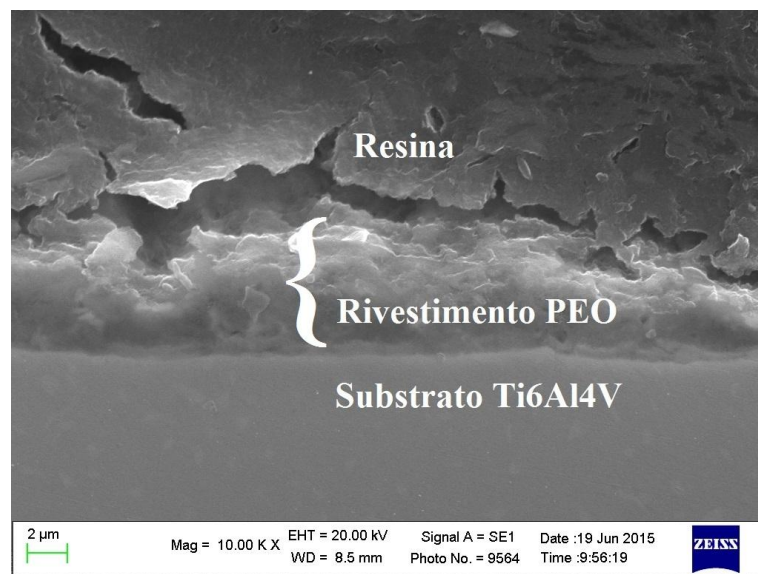


Figura 6.8 Micrografia SEM (elettroni secondari) in sezione trasversale del campione S10_(b) rivestimento PEO al silicato su lega Ti6Al4V.

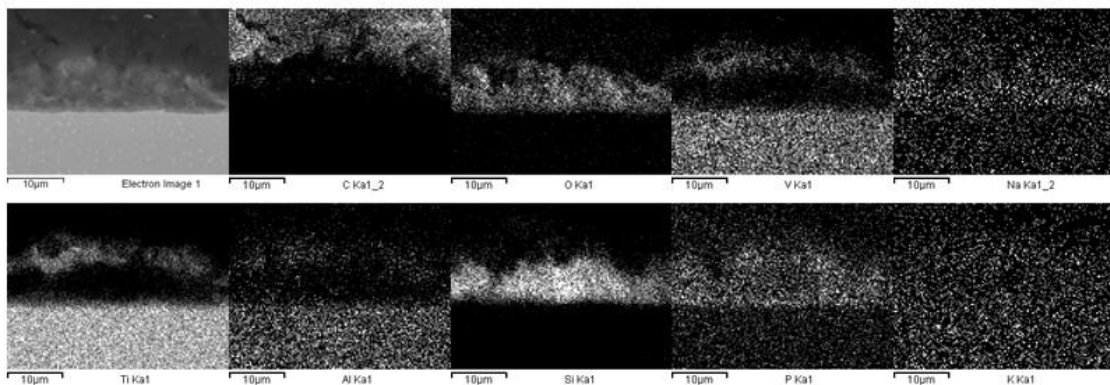


Figura 6.9 Mappa EDS X-ray di distribuzione degli elementi nel campione S10_(b).

6.3.4 Rivestimento PEO DC-Pulse multilayer:

L'immagine SEM fig.6.10 mostra un rivestimento multilayer, sul campione P3_F su S10_F. Dalla micrografia sono ben evidenti le due fasi dovute ai due diversi rivestimenti consecutivi. Si può notare ancora una volta che il primo rivestimento, depositato con soluzione 10 (bagno al silicato), sembra più compatto e denso rispetto al secondo rivestimento depositato con soluzione 3 (bagno al fosfato). Il processo è stato condotto in regime di corrente pulsata (vedi Tab.6.3).

Il rivestimento ha uno spessore complessivo abbastanza costante di 15 μ m. Tuttavia in alcuni punti del provino, l'interfaccia tra il rivestimento e il substrato, può mostrarsi sia liscia e regolare sia ondulata: questo fenomeno è sintomo di un regime di scarica relativamente violento. Va ricordato che è preferibile evitare superfici con asperità di questo tipo, poiché le rientranze possono costituire punti d'innescio per le cricche di fatica.

La distribuzione degli elementi nello strato PEO è descritta dalle mappe EDS in Fig.6.11. Partendo dal substrato si evidenzia una densa stratificazione del Silicio (elemento proveniente dal primo bagno elettrolitico), mentre Ti, Al e V (elementi di lega del substrato) si stratificano nella zona più esterna, all'interfaccia tra il coating e la resina. P (elemento presente in entrambi i bagni anche se maggiormente nel secondo), O e tracce di Na e K si trovano omogeneamente diffusi in tutto il rivestimento.

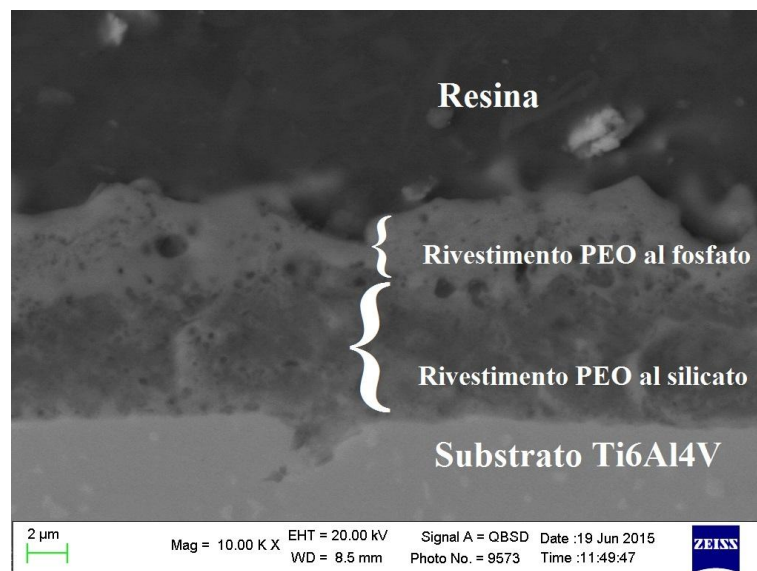


Figura 6.10 Micrografia SEM (elettroni secondari) in sezione campione P3_F su S10_F multilayer.

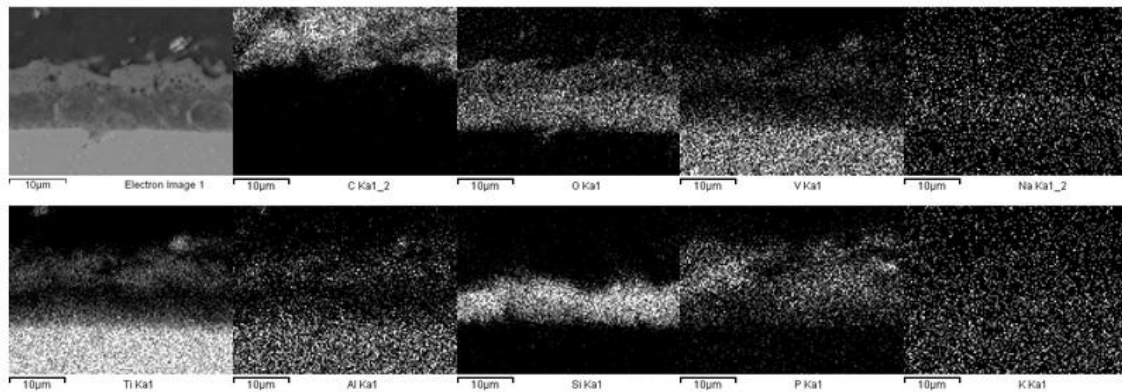


Figura 6.11 Mappa EDS X-ray di distribuzione degli elementi nel campione P3_F su S10_F.

6.3.5 Osservazioni SEM superficiali su rivestimenti ottenuti con bagno al fosfato:

L'immagine SEM in fig.6.12 mostra a confronto la superficie di un rivestimento PEO da bagno al fosfato rispettivamente: tal quale a fine processo (a) ed in seguito a sabbiatura (b).

Si nota che la sabbiatura non asporta strati di materiale, piuttosto sembrerebbe che i crateri più pronunciati, visibili nel campione tal quale, vengano smussati causando una modesta diminuzione della rugosità (che passa da 0.5 µm a 0.2 µm). Una superficie ricca di crateri può essere spiegata da un regime di scarica relativamente intenso, che causa la tipica morfologia dei crateri "a vulcano" (descritta nel cap. 4, Fig. 4.7) dovuta alla rapida fusione e solidificazione localizzata. Tali crateri possono costituire un canale preferenziale per il passaggio della corrente, che a quel punto tende a danneggiare il rivestimento generando delle fratture. L'immagine in sezione trasversale (Fig. 6.4) costituisce un'ulteriore conferma di quanto detto, infatti si nota che con bagno al fosfato si ha un grado di vuoti inglobati non trascurabile.

L'istogramma in figura 6.13 riporta il confronto tra la composizione del rivestimento PEO nel campione tal quale e nel campione sabbiato (dati da analisi SEM-EDX Tab. 6.5); risulta evidente che le percentuali degli elementi che compongono il coating sono pressoché invariate. Ciò conferma che il rivestimento è costituito da uno strato d'ossido di composizione uniforme in tutto il suo spessore, come già mostrato dalla mappa di concentrazione in sezione trasversale (Fig. 6.5). Bisogna considerare che dopo sabbiatura le analisi SEM-EDX rilevano un incremento minimo della percentuale di silicio, questo è un dato molto importante in quanto sintomatico di un rivestimento

molto coeso e tenace, che riesce a resistere bene all'effetto esfoliante della sabbiatura e non consente al materiale abrasivo di restarvi adeso.

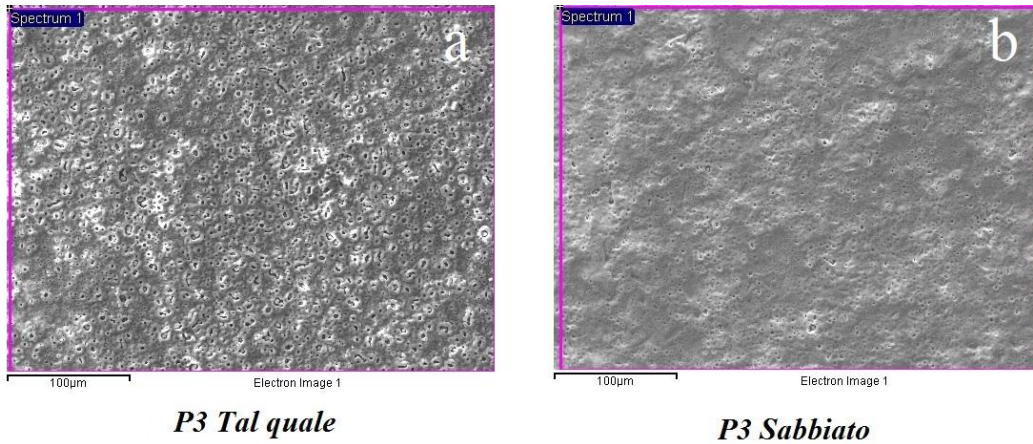


Figura 6.12 Micrografia SEM (in elettroni secondari) di superficie rivestita con trattamento PEO in bagno al fosfato: tal quale dopo rivestimento (a), rivestimento dopo sabbiatura (b).

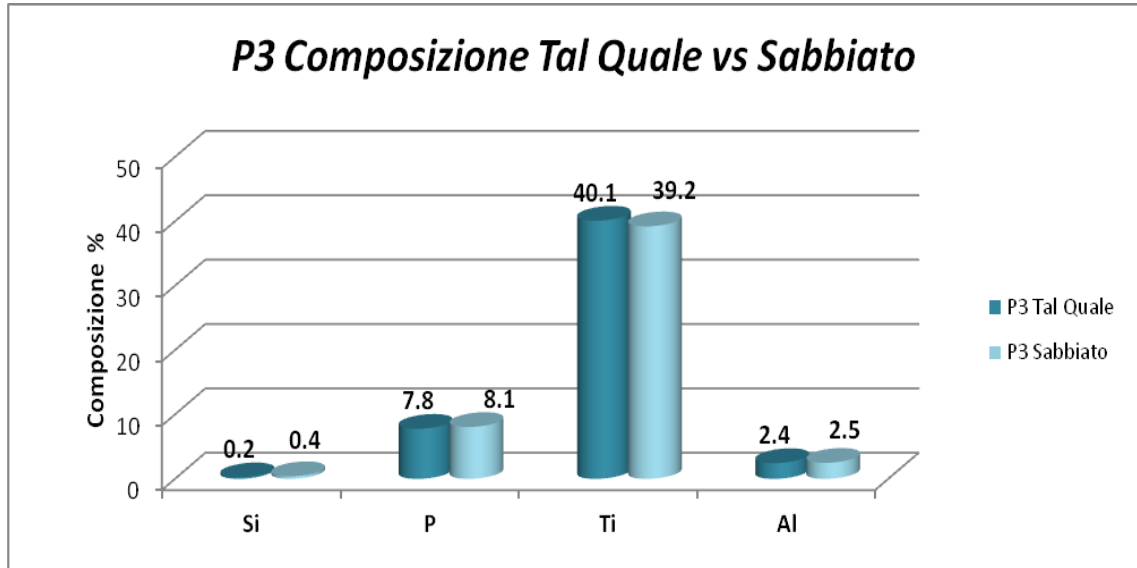
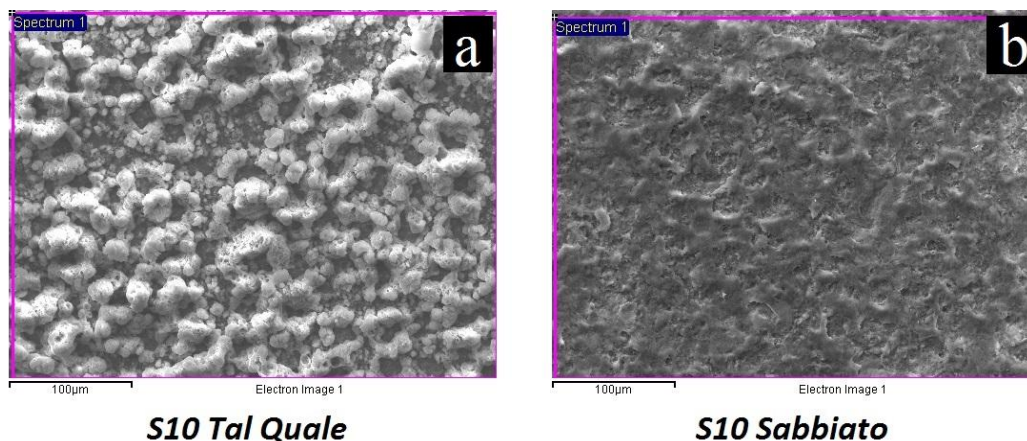


Figura 6.13 PEO in bagno al fosfato: confronto tra la composizione degli elementi caratteristici del rivestimento PEO nel campione tal quale e nel campione sabbiato (% in peso).

6.3.6 Osservazioni SEM superficiali su rivestimenti ottenuti con bagno al silicato:

L'immagine SEM in fig.6.14 mostra a confronto la superficie di un campione trattato con bagno al silicato tal quale cioè "as-produced" dopo il rivestimento elettrochimico ed "as-produced" + sabbiatura.

