



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Meccanica ed Innovazione Gestionale (D.I.M.E.G.)

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA
IN INGEGNERIA INDUSTRIALE
INDIRIZZO INGEGNERIA METALLURGICA

— XXI CICLO —

Esperienze industriali nella produzione di rivestimenti thermal spray e nella produzione di forgiati in acciaio di grandi dimensioni

Direttore della Scuola : Ch.mo Prof. Paolo Bariani

Coordinatore d'Indirizzo : Ch.mo Prof. Emilio Ramous

Supervisore : Ch.mo Prof. Emilio Ramous

Dottorando: Omar Toso

Anno Accademico 2009/2010

Sommario

La presente tesi di dottorato raccoglie alcune esperienze svolte in ambito industriale. I settori di riferimento sono due: i rivestimenti depositati mediante tecnologia thermal spray e la fucinatura di particolari in acciaio. Le attività relative ai rivestimenti termospruzzati sono state svolte presso l'azienda Corbellini S.p.A. di Gorizia tra il 2006 al 2007, mentre le attività relative alla fucinatura in stampo aperto sono state svolte presso l'azienda Forges S.p.A. di Cividale del Friuli dal 2007 al 2009.

Nell'ambito delle attività relative ai rivestimenti thermal spray sono presentate due esperienze svolte con due distinte tecnologie. Nella prima, oggetto di tesi di laurea in Ingegneria Meccanica presso l'Università di Udine seguita dallo scrivente in qualità di correlatore sono stati sperimentati dei rivestimenti compositi ceramico polimerici depositati mediante tecnologia APS.

Nella seconda esperienza si riporta una analisi comparativa di rivestimenti depositati mediante tecnologia HVOF. I campioni sono stati tratti da particolari eserciti o da provini e sono stati caratterizzati mediante microscopia ottica ed elettronica.

Nell'ambito delle attività relative alla fucinatura in stampo aperto sono riportate due esperienze che prendono in considerazione distinti aspetti della pratica industriale. Nella prima esperienza si è effettuata una analisi comparativa di due processi per la produzione dei medesimi particolari in acciaio da costruzione ad uso nell'industria meccanica eseguendo una caratterizzazione mediante test meccanici ed analisi microstrutturale.

Nella seconda esperienza si riporta un caso di analisi e definizione del trattamento termico su un particolare di grossa taglia soggetto a significativa segregazione chimica. Anche in questo caso è stata eseguita al termine del processo una caratterizzazione meccanica e microstrutturale del materiale.

Abstract

This PhD thesis collects some experiences taking place within industry. The fields of reference are thermal spray technology and open die forging technology. Activities on thermally sprayed coatings were carried out at Corbellini S.p.A. Gorizia from 2006 to 2007, while activities related to open die forging were carried out at Forges S.p.A. of Cividale del Friuli from 2007 to 2009.

As part of activities related to thermal spray coatings are presented two experiments conducted with two technologies. In the first, a subject of a thesis degree in Mechanical Engineering from the University of Udine, composite coating ceramic-polymer deposited by APS have been tested.

In the second experiment is reported a comparative analysis of coatings deposited by HVOF technology. Samples were taken from some different particulars and were characterized by optical microscopy and SEM.

As part of activities in open die forging are given two experiences that take into account different aspects of industrial practice. In the first experiment a comparative analysis of two different processes for the production of the same particular to use in the mechanical industry was performed. The process was characterized by means of mechanical tests and microstructural analysis.

In the second experience, a case of analysis and definition of heat treatment of large size particular with pronounced chemical segregation was reported. Even in this case the process was characterized by means of mechanical tests and microstructural analysis.

Indice

I	Attività di ricerca correlate ai rivestimenti Thermal Spray	1
1	Studio di un rivestimento composito ceramico-polimero	3
1.1	Premessa	3
1.2	I rivestimenti plasma spray	3
1.2.1	Caratteristiche dei rivestimenti	3
1.2.2	Proprietà dei rivestimenti	5
1.2.2.1	Porosità	5
1.2.2.2	Adesione e tensioni interne	7
1.2.2.3	Formazione di ossidi	9
1.2.3	Classificazione delle tecniche di deposizione	9
1.3	I rivestimenti in $Al_2O_3 - TiO_2$	11
1.3.1	Rivestimenti a base di ossidi ceramici	11
1.3.1.1	Rivestimenti a base allumina	12
1.3.2	I rivestimenti in Allumina Titania	13
1.3.2.1	Le polveri	14
1.3.2.2	Proprietà di resistenza all'usura e corrosione	15
1.3.3	I rivestimenti compositi	17
1.3.3.1	La polvere polimerica	17
1.3.3.2	Proprietà del PFA	18
1.3.3.3	Proprietà dei rivestimenti compositi $Al_2O_3TiO_2 + PFA$	18
1.4	Usura e corrosione dei rivestimenti plasma spray	19
1.4.1	Natura e problematiche dei fenomeni di usura e corrosione	19
1.4.2	Rivestimenti anticorrosione ottenuti tramite tecnica thermal spray	19
1.4.3	Cenni sull'usura dei materiali	22
1.4.3.1	Meccanica del contatto	24