Si nota che, dopo sabbiatura, uno strato ad alta rugosità viene asportato (la rugosità passa da $3.2\ \mu\text{m}$ a $0.55\ \mu\text{m}$) e la superficie si presenta più regolare tanto che quasi non si distinguono i crateri.



S10 Tal Quale

S10 Sabbiato

Figura 6.14 Micrografia SEM (in elettroni secondari) di superficie rivestita con trattamento PEO in bagno al silicato: tal quale dopo rivestimento (a), rivestimento dopo sabbiatura (b).

L'istogramma in figura 6.15 riporta il confronto tra la composizione del rivestimento PEO nel campione tal quale e nel campione sabbiato (dati da analisi SEM-EDX Tab. 6.5) Da questo confronto risulta un calo del contenuto in Si nel campione sabbiato del 12.8% in peso.

Possiamo quindi affermare con buona probabilità che il Si rilevato nei coating sia in entrambi i casi da attribuire al bagno elettrolitico e non a residui di sabbiatura sulla superficie, in caso contrario si avrebbe un incremento della percentuale di silicio nel campione sabbiato. Inoltre la stessa misura eseguita sul campione preparato con bagno al fosfato prima e dopo sabbiatura evidenzia una percentuale di $\text{Si} \approx 0.3\%$, confermando ulteriormente l'influenza del solo bagno elettrolitico.

Questo è un dato significativo in quanto sintomatico di un rivestimento coeso e compatto, che riesce a resistere bene all'effetto esfoliante della sabbiatura.

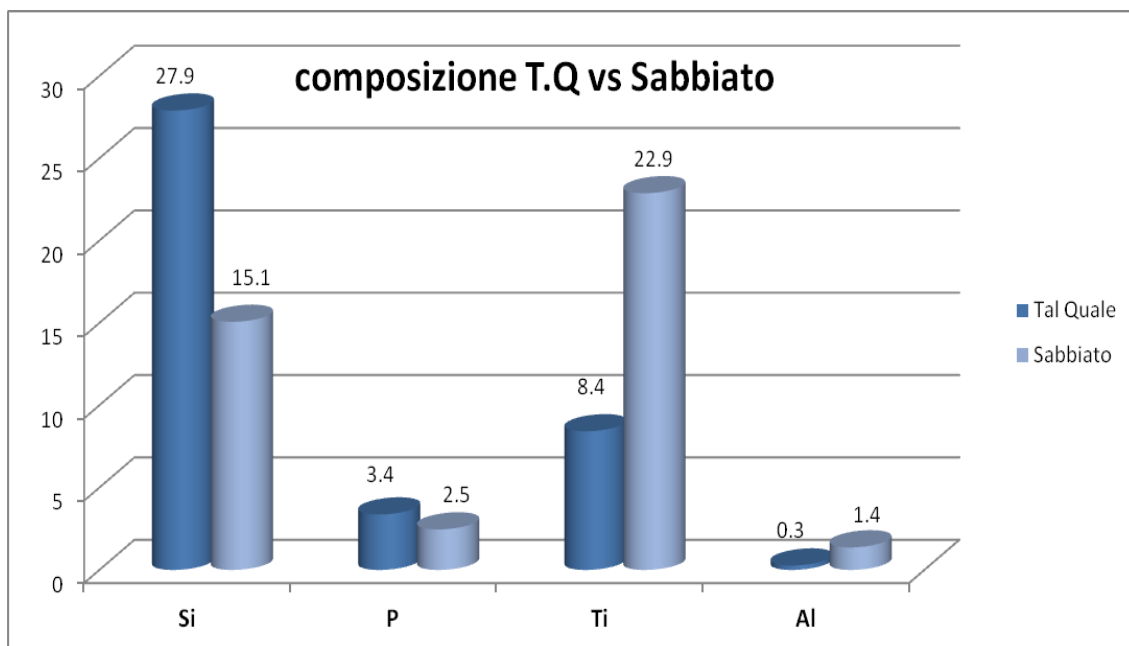


Figura 6.15 PEO in bagno al silicato: confronto degli elementi caratteristici del rivestimento PEO nel campione tal quale e nel campione sabbato (% in peso).

<i>Composizione dei rivestimenti ottenuti con bagno elettrolitico 3 e 10</i>									
Sol.	Post	O	Ti	Al	V	Na	K	Si	P
P3	Tal Quale	47.7 (±0.1)	40.1 (±0.1)	2.4 (±0.1)	0.8 (±0.2)	0.5 (±0.1)	-----	0.2 (±0.1)	7.8 (±0.1)
	Sabbato	47.6 (±0.8)	39.2 (±0.5)	2.5 (±0.1)	1.3 (±0.1)	0.5 (±0.1)	-----	0.4 (±0.1)	8.1 (±0.1)
S10	Tal Quale	58.3 (±0.4)	8.4 (±0.3)	0.3 (±0.1)	0.5 (±0.1)	0.7 (±0.1)	0.6 (±0.1)	27,9 (±0.7)	3.4 (±0.1)
	Sabbato	56.6 (±0.1)	22.9 (±0.4)	1.4 (±0.1)	0.9 (±0.1)	0.5 (±0.1)	0.3 (±0.1)	15.1 (±0.1)	2.5 (±0.1)

Tabella 6.5 Analisi SEM-EDX (% in peso) delle zone indicate in Fig.6.12 e 614, tra parentesi è riportata la deviazione standard di ciascuna misura.

6.4 Analisi di composizione delle fasi tramite XRD:

Le figure 6.16 e 6.17 mostrano rispettivamente l'analisi XRD di rivestimenti PEO in bagno al fosfato e in bagno al silicato, i rivestimenti PEO in bagno al fosfato sono stati realizzati con differenti cicli elettrici (Tab. 6.4). Gli spettri relativi al PEO in bagno al silicato sono effettuati sullo stesso provino così come si presenta a fine trattamento ed in seguito a sabbiatura.

Dal confronto tra i due picchi di maggior intensità, che si trovano intorno a 25° , attribuibili rispettivamente ad anatasio e rutilo, è possibile stabilire che con entrambi i bagni si ha una predominanza dell'anatasio rispetto al rutilo⁵. Tale predominanza è molto più marcata nel caso di bagno al fosfato mentre non è altrettanto accentuata nel caso di bagno al silicato.

Nel caso dei provini realizzati in bagno al fosfato si nota che il differente ciclo elettrico non ha un'influenza rilevante sulle fasi presenti nel rivestimento, ed in tutti i campioni si osserva la predominanza dell'anatasio.

Facendo riferimento a quanto osservato da *Yerokhinc et al*² il rutilo è favorito da regimi di corrente AC che generano nei punti di scarica delle temperature più elevate rispetto a quelle ottenute in regime DC. Il rutilo è più duro dell'anatasio,⁶ pertanto sarebbe da preferire al fine di incrementare la resistenza ad usura, tuttavia bisogna ricordare che nei rivestimenti PEO la durezza non è solo influenzata dalla composizione di fase, ma anche dal grado di porosità.⁷

Nel campione preparato con bagno al silicato sono presenti piccole tracce di α allumina, inoltre si nota una banda molto larga centrata intorno a 20° nel campione non sabbiato, che scompare nel campione sottoposto a sabbiatura. Tenendo conto che questo tipo di tecnica evidenzia le fasi cristalline, si può ipotizzare che la banda larga precedentemente citata sia attribuibile ad una fase di silice amorfa presente nel campione tal quale, che viene asportata con la sabbiatura. Questa ipotesi trova conferma dagli studi svolti da *Yerokhin et al.*² e dalla perdita del 12 % in peso di silicio rilevata dagli spettri EDS nel caso del campione sabbiato (come descritto sopra). I picchi del titanio sono probabilmente da imputare all'effetto del substrato sui film PEO.

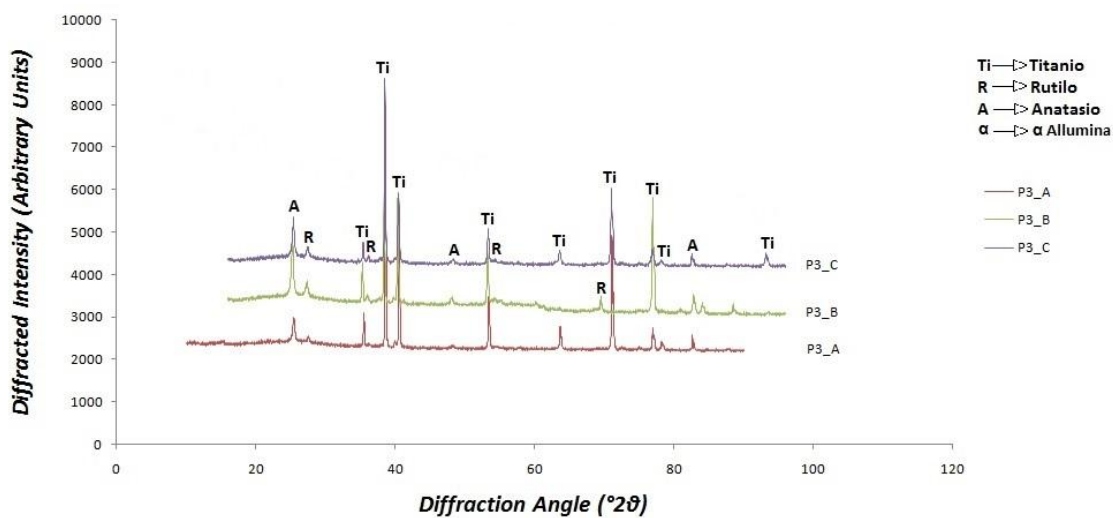


Figura 6.16 Analisi XRD di rivestimenti PEO in bagno al fosfato con differenti cicli elettrici.

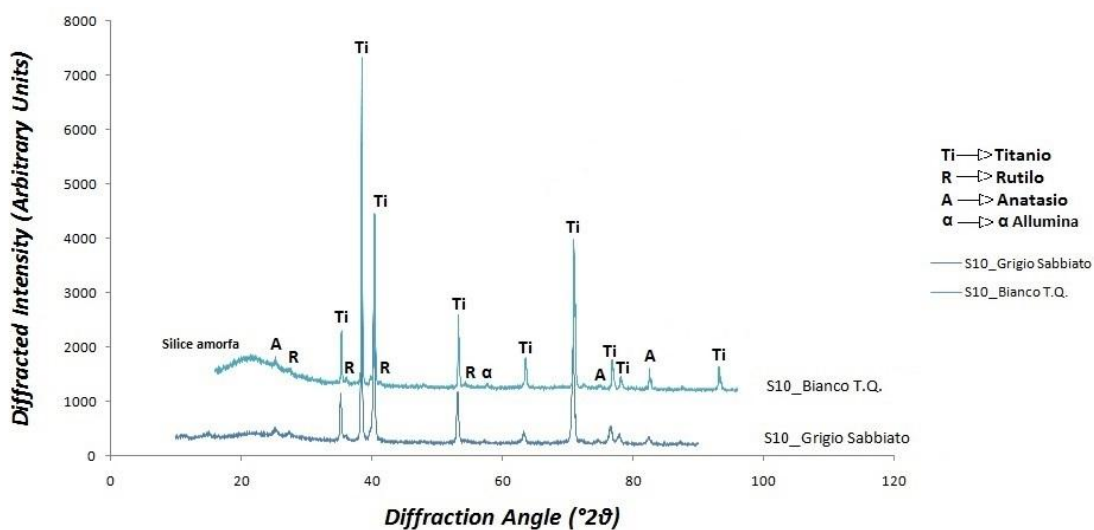


Figura 6.17 Analisi XRD di rivestimenti PEO in bagno al silicato con differenti cicli elettrici

ID campione	Bagno elettrolitico	Densità di corrente (Acm^{-2})	Regime di corrente	Durata processo (min)
P3_A	3	0.02	DC	10
P3_B	3	0.1	DC	5
P3_C	3	0.2	DC	2

Tabella 6.4 Parametri di ciclo elettrico dei rivestimenti PEO in bagno al fosfato sottoposti ad analisi XRD.

6.5 Prove tribologiche:

A seguito delle analisi microstrutturali effettuate i rivestimenti PEO realizzati con bagni elettrolitici al fosfato e al silicato (rispettivamente soluzione 3 e 10 della tabella 5.3) sono stati ritenuti adatti alla seguente caratterizzazione tribologica mediante prove di strisciamento condotte su tribometro a geometria "pattino su cilindro".

Tali prove corrispondono al modello block-on-ring descritto nella normativa ASTM G77-05 e sono volte a valutare gli effetti che i rivestimenti PEO hanno sulla resistenza ad usura della lega di base Ti-6Al-4V. Si procede quindi facendo preparare delle barre rettangolari in lega di titanio aventi lato 5mm e lunghezza 70mm (Fig. 6.18). Una volta sgrassate le barrette da eventuali residui di fluidi da taglio, si preparano 5 provini per ognuno dei due bagni sopra indicati.

I provini vengono preparati utilizzando gli stessi parametri di ciclo elettrico già impiegati nella realizzazione dei campioni P3_(a) e S10_(a), così da avere degli ossidi il più possibile simili a quelli sopra descritti.

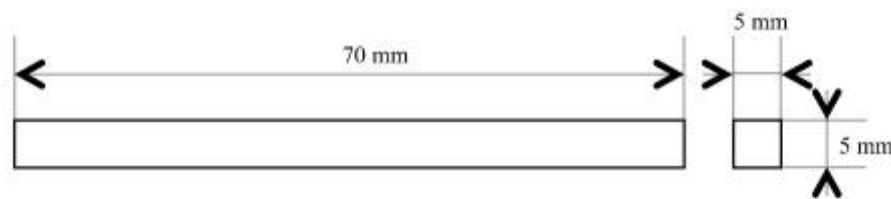


Figura 6.18 Provino per prove tribologiche.

In figura 6.19 è riportata una rappresentazione schematica del tribometro pattino su cilindro, visibile in fotografia (fig.6.20). Il tribometro dispone di due celle di carico: una verticale ed una orizzontale che misurano rispettivamente la prima il carico normale applicato al provino e la seconda il carico tangenziale esercitato dalla forza di attrito sul pattino.

Lo strumento dispone inoltre di un trasduttore lineare di spostamento (LVDT) che tramite un segnale elettromagnetico proporzionale allo spostamento, consente di valutare l'usura del sistema, ovvero la somma delle usure di pattino e cilindro. In alcuni casi

l'usura di sistema potrebbe avere anche un valore negativo, tale fenomeno è fittizio e dovuto all'accumulo di ossidi, sviluppati durante lo strisciamento, tra pattino e cilindro.

I parametri registrati dal sistema di acquisizione sono i segnali provenienti dalle due celle di carico, lo spostamento indicato dal LVDT e i dati provenienti dal trasduttore di rotazione dell'albero, quest'ultimo dato permette di conoscere istante per istante l'esatto valore della distanza percorsa.

L'operatore può impostare: il carico normale, la velocità di rotazione dell'albero, e la distanza di strisciamento. La velocità di strisciamento è funzione della velocità di rotazione (ω) e del raggio del cilindro. Fissata quindi ω , la velocità di strisciamento risulta essere:

$$V_t = \omega r$$

Il cilindro in questo sistema rappresenta il cosiddetto antagonista ed è in *acciaio 100Cr6*, ha diametro 40 mm e lunghezza variabile.

Le prove sono state tutte realizzate in assenza di lubrificazione, con velocità di strisciamento di 0.3 m/s, su una distanza di 1000 metri, applicando in successione carichi da 5 N, 10 N, 20 N e 30N, così da poter confrontare i dati ottenuti con il lavoro di *Martini et al.*⁸ Ogni condizione è stata ripetuta due volte.