1.4.3.2	Parametri termodinamici dell'attrito	26
1.4.3.3	Attrito in accoppiamento tra ceramici	26
1.5	Procedure sperimentali	27
1.5.1	I materiali	27
1.5.2	Le polveri di partenza	27
1.5.3	Parametri di deposizione	28
1.5.4	Caratterizzazione microstrutturale	30
1.5.5	Misure elettrochimiche	31
1.6	Risultati e conclusioni	33
1.7	Bibliografia	46
2	Valutazione comparativa di rivestimenti in WC-Co-Cr	49
2.1	Introduzione	49
2.2	Metodica	49
2.3	Campioni esaminati	49
2.3.1	Analisi campione A	50
2.3.2	Analisi campione B	54
2.3.3	Analisi del campione C	58
2.3.4	Analisi campione D	61
2.3.5	Analisi campione E	64
2.4	Analisi comparativa	67
2.4.1	Valutazioni sulla composizione chimica dei rivestimenti	67
2.4.2	Valutazioni sulle inclusioni presenti	68
2.4.3	Valutazioni sull'aspetto morfologico dei rivestimenti	69
2.5	Conclusioni	70
2.6	Bibliografia	70
II	Attività di ricerca correlate a metodiche di produzione mediante deformazione a caldo e relativi trattamenti termici	71
3	Analisi comparativa di processi per la produzione di particolari in acciaio da costruzione ad uso nell'industria meccanica, valutazione microstrutturale e considerazioni di carattere produttivo	73
3.1	Introduzione	73
3.2	Confronto tra due metodiche per la produzione di un fucinato ossitagliato e prelavorato	74

3.3	L'acciaio TStE355, composizione chimica e caratteristiche meccaniche	75
3.4	Fucinatura, ossitaglio e trattamento termico di bonifica: analisi di processo	76
3.4.1	Fucinatura	76
3.4.2	Ossitaglio	77
3.4.3	Trattamento termico di bonifica	77
3.5	Caratterizzazione meccanica e metallografica di un fucinato ottenuto attraverso il ciclo alternativo studiato	78
3.6	Considerazioni conclusive	87
3.7	Bibliografia	87
4	Analisi e definizione di ciclo termico su particolare fucinato	89
4.1	Introduzione	89
4.2	L'acciaio 42CrMo4, composizione chimica e caratteristiche meccaniche	89
4.3	Analisi metallurgica e tecnologica di processo	90
4.3.1	La materia prima utilizzata e la fucinatura	90
4.3.2	Controlli spettroscopici ed evidenziazione di uno stato segregativo accentuato	90
4.3.3	Definizione del ciclo di trattamento termico	97
4.3.4	Trattamento termico di bonifica	98
4.4	Caratterizzazione meccanica e metallografica del fucinato	98
4.5	Considerazioni conclusive	100
4.6	Bibliografia	100

Elenco delle figure

1.1	Schematizzazione del processo APS	4
1.2	Schema delle diverse forme di porosità che caratterizzano i rivestimenti thermal spray	6
1.3	Legami di natura fisica	7
1.4	Tensioni residue introdotte dalla contrazione delle particelle	8
1.5	Tensioni residue superiori alla resistenza all'interfaccia: distacco del rivestimento	8
1.6	Diagramma schematico delle differenti tecnologie thermal spray	10
1.7	Schemi dei processi Flame spray	11
1.8	Schema del processo Super D-Gun	11
1.9	Variazione della resistenza con l'aumento di titania	12
1.10	Variazione della durezza con l'aumento di titania	13
1.11	Sezioni di rivestimenti plasma spray: (a) Al ₂ O ₃ -13 wt.% TiO ₂ , (b) Al ₂ O ₃ -40 wt.% TiO ₂ and (c) Al ₂ O ₃ -50 wt.% TiO ₂	13
1.12	Atomizzazione in acqua (a) o in aria (b)	14
1.13	Polveri prodotte per atomizzazione in acqua (a) e in aria (b)	14
1.14	Polveri prodotte per fusione e macinazione (a) e cladding (b)	15
1.15	Teoria del potenziale misto: velocità di corrosione in presenza di difetti, per un substrato anodico rispetto al deposito	20
1.16	Effetto del rapporto tra area catodica e anodica	20
1.17	Schema semplificato delle principali tipologie di porosità	21
1.18	Andamento del potenziale di corrosione in funzione della porosità, per un deposito di natura catodica rispetto al substrato	21
1.19	Effetto dello spessore sulla porosità (a) e sulla corrente anodica (b): all'aumentare dello spessore diminuisce il livello di porosità aperta e cala di conseguenza il valore della corrente	22
2.1	Immagini da microscopia ottica campione A	50