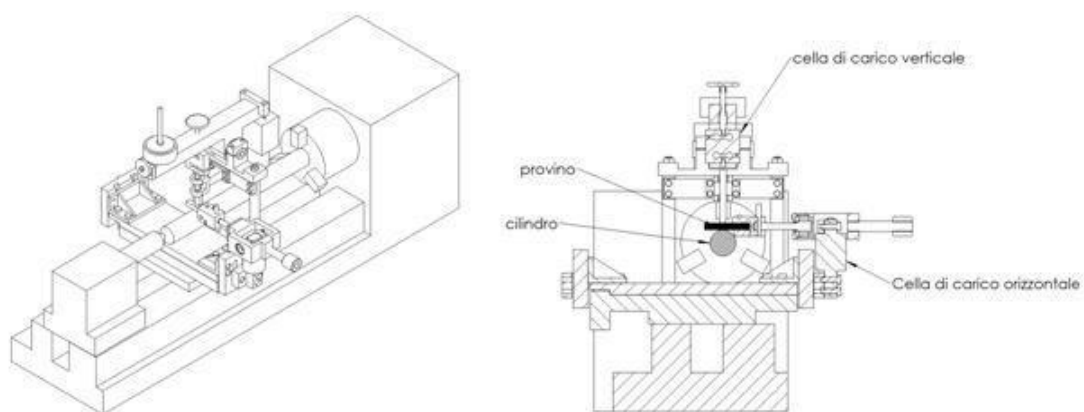


Figura 6.19 Rappresentazione schematica del tribometro pattino su cilindro.



Figura 6.20 Immagine del tribometro pattino su cilindro con indicati i sensori principali (nell'immagine non è visibile la cella di carico orizzontale).

6.5.1 Elaborazione dei dati:

Alla fine di ogni prova il sistema di acquisizione dati fornisce una tabella contenente: la distanza percorsa in metri, il coefficiente d'attrito " μ " e l'usura di sistema in μm .

Il coefficiente d'attrito μ è una grandezza adimensionale poiché deriva dal rapporto di due forze: la forza tangenziale e la forza verticale.

Si procede mediando tramite un software i segnali ottenuti a gruppi di 20 in 20, così da attenuare il rumore del segnale.

I valori così elaborati vengono successivamente graficati in funzione della distanza percorsa.

Dai grafici così ottenuti è quindi apprezzabile l'evoluzione del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema durante tutta la prova, in figura 6.21 è riportato un esempio di come si presentano questo tipo di grafici (mentre nell'appendice 1 sono riportati i grafici relativi a tutte le prove effettuate).

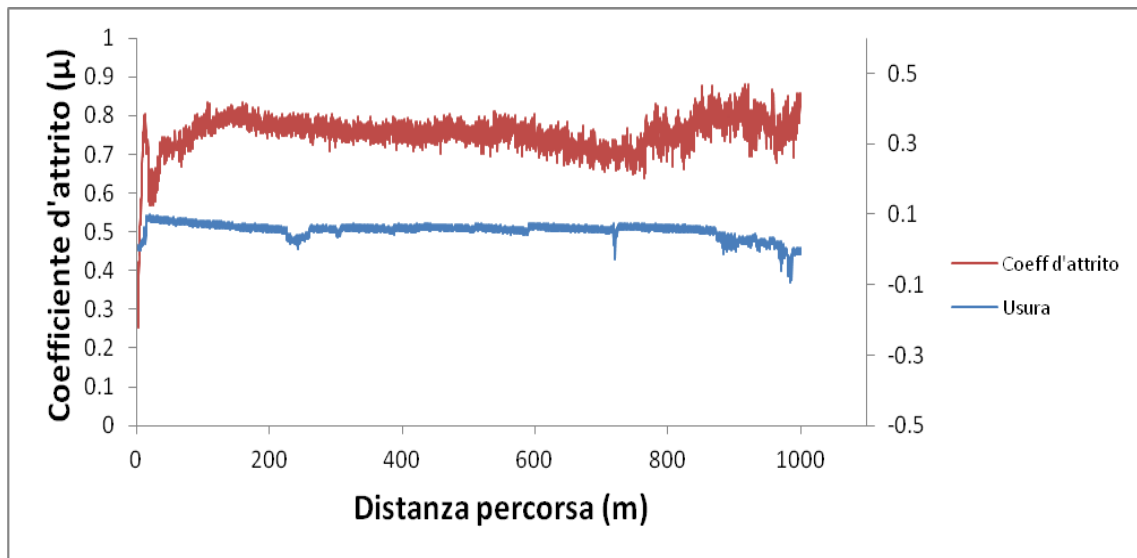


Figura 6.21 Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in relazione alla distanza percorsa in una prova al tribometro (cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino rivestito con PEO al silicato, carico 20N).

Si nota un tratto iniziale di rodaggio detta (Run-in) in cui il coefficiente d'attrito tende a crescere per poi stabilizzarsi su un certo valore, in questa fase il materiale mostra un'usura più rapida, ciò è dovuto ad un iniziale livellamento delle asperità superficiali.

Per ogni prova è stato calcolato un valore del coefficiente di attrito (“*coefficiente di attrito medio stazionario*”) rappresentativo della prova stessa. Questo valore è dato dalla media dei valori del coefficiente di attrito tra 200 metri e 1000 metri, ossia escludendo la fase di run-in.

Durante la prova può verificarsi una brusca variazione del coefficiente d'attrito che corrisponde ad un incremento dell'usura (Fig.6.22).

Ciò accade quando il rivestimento PEO cede, ed il infatti da quel punto in poi si ha una transizione nel meccanismo usura apprezzabile dalla variazione del coefficiente d'attrito che va a stabilizzarsi su valori di circa 0.6, valore tipico della lega costituente il substrato

(Ti-6Al-4V). Il substrato in titanio, ormai scoperto, non avendo più la protezione del rivestimento comincia infatti ad usurarsi sensibilmente a contatto con il cilindro.

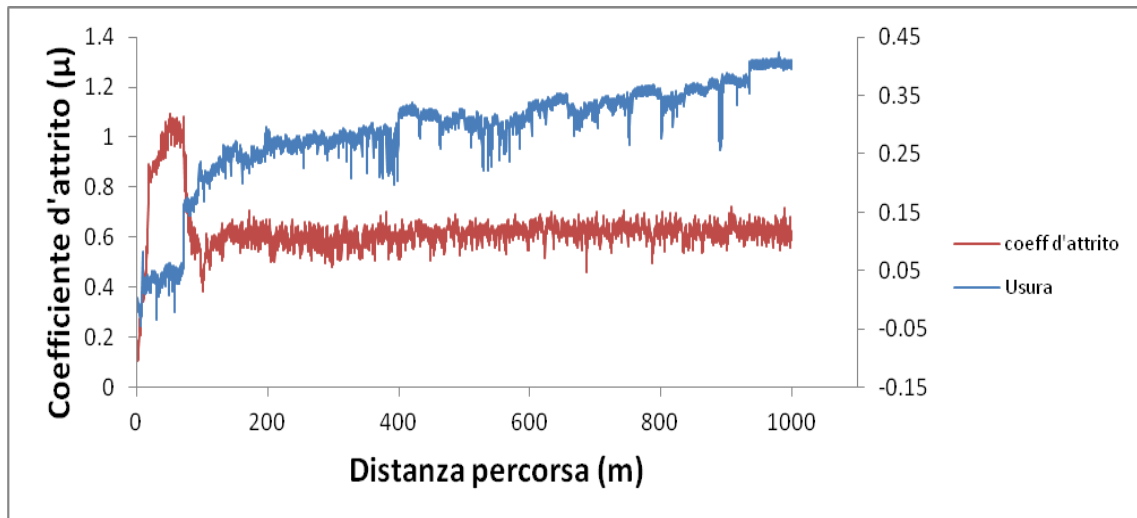


Figura 6.22 Andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura in relazione alla distanza percorsa in una prova al tribometro (cilindro acciaio 100Cr6 contro pattino rivestito con PEO al silicato, carico 30N).

Terminate le prove tribologiche di strisciamento, i pattini presentano un tipico danneggiamento della superficie, identificato come *pista di usura* (figura 6.23).

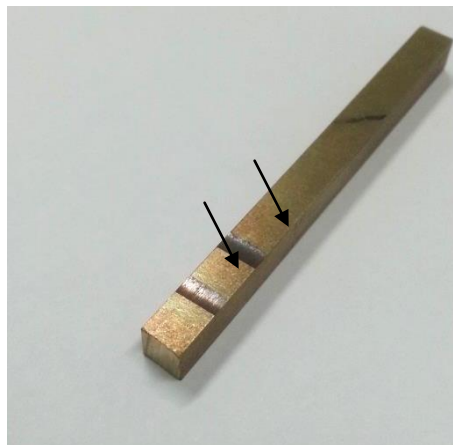


Figura 6.23 Piste d'usura relative ad un campione dopo prova tribologica pattino su cilindro.

Tramite profilometro si ricava quindi il profilo della pista, da cui poi è possibile ricavare il volume asportato durante la prova secondo normativa normativa ASTM G77-05. Tuttavia in questo lavoro si è preferito valutare il valore della profondità della pista di usura (d), in quanto questa grandezza è più indicativa quando sono coinvolti trattamenti di modificazione in quanto permette di valutare immediatamente se lo strato del

rivestimento PEO è stato superato o meno. Nell'immagine 6.24 si riporta il tipico andamento di una pista tramite profilometria a stilo.

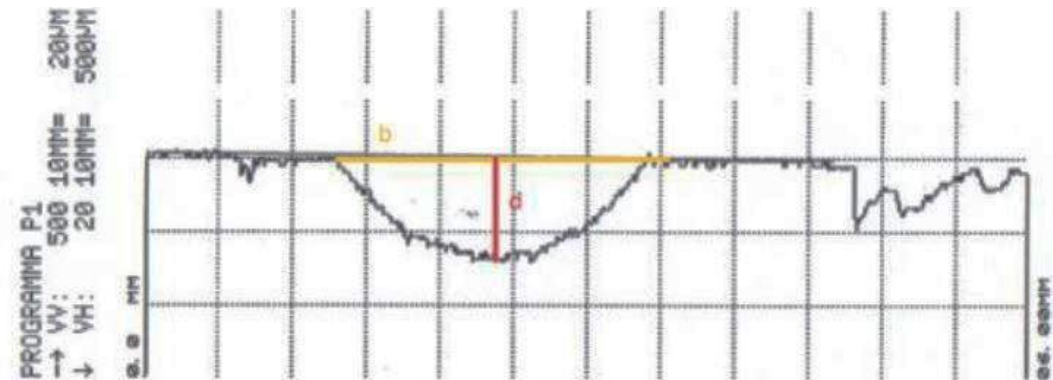


Fig. 6.24: Profilometria a stilo di una pista d'usura.

I dati riguardanti il coefficiente d'attrito e la rugosità superficiale dei rivestimenti PEO e del substrato non rivestito sono stati riassunti nelle tabelle 6.5 e 6.6.

Successivamente si è provveduto a graficare l'andamento dei coefficienti d'attrito in funzione del carico normale applicato durante ogni prova (Fig.6.25).

Da questo grafico si nota come i rivestimenti PEO tendono a far aumentare il coefficiente d'attrito rispetto alla lega non rivestita, ciò è attribuibile ad un aumento della rugosità media (R_a) per i provini rivestiti rispetto alla lega nuda (Tab. 6.6), questo dato è in accordo con quanto riportato in letteratura^{8,9}. Inoltre nel caso della lega non rivestita, il coefficiente d'attrito decresce all'aumentare del carico, ciò accade poiché il contatto metallo-metallo induce nella lega di titanio fenomeni di addolcimento che indeboliscono notevolmente le zone sub-superficiali.

Coefficiente d'attrito medio stazionario (μ)			
Carico (N)	Ti-6Al-4V	PEO Fosfato	PEO Silicato
5	0.8	1.1	1.1
10	0.9	0.8	0.9
20	0.6	0.8	0.8
30	0.6	1	1

Tabella 6.5 Valori del coefficiente d'attrito medio del rivestimenti PEO e substrato non rivestito.

	Ti-6Al-4V	PEO silicato	PEO fosfato
Ra(μm)	0.19 ± 0.05	0.85 ± 0.07	0.55 ± 0.07

Tabella 6.6 Rugosità medie di provini con rivestimento PEO e substrato non rivestito.

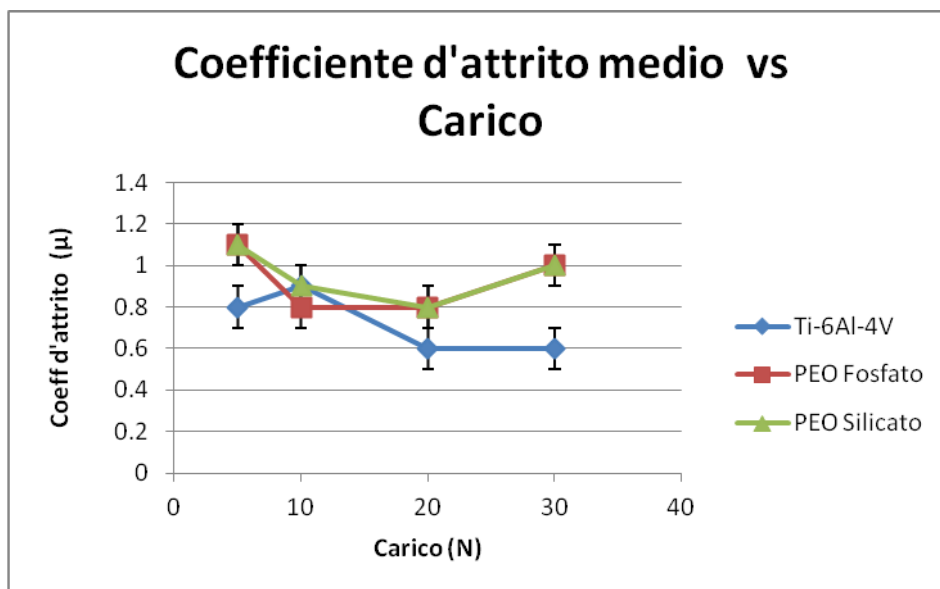


Figura 6.25 Coefficiente d'attrito (misurato prima della transizione attrito/usura) in funzione del carico applicato per Ti-6Al-4V non rivestito e per provini con trattamento PEO (tutte le misure sono state effettuate in regime di strisciamento a secco per 1000m)

La tabella 6.7 riporta profondità massima del solco d'usura sui rivestimenti PEO e sul substrato non rivestito in funzione del carico applicato.

La figura 6.26 è molto significativa, questa mostra come varia la resistenza all'usura dei provini con rivestimento PEO rispetto alla lega Ti-6Al-4V non rivestita.

La lega di titanio non rivestita già con un carico applicato di 5N viene gravemente danneggiata, presentando un solco di circa 87 μm di profondità, i provini con rivestimento PEO in bagno al fosfato cominciano ad usurarsi sensibilmente con un carico applicato di 20 N, carico in corrispondenza del quale si osserva il cedimento del coating.

I provini con rivestimenti PEO in bagno al silicato sono i più resistenti e vengono danneggiati con carichi di 30N, carico di transizione a cui il rivestimento cede.

La più alta resistenza del rivestimento in bagno al silicato rispetto a quello in bagno al fosfato va ricercata nella maggior compattezza dell'ossido, già mostrata e discussa nei paragrafi precedenti (Fig. 6.4 e 6.6).