ELENCO DELLE FIGURE

2.2	Immagini da microscopia elettronica campione A	51
2.3	Microanalisi chimiche campione A	52
2.4	Microanalisi puntuali su inclusioni campione A: area analizzata	53
2.5	Immagini da microscopia ottica campione B	54
2.6	Micrografie al microscopio SEM, campione B	55
2.7	Micrografie SEM con campo di analisi per la composizione chimica	56
2.8	Analisi puntuale di inclusione nel campione B	57
2.9	Immagini da microscopia ottica del campione C	58
2.10	Immagini da microscopia elettronica campione C	58
2.11	Microanalisi chimiche generali campione C	59
2.12	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione C	60
2.13	Immagini da microscopia ottica campione D	61
2.14	Immagini da microscopia elettronica campione D	61
2.15	Microanalisi chimiche generali campione D	62
2.16	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione D	63
2.17	Immagini da microscopia ottica campione E	64
2.18	Immagini da microscopia elettronica campione E	65
2.19	Microanalisi chimiche generali campione E	65
2.20	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione E	66
3.1	Immagini di casse per turbocompressore	74
3.2	Schema del trattamento termico di bonifica	77
3.3	Disegno schematico del fucinato con i particolari da ossitagliare e le posizioni dei talloni di prova	78
3.4	la sezione esaminata, al centro i provini preparati per l'osservazione metallografica	79
3.5	la sezione esaminata con le prove di durezza	80
3.6	Profilo di durezza sulla sezione esaminata	81
3.7	struttura campione 1	81
3.8	struttura campione 1	82
3.9	struttura campione 2	82
3.10	struttura campione 2	82
3.11	struttura campione 3	83
3.12	struttura campione 3	83
3.13	struttura campione 4	83
3.14	struttura campione 4	84

3.15	struttura campione 5	84
3.16	struttura campione 5	84
3.17	struttura campione 6	85
3.18	struttura campione 6	85
3.19	struttura campione 7 lato interno	85
3.20	struttura campione 7 lato interno	86
3.21	struttura campione 7 in prossimità della zona ossitagliata a destra	86
3.22	struttura campione 7 in prossimità della zona ossitagliata a destra	86
4.1	Disegno del fucinato sgrossato	89
4.2	l'abero fucinato e presgrossato in attesa di subire il trattamento termico	91
4.3	esecuzione dei rilievi mediante spettrometro portatile lato A	91
4.4	esecuzione dei rilievi mediante spettrometro portatile lato B	92
4.5	esecuzione dei rilievi mediante spettrometro portatile sulla tavola	92
4.6	diagramma della variazione di composizione chimica sul diametro dei singoli elementi (lato A)	93
4.7	diagramma della variazione della composizione chimica assoluta degli elementi rispetto al valor medio (lato A)	93
4.8	diagramma della variazione di composizione chimica rispetto al valor medio espressa in percentuale (lato A)	94
4.9	andamento del carbonio (lato A)	94
4.10	diagramma della variazione di composizione chimica sul diametro dei singoli elementi (lato B)	95
4.11	diagramma della variazione della composizione chimica assoluta degli elementi rispetto al valor medio (lato B)	95
4.12	diagramma della variazione di composizione chimica rispetto al valor medio espressa in percentuale (lato B)	96
4.13	diagramma della variazione di composizione chimica sul diametro dei singoli elementi (tavola)	96
4.14	diagramma della variazione della composizione chimica assoluta degli elementi rispetto al valor medio (tavola)	97
4.15	diagramma della variazione di composizione chimica rispetto al valor medio espressa in percentuale (tavola)	97
4.16	ciclo termico studiato per il particolare	98
4.17	Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 50 ingrandimenti	99
4.18	Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 100 ingrandimenti	99
4.19	Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 200 ingrandimenti	100
4.20	Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 500 ingrandimenti	100