Profondità massima della pista d'usura (μm)			
Carico (N)	Ti-6Al-4V	PEO Fosfato	PEO Silicato
5	86.7 \pm 9.4	0	0
10	103.3 \pm 0.1	0	0
20	145.0 \pm 11.7	146.7 \pm 0.1	0
30	149.9 \pm 0.2	161.7 \pm 40	209.5 \pm 9.2

Tabella 6.7 Valori di profondità della pista d'usura su pattini con rivestimenti PEO e substrato non rivestito.

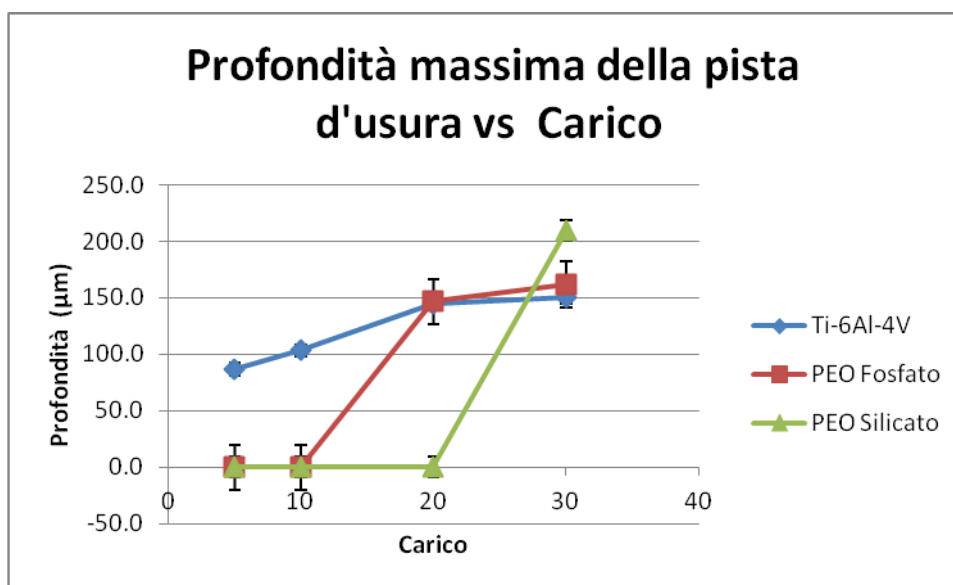


Figura 6.26 Profondità massima della pista d'usura in funzione del carico applicato per: Ti-6Al-4V non rivestito e per provini con trattamento PEO (tutte le misure sono state effettuate in regime di strisciamento a secco per 1000m)

6.6 Morfologia delle piste d'usura:

6.6.1 Osservazioni con microscopio multifocale:

Oltre alle analisi con profilometro, sono state eseguite delle osservazioni al microscopio ottico multifocale delle piste d'usura ottenute con i carichi in corrispondenza e in prossimità del cedimento.

Nelle tabelle 6.8 "a" e "b" si riportano le immagini delle piste d'usura sui pattini non rivestiti e su quelli con rivestimento PEO in bagno al fosfato e bagno al silicato, dove sono state raggiunte profondità di usura maggiori, si ha una pista di usura più larga.

Si nota come il substrato tal quale abbia subito ad ogni carico un'usura severa con grossi volumi di materiale asportato. Il provino con trattamento PEO in bagno al fosfato mostra una pista d'usura integra e poco danneggiata con un carico di 10N e viene confermato il cedimento del rivestimento a 20 N.

Per quanto riguarda il provino con trattamento PEO in bagno al silicato, questo mostra una pista d'usura integra e poco danneggiata con un carico di 20N e viene confermato il cedimento del rivestimento a 30 N.

Sia nel caso di trattamento con bagno al fosfato che nel caso di trattamento con bagno al silicato, una volta ceduto il rivestimento, i pattini subiscono usura severa con grandi volumi di materiale asportato e deformazione plastica, comportamento del tutto simile al substrato non rivestito.

Tabella 6.8 (a). Aspetto delle piste d'usura sui pattini con carichi in corrispondenza e in prossimità del cedimento osservate con microscopio multifocale a 50X di ingrandimento.

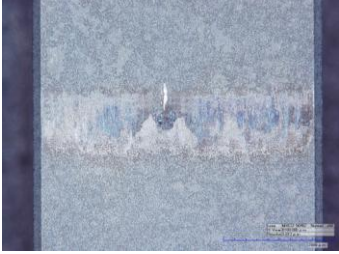


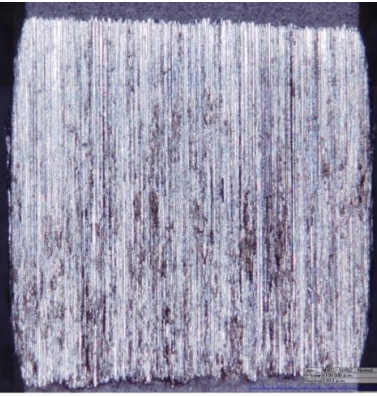
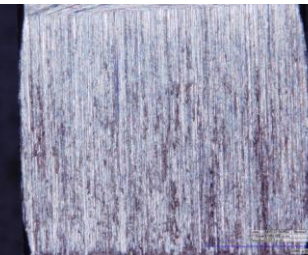

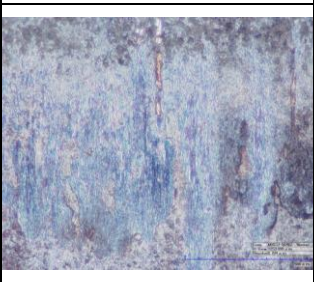
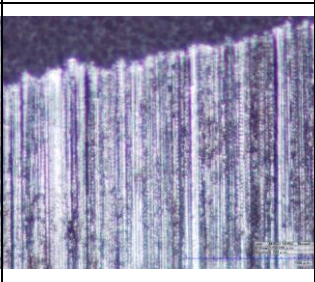
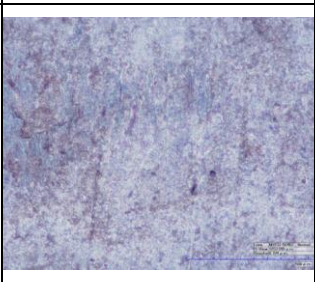
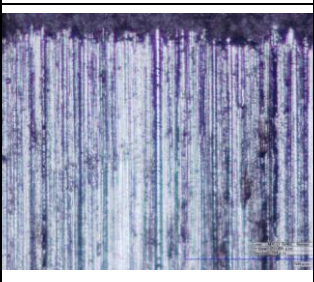
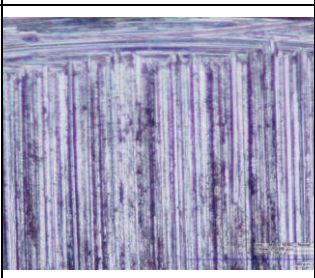
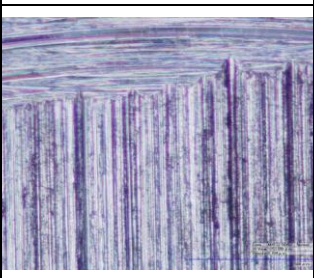
	Campione	10	20	30
Ingrandimento: 50X	PEO Silicato			
	PEO Fosfato			
	Ti-6Al-4V			

Tabella 6.8 (b). Aspetto delle piste d'usura sui pattini con carichi in corrispondenza e in prossimità del cedimento osservate con microscopio multifocale a 250X di ingrandimento.

	Campione	10	20	30
Ingrandimento: 250X	PEO Silicato			
	PEO Fosfato			
	Ti-6Al-4V			

6.6.2 Osservazioni con microscopio elettronico a scansione ed analisi SEM-EDX:

6.6.2.1 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di silicato, pista con carico di 20N senza affioramento del substrato:

L'osservazione a basso ingrandimento della zona usurata mostra, in alcune aree, la presenza di uno strato compatto di ossidi di ferro (figura 6.27 (a) e (b)) in questa zona, infatti, gli spettri EDS rilevano la mancanza degli elementi caratteristici del bagno elettrolitico (Si-P-Na) e la presenza di Fe in elevate concentrazioni ($\approx 58\%$ in peso). Studi precedenti¹⁰ hanno dimostrato che tali ossidi di ferro sono costituiti prevalentemente da ematite (Fe_2O_3), proveniente dall'antagonista (acciaio 100 Cr6) che in queste condizioni va soggetto ad usura tribossidativa.

Considerando la morfologia porosa dei rivestimenti PEO, l'ossido di ferro trasferito durante il contatto di strisciamento viene efficacemente trattenuto dalle irregolarità superficiali. Tali strati di trasferimento svolgono quindi un ruolo di protezione nei confronti del rivestimento PEO, modificando gradualmente l'accoppiamento tribologico, che passa da PEO-metallo a Fe_2O_3 -metallo.

Sul PEO usurato e non ricoperto da strati di trasferimento a base di ossidi di ferro, invece, è predominante la presenza degli elementi costituenti il substrato (Ti, Al e V) e degli elementi presenti nel bagno elettrolitico (Si, P), mentre il Fe è presente solo in tracce ($\approx 6.8\%$ in peso) derivanti da piccole quantità di detriti trasferiti dall'antagonista. In tabella 6.9 sono riportati i risultati completi delle analisi EDS.

Data la grande differenza compositiva tra il rivestimento PEO e l'antagonista, non si ha usura adesiva, che può essere più severa e dannosa.

Inoltre si nota che lo strato PEO ottenuto da bagno a base di silicati si è sempre usurato in modo graduale (*micropolishing*) e mai in modo fragile: ciò accade probabilmente perché lo strato è molto compatto, come mostrato dall'immagine SEM in sezione trasversale (Fig. 6.4).

E' possibile quindi stabilire che l'usura del rivestimento PEO è di tipo microabrasivo molto graduale, dovuta alla differenza di durezza tra l'ossido di ferro proveniente dall'antagonista (ematite = 1100 HV) e l'ossido di titanio (anatasio = 670 HV) di cui è prevalentemente costituito lo strato PEO.⁶

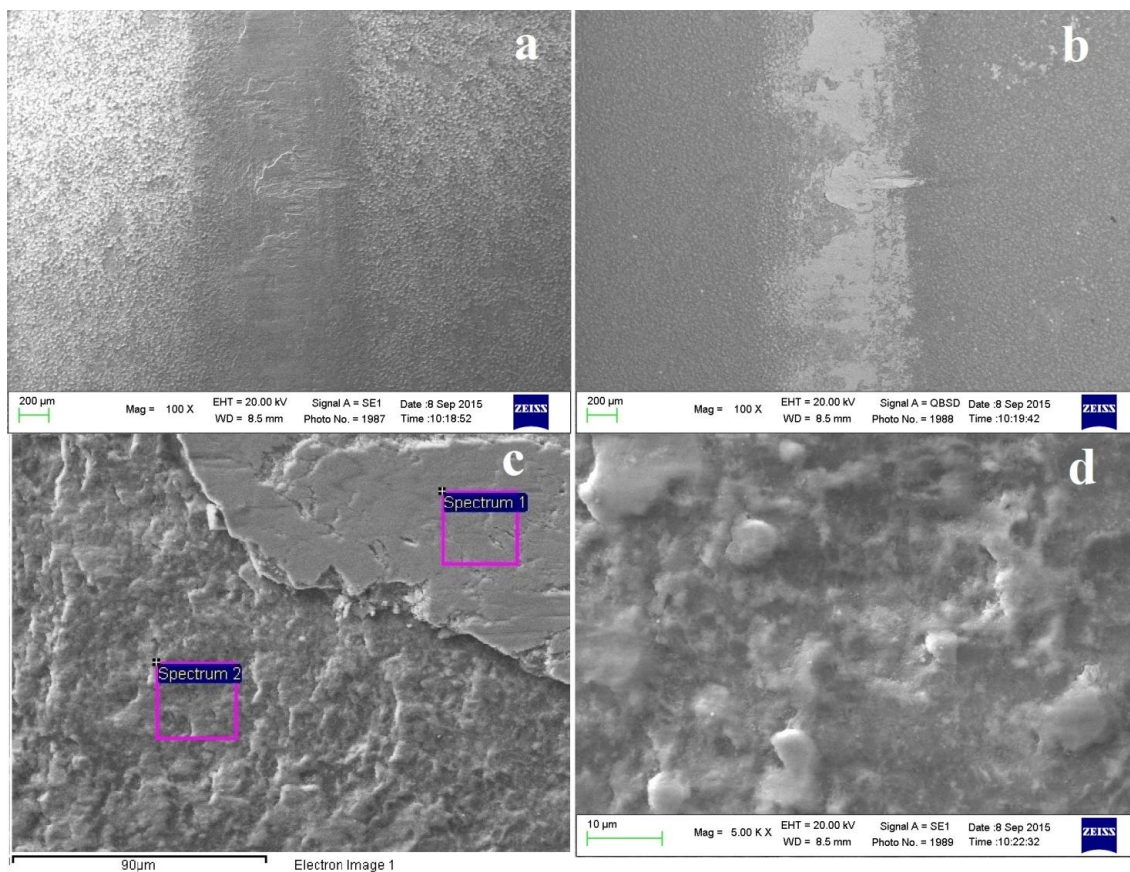


Figura 6.27 Pista a 20N (assenza di cedimento) su PEO da bagno a base silicato: vista generale in elettroni secondari (a) e retrodiffusi (b). Dettaglio a medio ingrandimento della zona di confine fra lo strato di trasferimento a base di ossido di ferro e la superficie del PEO usurato (c). Dettaglio a più alto ingrandimento (d) della zona in cui il PEO usurato non è protetto dallo strato di trasferimento.

Spectrum	Descrizione	C	O	Na	Al	Si	P	Ti		Cr	Mn	Fe
Spectrum1	Ossido di ferro compatto	2.4	36.3			0.2		1.6		0.9	0.3	58.3
Spectrum2	PEO usurato	3.3	55.8	0.2	0.9	11.3	2.3	18.3	1.0			6.8

Tabella 6.9 PEO silicato: analisi localizzata mediante microsonda EDS (% in peso) delle zone indicate in Fig. 6.27 (c).

6.6.2.2 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di silicato, pista con carico di 30N senza affioramento del substrato:

La figura 6.28 (a) riporta una visione generale a basso ingrandimento in elettroni retrodiffusi del provino sottoposto a usura; si è scelto di riportare l'immagine in elettroni retrodiffusi perché essa mette bene in risalto eventuali differenze compositive, seppure a scapito di un minor dettaglio della morfologia superficiale.

In particolare, questa immagine evidenzia la distribuzione degli ossidi di ferro (di colore grigio più chiaro) sulla superficie dello strato PEO nella zona usurata.

Anche in questo caso le analisi EDS (riportate in tabella 6.10) confermano quanto già detto per la prova con carico di 20N, per quanto riguarda gli ossidi di ferro trasferiti dall'antagonista, che vanno a formare uno strato protettivo. In questo caso sono state riportate anche le analisi di composizione del rivestimento non usurato per facilitare il confronto.