Elenco delle tabelle

1.1	Valori del coefficiente d'attrito per diversi tipi di rivestimento in $Al_2O_3TiO_2$	16
1.2	Proprietà di PTFE e PFA	18
1.3	Relazione tra meccanismi e processi di usura	23
2.1	Microanalisi chimiche generali campione A	51
2.2	Microanalisi puntuale su inclusioni del campione A: elementi rilevati	53
2.3	Microanalisi chimiche su campione B	56
2.4	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni presenti nel campione B	57
2.5	Microanalisi chimiche generali campione C	59
2.6	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione C	60
2.7	Microanalisi chimiche generali campione D	62
2.8	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione D	63
2.9	Valutazione della durezza campione D	63
2.10	Microanalisi chimiche generali campione E	65
2.11	Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione E	66
2.12	Valutazione della durezza campione E	67
2.13	valori di riferimento per le composizioni chimiche delle polveri di partenza secondo normativa	67
2.14	composizione chimica di massima delle polveri di partenza	68
2.15	composizione chimica delle inclusioni presenti nei rivestimenti	69
2.16	Schema riassuntivo	70
3.1	I due cicli produttivi confrontati	75
3.2	analisi chimica TStE355 secondo DIN17103 con restrizioni del committente ed analisi chimica di colata relativa al fucinato in esame	76
3.3	caratteristiche meccaniche richieste da specifica	76
3.4	Risultati dalla caratterizzazione meccanica	79

ELENCO DELLE TABELLE

3.5	Profilo di durezza sulla sezione esaminata	80
4.1	Analisi chimica secondo standard EN 10250	89
4.2	Analisi chimica della colata	90
4.3	caratteristiche meccaniche richieste da specifica committente	90
4.4	Caratterizzazione meccanica del fucinato	98

Parte I

Attività di ricerca correlate ai rivestimenti Thermal Spray

Capitolo 1

Studio di un rivestimento composito ceramico-polimero

1.1 Premessa

Quanto riportato in questa sezione deriva da un lavoro svolto in occasione della attività sperimentale per la redazione della tesi di laurea in Ingegneria Meccanica dell'Ing. Alessio Cuzzit presso l'Università degli Studi di Udine. Tale lavoro è stato seguito in qualità di correlatore dallo scrivente.

1.2 I rivestimenti plasma spray

1.2.1 Caratteristiche dei rivestimenti

I rivestimenti plasma spray fanno parte della famiglia dei rivestimenti thermal spray (processi di spruzzatura termica) e cioè tutti quei processi in cui il materiale da depositare viene riscaldato e accelerato da una miscela di gas caldi e viene fatto impattare su di un substrato. L'effetto combinato di temperatura ed energia cinetica determina la deposizione del rivestimento sotto forma di gocce che vanno a deformarsi durante l'impatto generando una struttura lamellare.

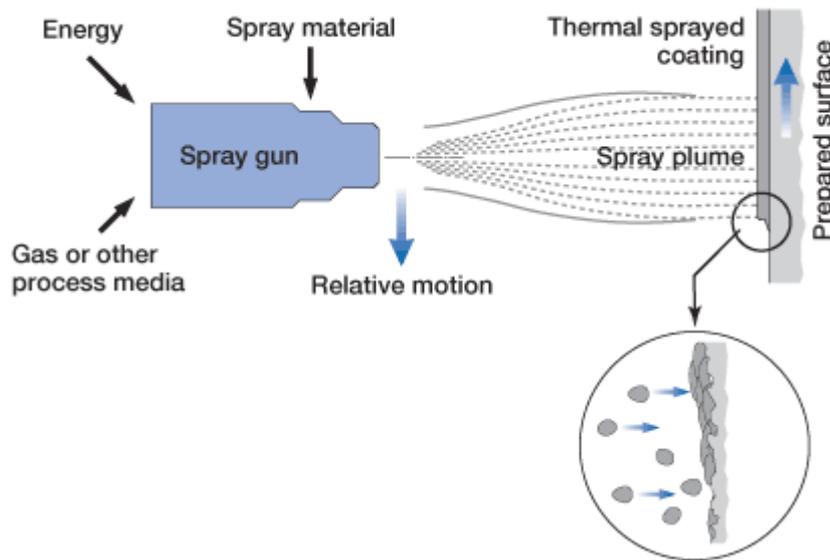


Figura 1.1: Schematizzazione del processo APS

I processi in questione permettono un'elevata flessibilità considerando il fatto che mediante queste tecnologie è possibile realizzare riporti di materiali diversi partendo da polveri, filamenti o barre. Infatti possono venire depositate leghe metalliche e non metalliche, ceramici, cermet, vetri e polimeri che vengono riscaldati e portati in prossimità della temperatura di fusione per poi essere accelerati e fatti impattare sul substrato sotto forma di gocce sferoidali fuse o semi-fuse. Per la deposizione di un così ampio spettro di materiali sono state sviluppate numerose tecniche e numerose modalità di alimentazione delle apparecchiature atte alla deposizione del rivestimento. Ogni tecnologia ha caratteristiche diverse per quanto riguarda temperature di esercizio e velocità con cui vengono depositate le particelle. Un vantaggio della tecnologia plasma spray è quello di poter realizzare rivestimenti senza un significativo riscaldamento del substrato e ciò consente di rivestire particolari già completamente lavorati e trattati termicamente con materiali con alte temperature di fusione senza indurre variazioni nelle proprietà del substrato e distorsioni termiche. Per contro una limitazione alle applicazioni di questa tecnologia è data dalle caratteristiche geometriche dei pezzi da rivestire; infatti possono essere rivestite soltanto le superfici che sono "viste" dalla torcia e ciò esclude fori e cavità. Per ovviare a questa limitazione lo sviluppo tecnologico sta andando verso la realizzazione di torce miniaturizzate affinché i vincoli geometrici dei pezzi da rivestire siano sempre meno stringenti. I riporti ottenibili, vengono classificati tra i rivestimenti spessi, in quanto lo spessore è di norma superiore ai $100\mu\text{m}$. Lo spessore totale del rivestimento è ottenuto mediante più passate della torcia. I rivestimenti così prodotti non sono omogenei e sono contraddistinti da un certo grado di porosità (da 0,025% a 50%) e dall'eventuale presenza di particelle non fuse e inclusioni di ossidi, dovuta alla reazione delle particelle con l'ossigeno presente nell'atmosfera di lavoro. I rivestimenti thermal spray sono di norma caratterizzati, oltre che dal livello di porosità e dal contenuto di ossidi, dal grado di adesione, la cui bontà dipende in gran parte da un'adeguata preparazione del substrato. La presenza di grani di forma lamellare o appiattita, distribuiti parallelamente al substrato, rende la struttura fortemente anisotropa. Le proprietà fisiche longitudinali differiscono dunque in modo sig-

nificativo da quelle trasversali (ad esempio la resistenza in senso longitudinale può essere 5-10 volte superiore a quella in senso trasversale). L'impossibilità di ottenere particelle tutte della medesima forma con uguali temperatura e velocità rende inoltre la morfologia del rivestimento estremamente eterogenea.

1.2.2 Proprietà dei rivestimenti

La particolare morfologia dei rivestimenti thermal spray influenza in maniera considerevole le proprietà. Le caratteristiche chimiche e strutturali dei depositi possono dunque differire significativamente da quelle della corrispondente forma compatta. La struttura del riporto e dunque le sue qualità specifiche dipendono in modo rilevante da composizione, morfologia e dimensione delle polveri utilizzate. L'uniformità di tali caratteristiche è, in particolare, alla base della riproducibilità del deposito. Le proprietà ottenibili sono influenzate, oltre che dal materiale di partenza, dal processo di deposizione e da numerosi parametri tecnologici. Tra questi, i più importanti sono l'atmosfera in cui avviene la deposizione (aria o gas inerte, a pressione uguale o inferiore a quella ambiente) e la temperatura raggiunta dalle particelle durante il processo, nonché la velocità di impatto delle stesse. Un'ulteriore modifica delle proprietà può essere il risultato di trattamenti termici (o meccanici) successivi alla deposizione. Proprietà solitamente richieste ai rivestimenti thermal spray sono:

- la resistenza all'usura;
- la resistenza alla corrosione;
- la resistenza al calore (barriera termica);
- il potere abrasivo;
- la conducibilità o la resistenza elettrica.

A risentire maggiormente della particolare struttura dei riporti thermal spray sembrano essere le proprietà a corrosione. Le caratteristiche meccaniche superficiali, infatti, seppur vincolate alla scelta del materiale, sono di norma buone. Non altrettanto valide sono la resistenza, la duttilità e le proprietà ad impatto, che risentono della presenza di tensioni residue e di zone di debolezza nel sistema, quali i bordigrano e l'interfaccia tra substrato e rivestimento. Tali carenze sono, però, comunemente bilanciate dalle qualità del substrato.