Confrontando la composizione della superficie dello strato PEO usurato con quella dello strato non usurato, si nota che le concentrazioni di Ti, Al e V crescono in corrispondenza dello strato usurato, dato che ci si avvicina al substrato (Ti-6Al-4V); P e Si invece decrescono all'aumentare dell'usura perché, come elementi provenienti dal bagno, sono in maggior concentrazione nelle zone più esterne (come confermato da precedenti mappe di concentrazione su sezione trasversale (Fig. 6.7)). Il Cr è presente solo in alcune zone del PEO usurato, dato che l'unica fonte per questo elemento è l'antagonista (acciaio 100Cr6); infatti, se ne rileva la concentrazione maggiore in corrispondenza degli strati di trasferimento a base di ossido di ferro.

Anche in questo caso l'usura è di tipo microabrasivo graduale: non si ha un cedimento fragile del coating dal momento che non si osservano cricche o danneggiamenti localizzati.

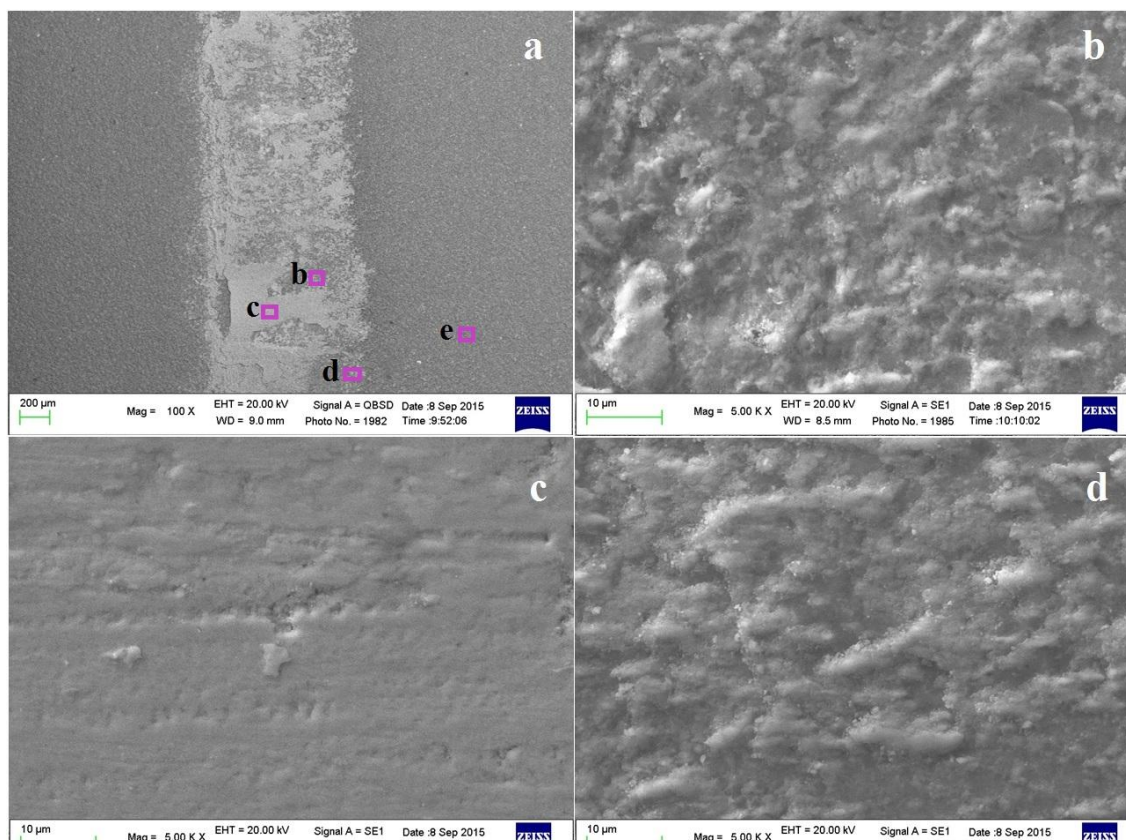


Figura 6.28 Pista a 30N (assenza di cedimento) su PEO da bagno a base silicato: vista generale in elettroni retrodiffusi (a), dettaglio ad alto ingrandimento (in elettroni secondari) di una prima zona in cui il PEO è usurato (b), dettaglio ad alto ingrandimento (in elettroni secondari) di una zona con strato di trasferimento a base di Fe_2O_3 compatto (c), dettaglio ad alto ingrandimento (in elettroni secondari) di una seconda zona in cui il PEO è usurato (d).

Spectrum	Descrizione	C	O	Na	Al	Si	P	K	Ti	V	Cr	Fe
Spectrum1	(b) PEO usurato 1	3.2	53.6		1.5	7.5	1.5	0.2	26.4	1.3		4.9
Spectrum2	(c) Ossido di ferro compatto	3.0	40.2			1.0			3.4		1.0	51.4
Spectrum3	(d) PEO usurato 2	4.4	53.6		1.1	7.2	1.6	0.2	20.8	0.9	0.3	9.8
Spectrum4	(e) PEO silicato non usurato	4.9	56.1	0.3	0.8	19.8	2.5	0.2	13.8	0.5		1.0

Tabella 6.10 PEO silicato: analisi localizzata mediante microsonda EDS (% in peso) delle zone indicate in Fig. 6.28 (a) e di una zona del rivestimento non usurata.

6.6.2.3 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di silicato, pista con carico di 30N con affioramento del substrato, confronto con il substrato non rivestito:

Nelle prove in cui il rivestimento PEO ha subito un esteso danneggiamento, si è osservato l'affioramento del substrato in corrispondenza della pista di usura. Dal confronto delle immagini a basso ingrandimento delle superfici usurate sul provino rivestito con trattamento PEO e del substrato non rivestito (rispettivamente Fig. 6.29 (a) e (c)), si evidenziano morfologie molto simili: in entrambi i casi si ha usura di tipo abrasivo, dovuta alle asperità dell'antagonista ed agli ossidi di ferro duri trasferiti durante lo strisciamento.

Lo stesso confronto esaminato ad alto ingrandimento (Fig. 6.29 (b) e (d)) evidenzia la deformazione plastica del substrato dovuta all'usura adesiva e abrasiva severa. La figura 6.29 (b) mostra il centro pista del provino rivestito, dove si notano anche alcune aree con limitati accumuli di ossidi polverulenti (non sufficienti a formare uno strato compatto e protettivo), identificati in base all'analisi EDS (tabella 6.11). Confrontando la composizione di questi ossidi (spettro 1) con quella del substrato (spettro 3), si notano percentuali di ossigeno e di ferro più elevate nella zona ricoperta di materiale polverulento, ed una presenza di titanio non trascurabile: ciò fa ipotizzare che i detriti trasferiti siano costituiti da una miscela di ossido di titanio ed ossido di ferro, dove l'ossido di ferro proviene ancora una volta dall'usura tribossidativa dell'antagonista.

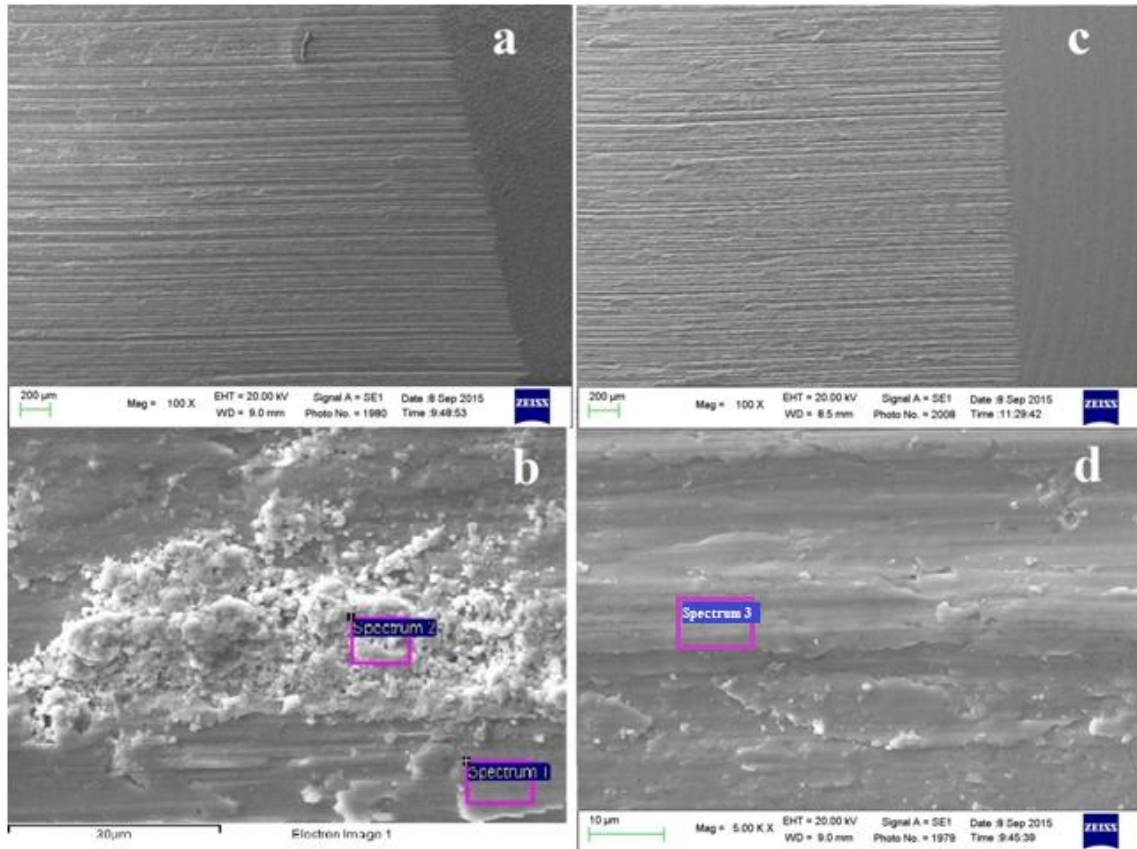


Figura 6.29 Pista a 30N (affioramento del substrato) su PEO da bagno a base silicato: vista generale in elettroni secondari (a), dettaglio ad alto ingrandimento a centro pista (b). Pista a 20N di substrato non rivestito: vista generale in elettroni secondari (c), dettaglio ad alto ingrandimento a centro pista d'usura (d).

Spectrum		C	O	Na	Al	Si	P	K	Ti	V	Cr	Fe
Spectrum1	(b) substrato affiorato a centro pista				6.1				87.7	3.5		2.7
Spectrum2	(b) Ossido di ferro polverulento	2.8	26.0		3.6				59.3	2.8		5.5
Spectrum3	(d) Substrato non rivestito				6.1				88.1	3.2		2.6

Tabella 6.11 PEO silicato: Analisi localizzata mediante microsonda EDS (% in peso) delle zone indicate in Fig. 6.29 (b) e di una zona del substrato non rivestito.

6.6.2.4 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di fosfato, pista con carico di 10N senza affioramento del substrato:

Come nel caso dei rivestimenti al silicato, si nota l'accumulo di ossido di ferro che forma uno strato protettivo (Fig. 6.30 (a), (b), (c)). Dove non si è depositato tale strato, lo strato PEO non presenta segni di cedimento fragile ed appare usurato in modo graduale ed uniforme, aspetto tipico di usura microabrasiva.

La tabella 6.12 mette a confronto gli spettri EDS del PEO usurato con quelli misurati in corrispondenza dello strato di trasferimento a base di ossidi di ferro compatti (Fig. 6.30 (c)) e con il rivestimento PEO non usurato: lo strato di trasferimento proviene dall'antagonista, come discusso in precedenza.

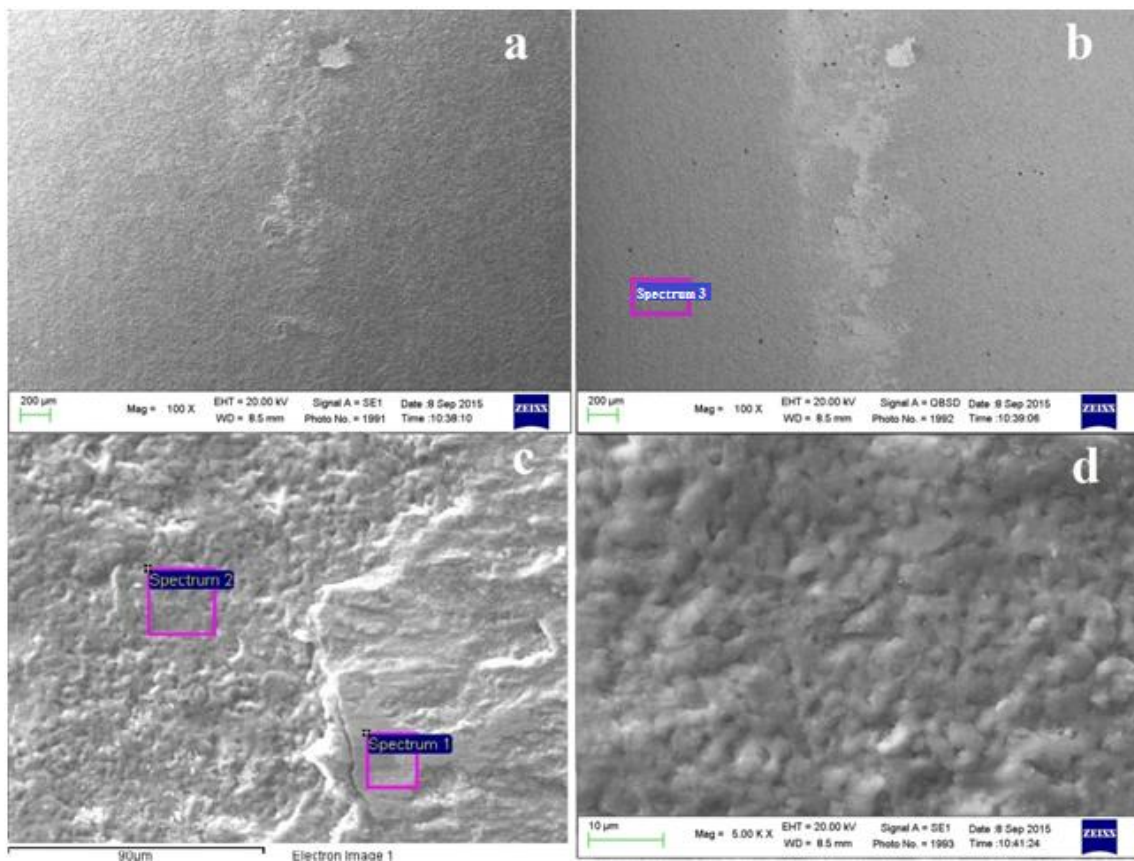


Figura 6.30 Pista a 10N (assenza di cedimento) su PEO da bagno a base fosfato: vista generale in elettroni secondari (a) e retrodiffusi (b). Dettaglio a medio ingrandimento della zona di confine fra lo strato di trasferimento a base di ossido di ferro e la superficie del PEO usurato (c). Dettaglio a più alto ingrandimento della zona in cui il PEO usurato non è protetto dallo strato di trasferimento (d).

Spectrum		C	O	Na	Al	Si	P	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Spectrum1	(c) Ossido di ferro compatto	6.4	39.2					1.8		0.8		51.6
Spectrum2	(c) PEO usurato	3.7	49.1	0.3	1.7	0.6	6.1	32.4	0.8			5.5
Spectrum3	(b) PEO fosfato non usurato	2.4	47.9	0.4	2.2	0.7	7.1		37.8	1.0		0.5

Tabella 6.12 PEO fosfato: analisi localizzata mediante microsonda EDS (% in peso) di una zona del rivestimento non usurato (Fig. 6.30 (b)) e delle zone indicate in Fig. 6.30 (c).

6.6.2.5 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di fosfato, pista con carico di 20N senza affioramento del substrato:

L'aspetto generale (Fig.6.31 (a), (b)) è simile a quello della pista ottenuta con 10N di carico, descritta e discussa nel paragrafo precedente. Lo strato di trasferimento a base di ossidi di ferro è più discontinuo rispetto a come si presentava nel caso del PEO al silicato. Ciò può essere dovuto al fatto che lo strato PEO depositato con bagno al fosfato è meno compatto di quello con bagno al silicato. Questo dato è confermato dal maggior grado di vuoti inglobati visibile dal confronto tra le sezioni trasversali in Fig. 6.4 e Fig.6.6, pertanto il rivestimento realizzato con bagno al fosfato si usura più facilmente ed inoltre è più difficile stabilizzare uno strato di trasferimento su una superficie in continuo mutamento per via dell'usura.

Anche in questo caso i dati EDS raccolti in tabella 6.13 confermano che lo strato di trasferimento proviene dall'antagonista, come discusso in precedenza.

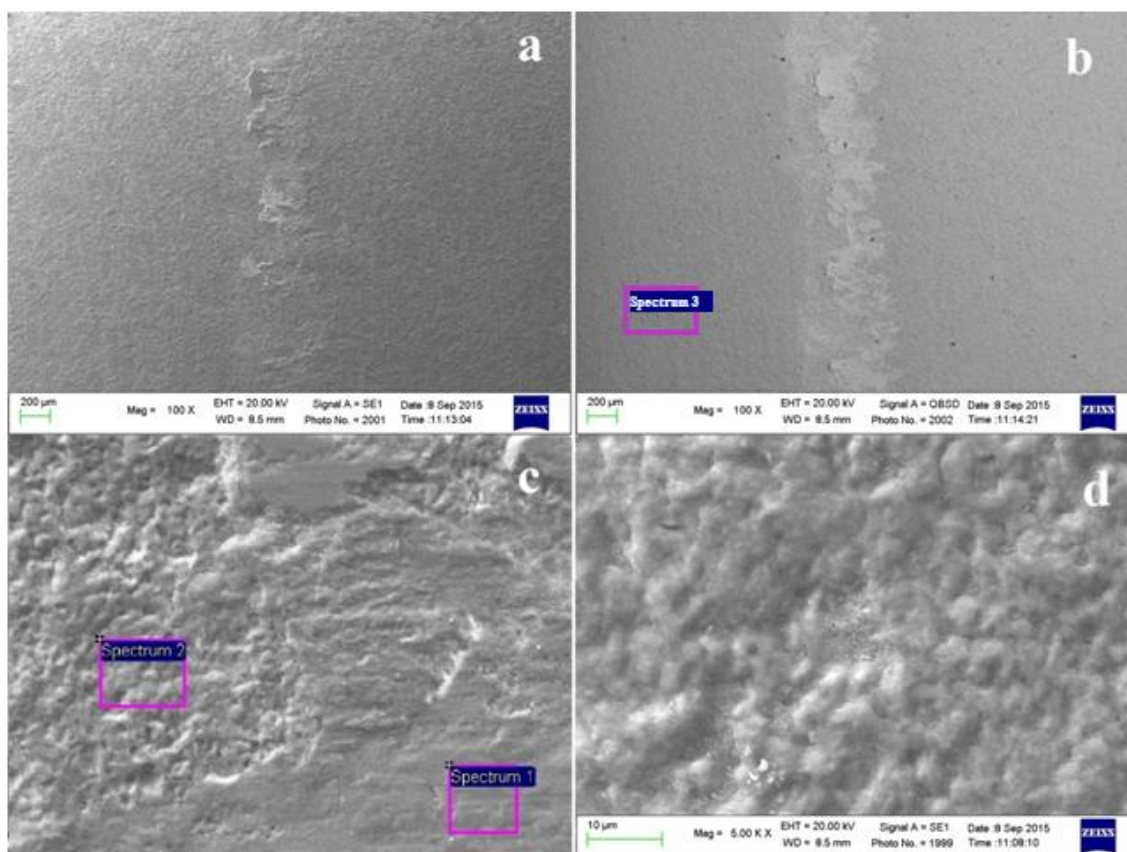


Figura 5.31 Pista a 20N (assenza di cedimento) su PEO da bagno a base fosfato: vista generale in elettroni secondari (a) e retrodiffusi (b). Dettaglio a medio ingrandimento (c) della zona di confine fra lo strato di trasferimento a base di ossido di ferro e la superficie del PEO usurato. Dettaglio a più alto ingrandimento (d) della zona in cui il PEO usurato non è protetto dallo strato di trasferimento.

Spectrum		C	O	Na	Al	Si	P	K	Ti	V	Cr	Fe
Spectrum1	(c) Ossido di ferro compatto	9.9	42.2		0.3	0.2	1.1	0.2	7.6		0.7	37.9
Spectrum2	(c) PEO usurato	3.1	51.1	0.2	1.7	0.4	5.3		29.8	0.7		7.7
Spectrum3	PEO fosfato non usurato	2.4	47.9	0.4	2.2	0.7	7.1		37.8	1.0		0.5

Tabella 6.13 PEO fosfato: Analisi localizzata mediante microsonda EDS (% in peso) di una zona del rivestimento non usurato (Fig. 6.31 (b)) e delle zone indicate in Fig. 6.31 (c).

6.6.2.6 Pattino sottoposto a trattamento PEO da bagno a base di fosfato, pista con carico di 20N con affioramento del substrato, confronto con il substrato non rivestito:

Nelle prove in cui il rivestimento PEO ha subito un esteso danneggiamento si è osservato l'affioramento del substrato in corrispondenza della pista di usura. Dal confronto delle immagini a basso ingrandimento delle superfici usurate sul provino rivestito con trattamento PEO e del substrato non rivestito (rispettivamente Fig. 6.32 (a) e (c)), si evidenziano morfologie molto simili: in entrambi i casi usura di tipo abrasivo, dovuta alle asperità dell'antagonista ed agli ossidi di ferro duri trasferiti durante lo strisciamento.

Lo stesso confronto esaminato ad alto ingrandimento (Fig. 6.32 (b) e (d)) evidenzia la deformazione plastica del substrato dovuta all'usura adesiva e abrasiva severa. La figura 6.32 (b) mostra il centro pista del provino rivestito, dove si notano anche alcune aree con limitati accumuli di ossidi polverulenti (non sufficienti a formare uno strato compatto e protettivo), identificati in base all'analisi EDS (tabella 6.14). Confrontando la composizione di questi ossidi (spettro 1) con quella del substrato non rivestito (spettro 2), si notano percentuali di ossigeno e di ferro più elevate nella zona ricoperta di materiale polverulento, ed una presenza di titanio non trascurabile: ciò fa ipotizzare che i detriti trasferiti siano costituiti da una miscela di ossido di titanio ed ossido di ferro, dove l'ossido di ferro proviene ancora una volta dall'usura tribossidativa dell'antagonista.

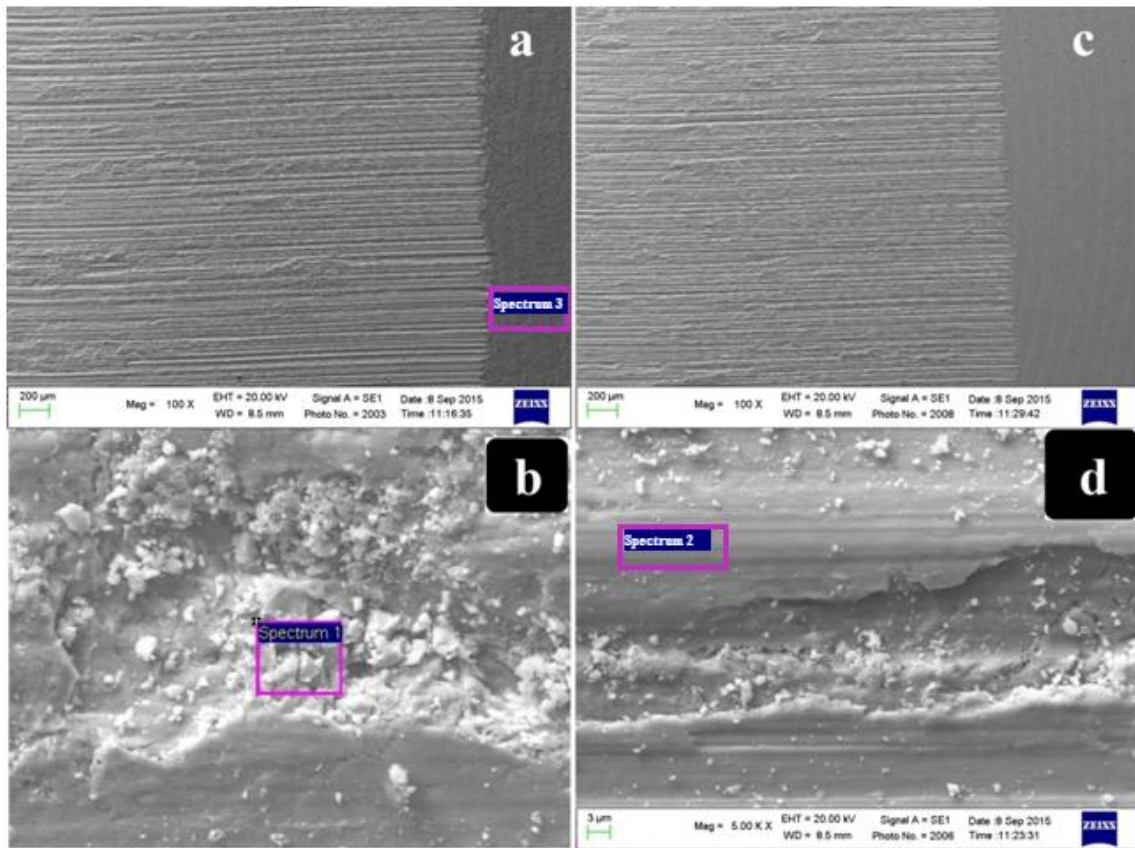


Figura 6.32 Pista a 20N (affioramento del substrato) su PEO da bagno a base fosfato: vista generale in elettroni secondari (a), dettaglio ad alto ingrandimento a centro pista (b). Pista a 20N di substrato non rivestito: vista generale in elettroni secondari (c), dettaglio ad alto ingrandimento a centro pista d'usura (d).

Spectrum		C	O	Na	Al	Si	P	K	Ti	V	Cr	Fe
Spectrum1	(d) Detriti polverulenti	1.0	27.0		3.5				60.1	2.8		5.6
Spectrum2	(d) Substrato non rivestito				6.1				88.1	3.2		2.6
Spectrum3	(a) PEO fosfato non usurato	2.4	47.9	0.4	2.2	0.7	7.1		37.8	1.0		0.5

Tabella 4.14 PEO fosfato: analisi localizzata mediante microsonda EDS (% in peso) delle zone indicate in Fig. 8 (b), di una zona del rivestimento non usurato e del substrato non rivestito.

Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è stato sviluppare e caratterizzare un rivestimento PEO su lega Ti-6Al-4V che ne migliorasse le caratteristiche di resistenza all'usura, così da poter proporre in futuro un materiale alternativo per la realizzazione di protesi articolari.

Sono stati studiati bagni elettrolitici con diverse composizioni, molti di questi si sono rivelati inadeguati alla realizzazione di rivestimenti di buona qualità, ma è stato possibile individuare alcuni bagni che permettevano lo svilupparsi di un regime di scarica uniforme e moderato. Di questi ultimi è stata ottimizzata la formulazione ed il ciclo elettrico, così da ottenere un processo di rivestimento affidabile e ripetibile.

Le soluzioni al fosfato e al silicato (rispettivamente soluzioni 3 e 10 della tabella 5.3) sono state quelle che hanno dato i rivestimenti visivamente più omogenei, e che hanno resistito bene all'azione esfoliante della sabbatura.

Questi sono stati successivamente sottoposti ad analisi metallografica tramite l'osservazione in sezione trasversale prima al microscopio ottico e poi al SEM.

Le analisi hanno mostrato che il bagno elettrolitico al fosfato dà rivestimenti più poroso rispetto al bagno al silicato, ma ugualmente compatto e con spessore uniforme su tutta la superficie del provino. Inoltre, diversamente da quanto trovato spesso in letteratura, nel coating non si evidenziano fratture trasversali, questo è sintomatico un regime di scarica moderato (microarco) che si mantiene durante tutto il processo, favorendo la produzione di un rivestimento molto coeso.

Lavorando in corrente continua il trattamento effettuato in bagno al fosfato produce rivestimenti con uno spessore di circa 13 μm , mentre il bagno al silicato dà spessori di circa 15 μm .

I provini ottenuti con questi due bagni sono stati quindi sottoposti a prove di usura con tribometro in configurazione pattino su cilindro, e i dati sono stati confrontati con quelli del substrato non rivestito.

Risulta che entrambi i rivestimenti conferiscono un sostanziale incremento della resistenza ad usura rispetto alla lega non rivestita, questa infatti mostra un danneggiamento consistente già con carichi minimi (5N). Il rivestimento ottenuto con bagno al fosfato non mostra evidenti segni di usura fino ad un carico applicato di 20N, carico in corrispondenza del quale si ha il cedimento del rivestimento, mentre quello ottenuto con bagno al silicato cede per carichi di 30N.

La miglior resistenza del coating realizzato con bagno al silicato è probabilmente da attribuire alla sua microstruttura più compatta che distribuendo il carico omogeneamente riesce a resistere meglio.

In futuro si prevede di effettuare le prove d'usura su provini in lega CrCoMo rivestiti al TiN, così da poter confrontare la resistenza dei rivestimenti da noi prodotti con il materiale attualmente utilizzato per la realizzazione delle parti in strisciamento delle protesi articolari.

Bisognerà sottoporre a caratterizzazione tribologica anche il rivestimento multilayer ottenuto depositando uno strato di PEO da bagno al fosfato su un primo strato di PEO al silicato.

Questo, infatti, secondo quanto trovato in letteratura, potrebbe offrire una maggiore resistenza all'usura grazie ad una distribuzione del carico su una porzione di substrato più ampia.

Si prevede inoltre di effettuare dei test per realizzare dei rivestimenti PEO in bagni elettrolitici contenenti allumina e titana nanoparticellari sospese in emulsione, queste grazie alla loro elevata durezza potrebbero creare uno strato con elevata proprietà meccaniche.

Bibliografia capitolo 6:

1. H.Dong (Ed.) (2010), *Surface engineering of light alloys: Aluminium, magnesium and titanium alloys*, Woodhead
2. A.L.Yerokhin. *Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy*. *Surface and Coatings Technology* 130_2000.195.206.
3. M.V. Diamanti: *Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances* (*Surface & Coatings Technology* 227 (2013) 19–27).
4. L. Ceschini et al. *Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating*. *Wear* 264 (2008) 86–95
5. L.K. Mirelman. *The production of anatase-rich photoactive coatings by plasma electrolytic oxidation*. *Surface & Coatings Technology* 207 (2012) 66–71
6. G.W. Stachowiak, A. W. Batchelor, *Engineering Tribology* (Third Edition), Elsevier (2006)
7. J.A. Curran. *Porosity in plasma electrolytic oxide coatings*. *Acta Materialia* 54 (2006) 1985–1993
8. C.Martini. *PEO layers obtained from mixed aluminate–phosphate baths on Ti–6Al–4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat*. *Wear* 269 (2010) 747–756
9. V. Sáenz de Viteri. *Tribocorrosion and antibacterial behaviour of TiO₂ coatings obtained by PEO technique*.
10. A.Marconi, *Comportamento tribologico di materiali per componenti di interesse industriale: failure analysis e prove tribologiche in laboratorio*, Dottorato di ricerca in meccanica e scienze avanzate dell'ingegneria, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Ciclo XXVI, (2014).