1.2.2.1 Porosità

Nei rivestimenti thermal spray l'esistenza di una certa porosità è inevitabile. La presenza di pori e cavità risulta particolarmente significativa per le applicazioni atte a proteggere dalla corrosione, dato che la difesa anticorrosiva è, almeno in parte, basata sull'effetto barriera del rivestimento nei confronti dell'ambiente esterno. Anche la lavorabilità (operazioni di estrusione, tornitura, forgia, etc.), la resistenza meccanica e la macrodurezza sono influenzate negativamente dalla presenza di porosità. In alcuni casi tale caratteristica si rivela altresì benefica per le proprietà meccaniche, qualora, ad esempio, i pori ostacolano la propagazione di cricche. Le cavità possono inoltre agire come serbatoi di lubrificante,

promuovendo la resistenza ad usura, oppure ridurre le tensioni interne, o favorire le proprietà di barriera termica. La formazione di porosità è influenzata dalle caratteristiche delle polveri di partenza, dalla situazione ambientale e da numerosi parametri tecnologici quali, ad esempio, il livello di potenza dell'apparecchiatura, la distanza e l'angolo di deposizione (effetto ombra). L'effetto dei medesimi sulla porosità si può generalizzare, osservando come questa diminuisca in corrispondenza di un aumento della velocità delle particelle. Così, ad esempio, in seguito ad un calo della pressione si ottiene una più alta velocità di impatto delle particelle fuse sul pezzo, che realizzano un deposito particolarmente denso. Di recente sono stati sviluppati diversi modelli, che mirano a valutare la dipendenza della porosità dai parametri di processo adottati. Possiamo suddividere le forme di porosità in sette differenti tipologie, per i rivestimenti thermal spray (figura 1.2):

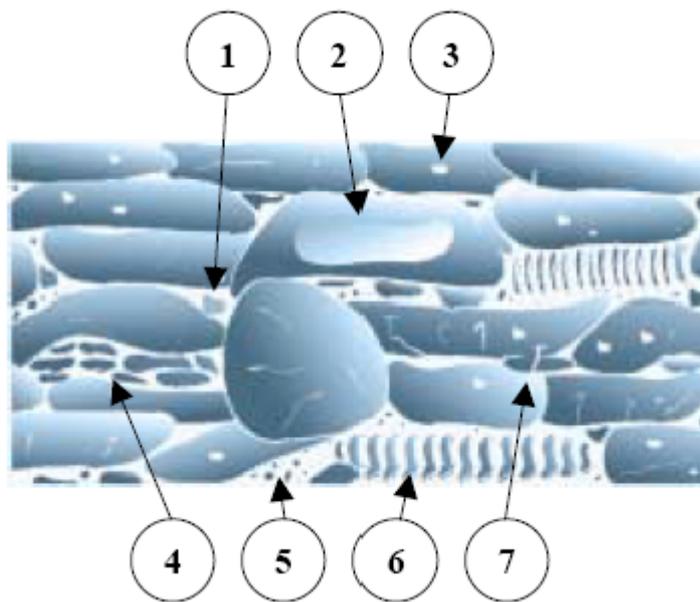


Figura 1.2: Schema delle diverse forme di porosità che caratterizzano i rivestimenti thermal spray

1. porosità inter-lamellare (o interstiziale), causata dall'impilamento delle singole particelle. In tal caso il numero e l'ampiezza dei pori dipendono in modo rilevante dalla dimensione (distribuzione e valore medio) delle polveri di partenza;
2. sacche di gas intrappolato in seguito all'elevata turbolenza del flusso;
3. bolle di gas, provocate dalla dissoluzione del gas nel metallo fuso e dalla successiva evaporazione alla solidificazione del metallo;
4. pori formatisi all'impatto in seguito alla disintegrazione delle particelle spruzzate;
5. pori dovuti alla condensazione di particelle parzialmente volatilizzate. Questo tipo di cavità contiene spesso polveri residue;
6. pori causati dalla formazione di dendriti durante la solidificazione delle particelle, la cui morfologia altamente strutturata causa una disgregazione nella struttura del rivestimento;

7. micro-cricche, di molteplice origine (solidificazione, raffreddamento, carichi esterni, etc.)

La fase di raffreddamento ha una notevole influenza sulla porosità. La contrazione risultante dalla solidificazione del materiale depositato è infatti responsabile di un ampliamento delle cavità precedentemente generate. In alcuni lavori riportati in letteratura essa è addirittura ritenuta, insieme alle fessure interstiziali e all'imprigionamento di gas, una delle principali cause della formazione di pori ("shrinkage porosity").