Appendice 1

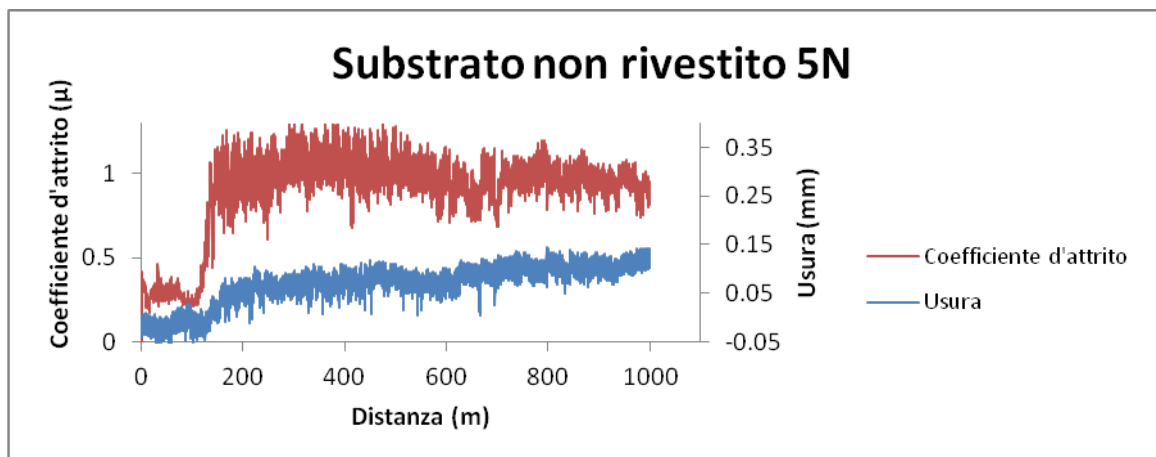
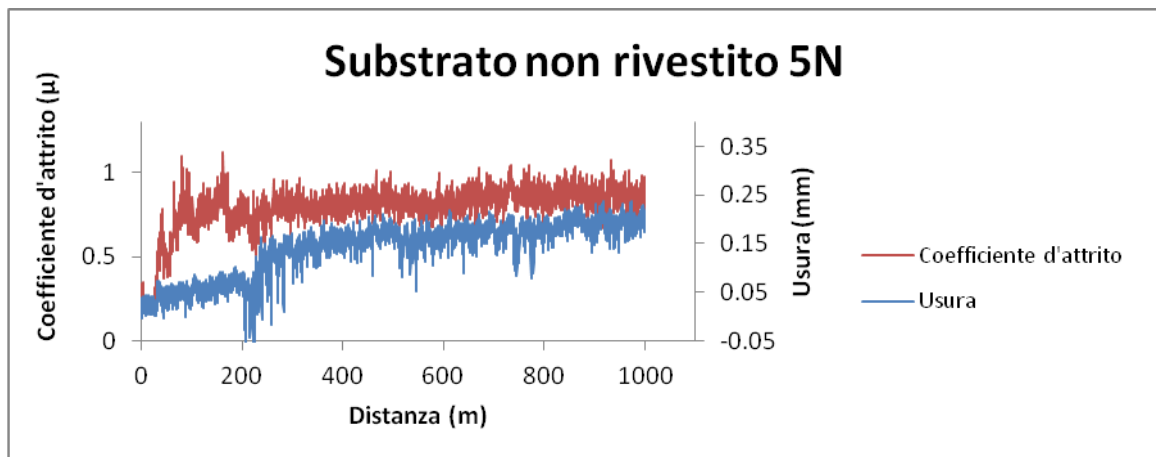
Documentazione integrale delle prove tribologiche

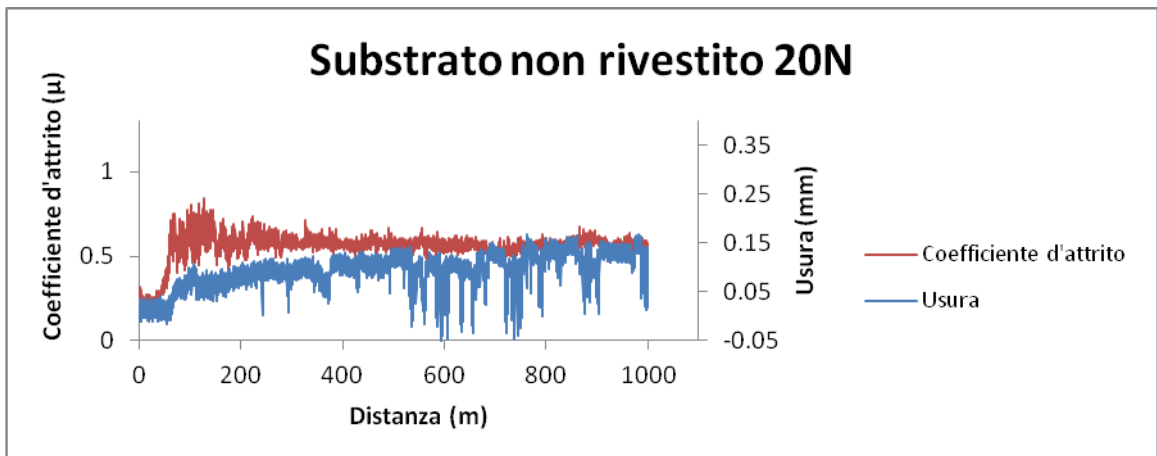
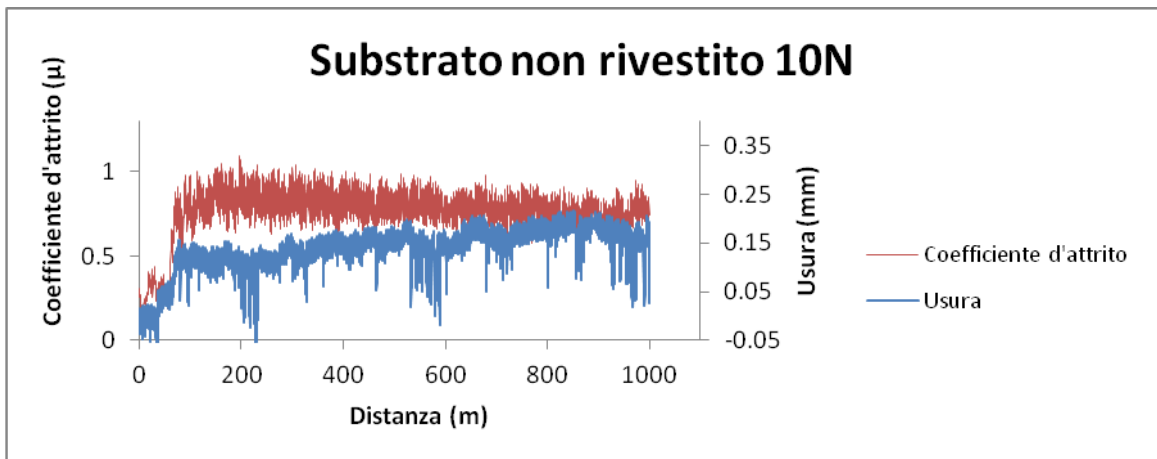
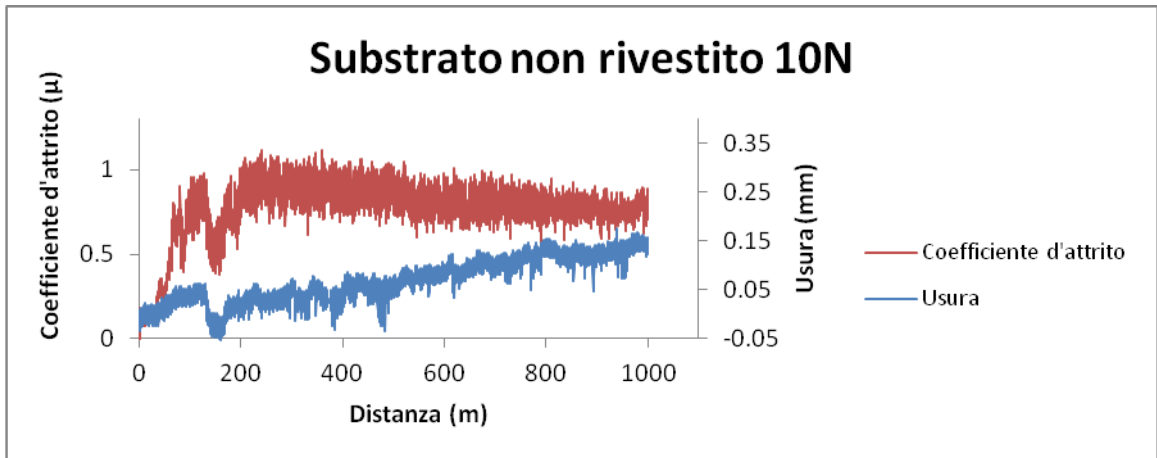
Vengono riportati di seguito i grafici che descrivono l'andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema in tutte le prove tribologiche effettuate.

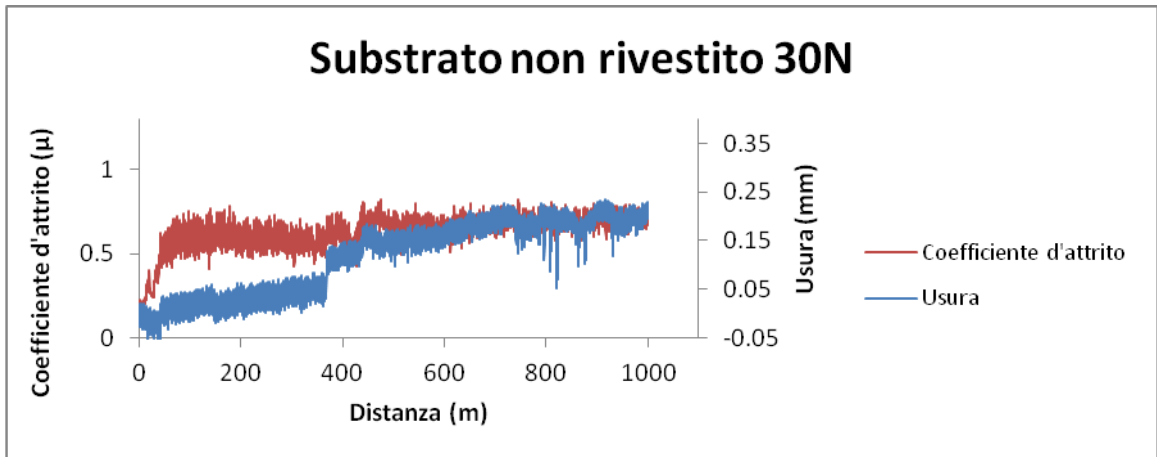
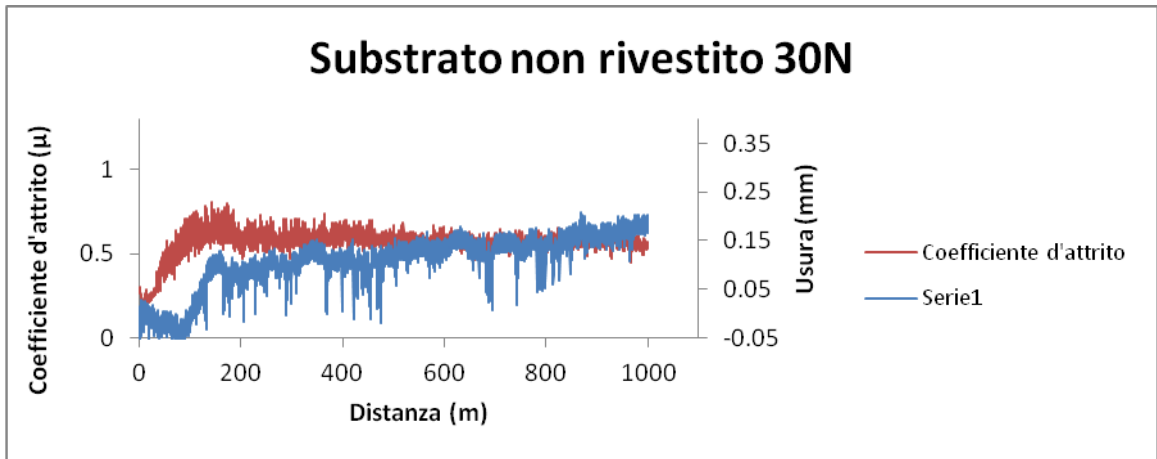
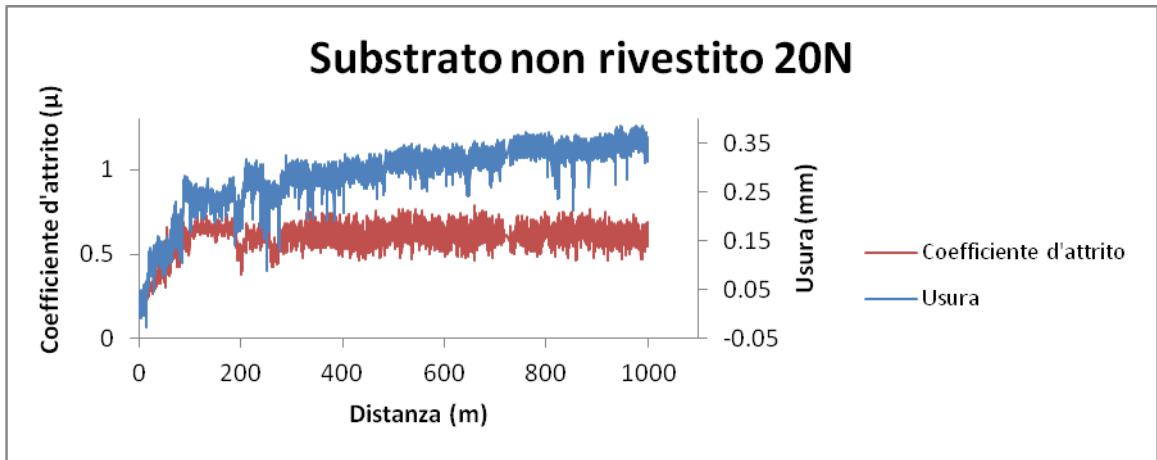
I grafici riportano l'andamento del coefficiente d'attrito e dell'usura di sistema in funzione della distanza di strisciamento.