1.2.2.2 Adesione e tensioni interne

Una stima dell'adesione è indispensabile per un'accurata valutazione della qualità di un riporto. I meccanismi attraverso i quali un rivestimento thermal spray aderisce al substrato sono però tuttora soggetti a speculazione. Possibili fattori responsabili dell'adesione sono: – l'ancoraggio meccanico di particelle fuse al substrato; – il contributo di forze di interazione fisica del tipo di Van der Waals; – le interazioni chimiche (formazione di forti legami chimici di tipo covalente o metallico); – i processi di natura metallurgica. A causa del rapido raffreddamento delle particelle impattanti, i fenomeni di interdiffusione tra il deposito e il substrato sono considerati limitati. Pertanto la natura del legame è ritenuta prevalentemente fisica, piuttosto che metallurgica o chimica. Un tale approccio attribuisce grande importanza alla preparazione del substrato. La presenza di micro-asperità superficiali, infatti, garantisce il legame sia per effetto delle forze di attrito, sia tramite l'ancoraggio tra i diversi elementi (figura 1.3).

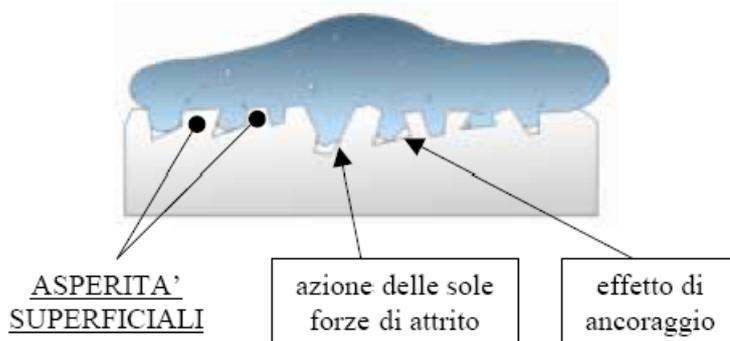


Figura 1.3: Legami di natura fisica

La realizzazione di una superficie rugosa, atta alla deposizione di un rivestimento thermal spray, passa attraverso la pulizia e lo sgrassaggio del substrato, seguiti da una fase di sabbiatura. Come riportato da alcuni autori, quest'ultima operazione, oltre ad assicurare una geometria favorevole all'adesione, può rendere la superficie estremamente attiva. Lo stato energetico raggiunto dal substrato, in seguito alla sabbiatura, facilita dunque la formazione di forti legami di natura chimica. Si ipotizza, inoltre, che l'intensa azione di taglio esercitata dalle particelle impattanti sulle singole asperità provochi la rimozione dello strato di ossido presente in superficie, promuovendo così la formazione di legami chimici e metallurgici. Uno dei risultati principali della lavorazione superficiale è in ogni

caso rappresentato dall'incremento dell'area di contatto tra substrato e rivestimento. Resta da stabilire quale sia l'effettivo contributo di tale aumento sull'adesione. I rivestimenti thermal spray presentano valori di adesione dell'ordine di 107 Pa. Questi possono scendere al di sotto di una soglia accettabile in seguito ad un incremento dello spessore del riporto. Il calo dell'adesione è attribuibile alle tensioni interne che si producono con il raffreddamento e la solidificazione delle particelle depositate. La loro contrazione introduce, infatti, uno stato di compressione nel substrato, cui corrispondono degli sforzi di estensione nel rivestimento (figura 1.4).

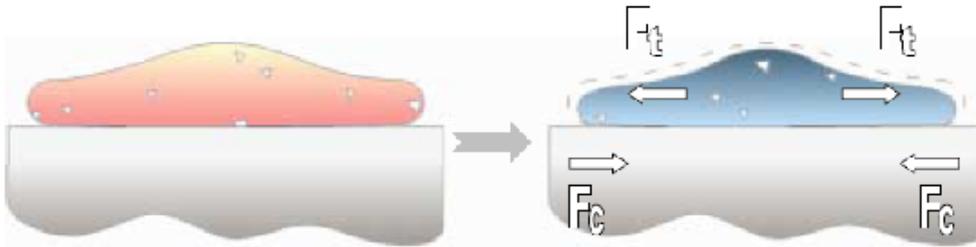


Figura 1.4: Tensioni residue introdotte dalla contrazione delle particelle

La forma allungata delle particelle contribuisce allo stato di sforzo generato, che cresce all'aumentare del numero di strati depositati e presenta un massimo in corrispondenza dell'interfaccia tra deposito e substrato. Di conseguenza, oltre un certo spessore, l'entità delle tensioni può raggiungere un tale livello per cui la resistenza all'interfaccia non è più sufficiente a garantire un'adeguata adesione. Si può così arrivare al caso estremo del completo distacco del rivestimento (fig. 1.5).