Ogni paragrafo è relativo ad un materiale, rispettivamente saranno: substrato non rivestito, rivestimento PEO da bagno al fosfato, rivestimento PEO da bagno al silicato, per ogni materiale i grafici sono ordinati in base all'ordine crescente del carico applicato. Le prove sono state tutte realizzate in assenza di lubrificazione, con velocità di strisciamento di 0.3 m/s, su una distanza di 1000 metri, applicando in successione carichi da 5 N, 10 N, 20 N e 30N

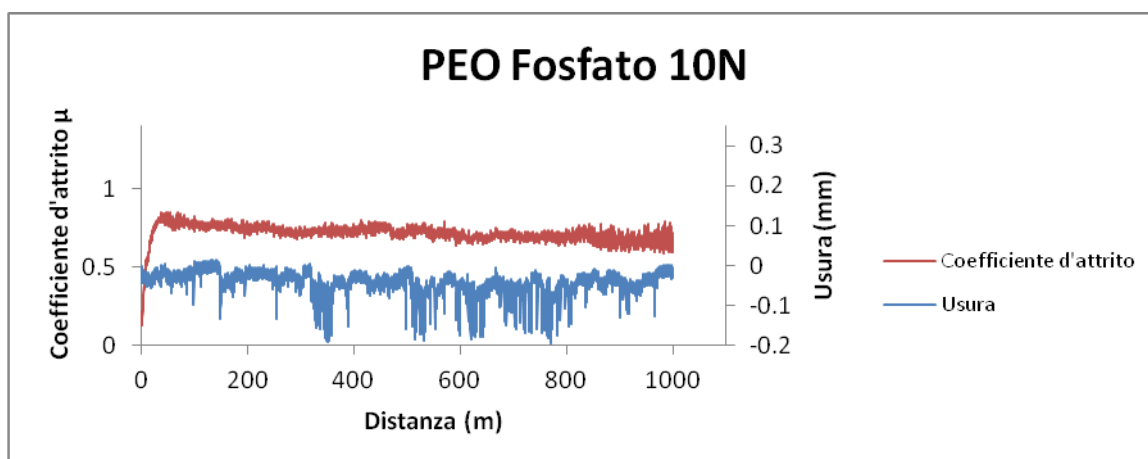
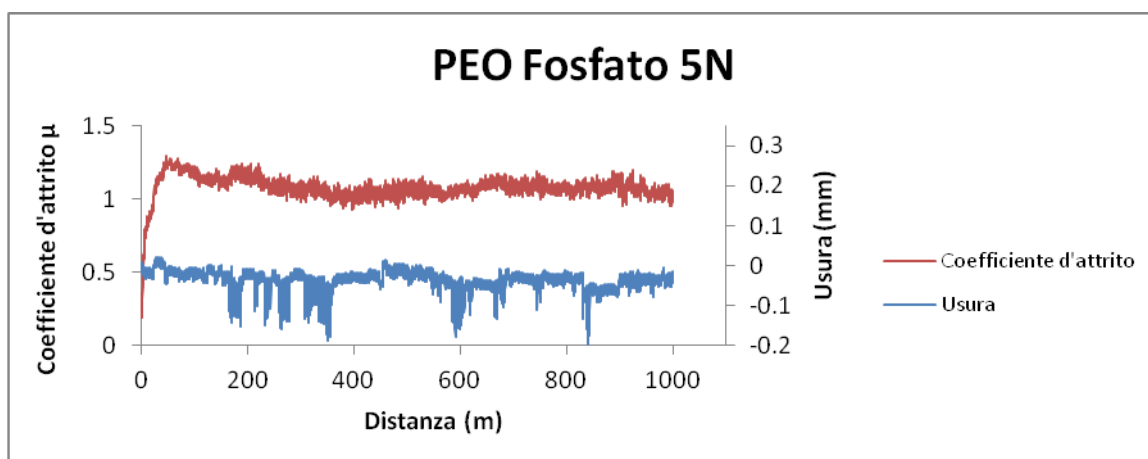
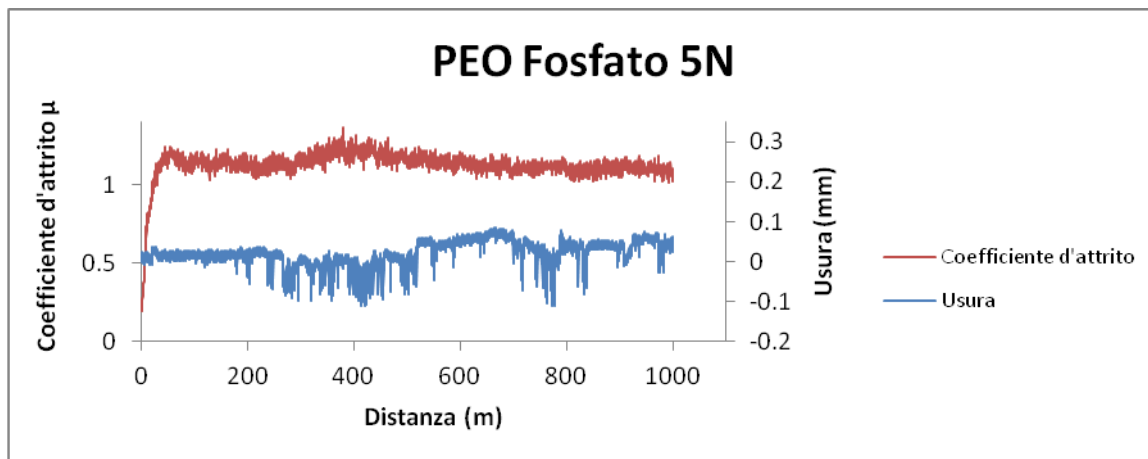
A1.1 Substrato non rivestito

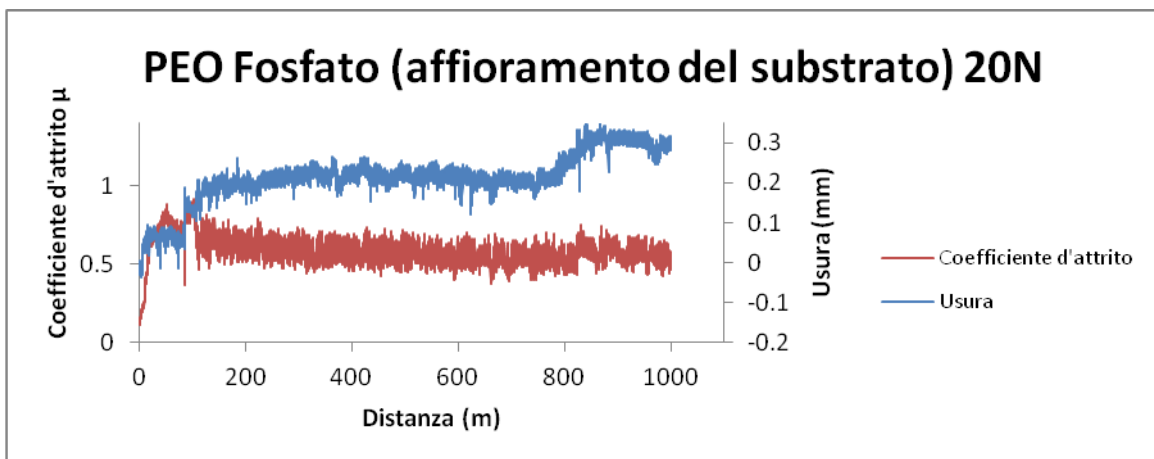
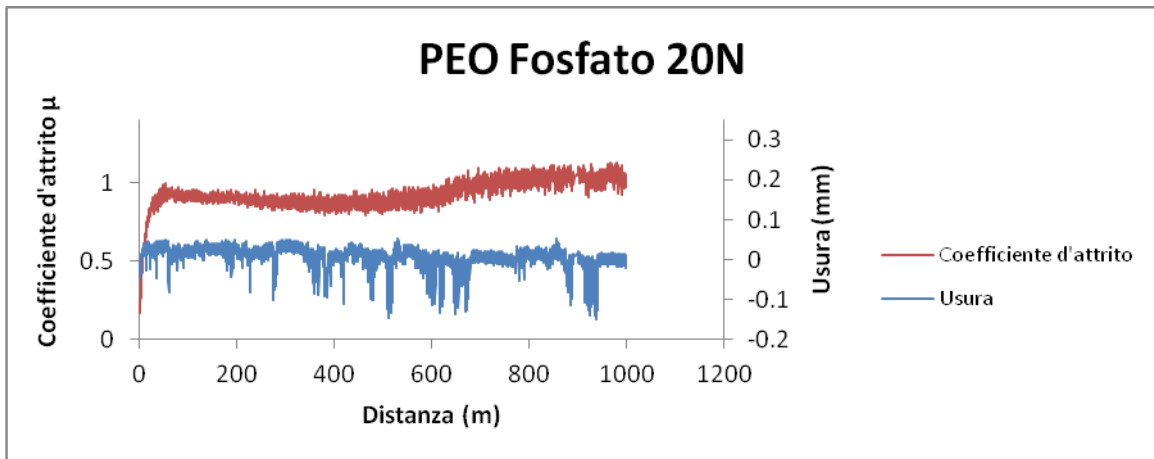
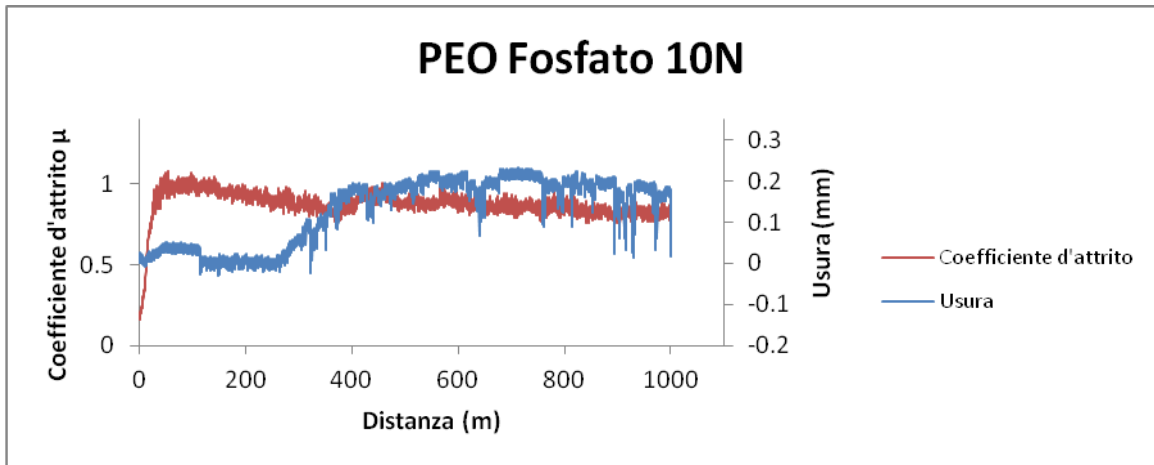


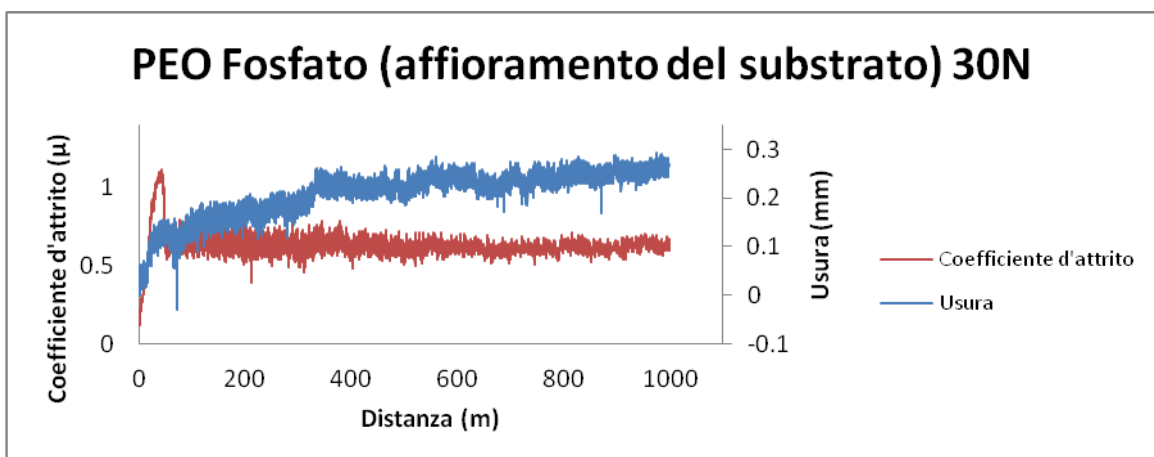
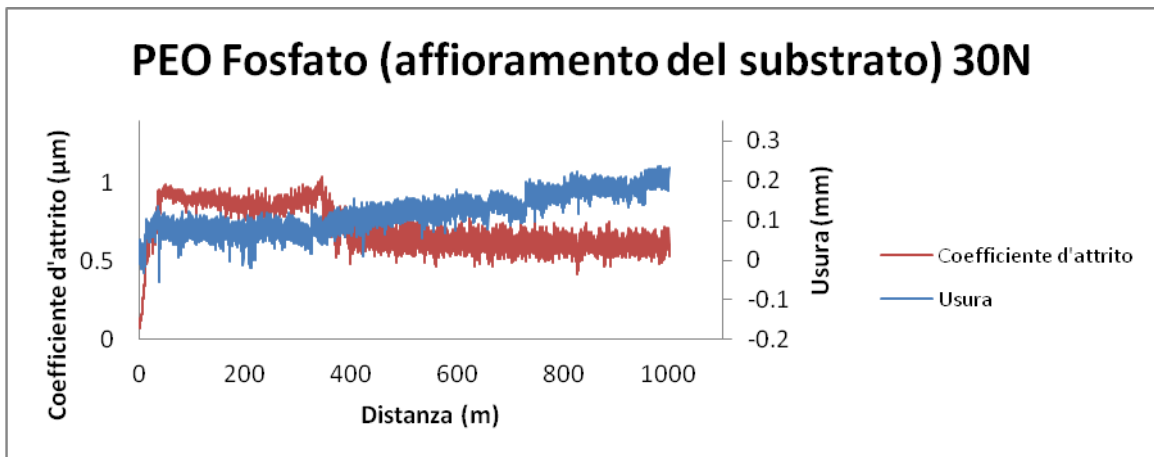
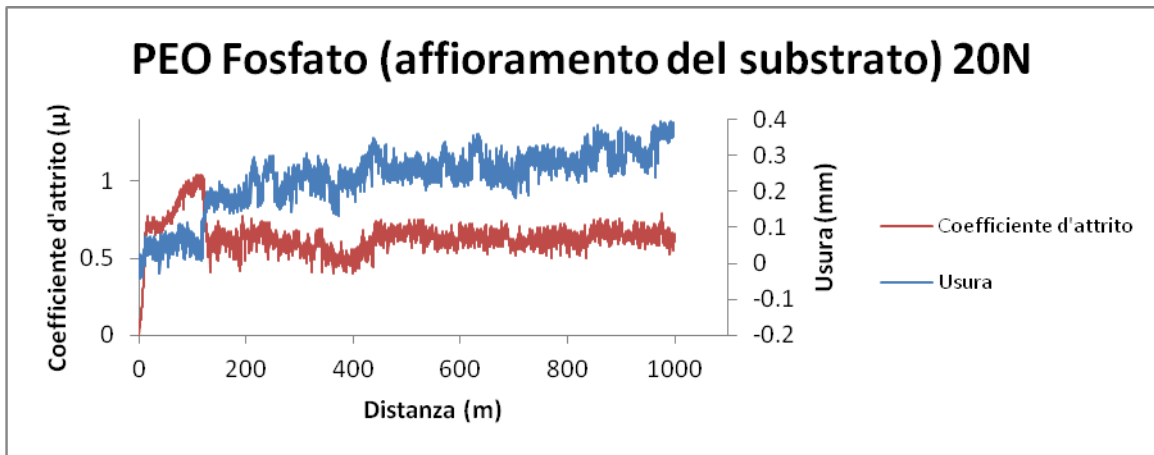




A1.2 Rivestimento PEO da bagno al fosfato







A1.3 Rivestimento PEO da bagno al silicato