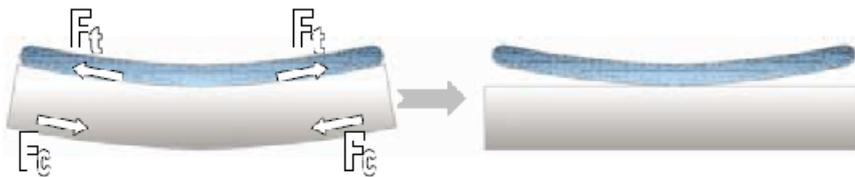


Figura 1.5: Tensioni residue superiori alla resistenza all'interfaccia: distacco del rivestimento

Il preriscaldamento del substrato, durante la deposizione, altera la morfologia iniziale del riporto in favore di una maggior continuità. Tale intervento si rivela inoltre utile nel ridurre le tensioni interne e favorisce l'intervento di fenomeni diffusivi. Le alte temperature raggiunte durante questa fase possono però facilitare l'ossidazione del substrato, risultando deleterie per l'adesione. I parametri tecnologici di maggior rilevanza, ai fini di una buona adesione, sono la temperatura e la velocità raggiunte dalle particelle, nonché la distanza di deposizione. In particolare, un eccessivo calore conferito alle particelle favorisce l'instaurarsi di tensioni residue non trascurabili. Polveri di dimensioni ridotte e granulosità non eccessiva promuovono la formazione di rivestimenti di elevate densità e adesione.

1.2.2.3 Formazione di ossidi

La maggior parte degli elementi metallici è soggetta a reazioni di ossidazione durante i processi thermal spray che avvengono in presenza di aria. Gli ossidi formati vanno quindi a costituire parte del rivestimento, modificandone le proprietà in modo significativo. I prodotti di ossidazione presentano generalmente valori di durezza superiori a quelli dei corrispondenti elementi metallici. I riporti ottenuti sono dunque caratterizzati da elevati valori di durezza e resistenza ad usura. La presenza di ossidi si rivela tuttavia deleteria per quanto riguarda le proprietà a corrosione, quelle resistenziali e la malleabilità. E' questo, ad esempio, il caso dell'acciaio inox 316L, per cui, in corrispondenza dell'aumento dal 2% al 23% del contenuto di ossidi, si registrano la diminuzione della resistenza a trazione ed il calo della deformabilità dal 40% al 3%. La fase di ossidazione coinvolge sia le particelle dirette verso il substrato, sia il rivestimento in formazione, esposto per alcuni secondi ad un getto caldo contenente una quantità d'aria che può raggiungere il 90% in volume. La temperatura raggiunta dalle particelle durante il moto ne influenza concretamente i processi ossidativi. Infatti, qualora si oltrepassi la temperatura di fusione, l'esistenza di fenomeni convettivi favorisce il continuo rinnovamento del metallo presente in superficie ed il trasporto verso l'interno degli ossidi formati. Qualora non si raggiungano condizioni di liquefazione, l'ossidazione ha natura prettamente diffusiva e coinvolge solamente la zona più esterna delle particelle. Le inclusioni risultanti nel rivestimento finale si presentano, in tal caso, sotto forma di capsule di ossido, che descrivono i contorni delle particelle o dei grani. L'ossidazione si rivela particolarmente severa per le particelle di ridotta dimensione, più facilmente soggette a fusione. Se le temperature raggiunte durante il processo di deposizione sono tali da favorire la vaporizzazione delle particelle, si possono avere reazioni di ossidazione degli stessi vapori prodotti. Le frazioni di ossido così formatesi possono influenzare l'adesione del rivestimento al substrato, riducendone l'aderenza (ad esempio da 50 a 15 MPa).

1.2.3 Classificazione delle tecniche di deposizione

Tutti i processi thermal spray necessitano di un dispositivo in grado di generare una fiamma ad alta temperatura o un plasma mediante i quali accelerare e fondere le particelle di materiale da depositare. Le due sorgenti termiche utilizzate sono l'energia elettrica e l'energia chimica che vanno a dividere in due grandi famiglie le tecnologie thermal spray.

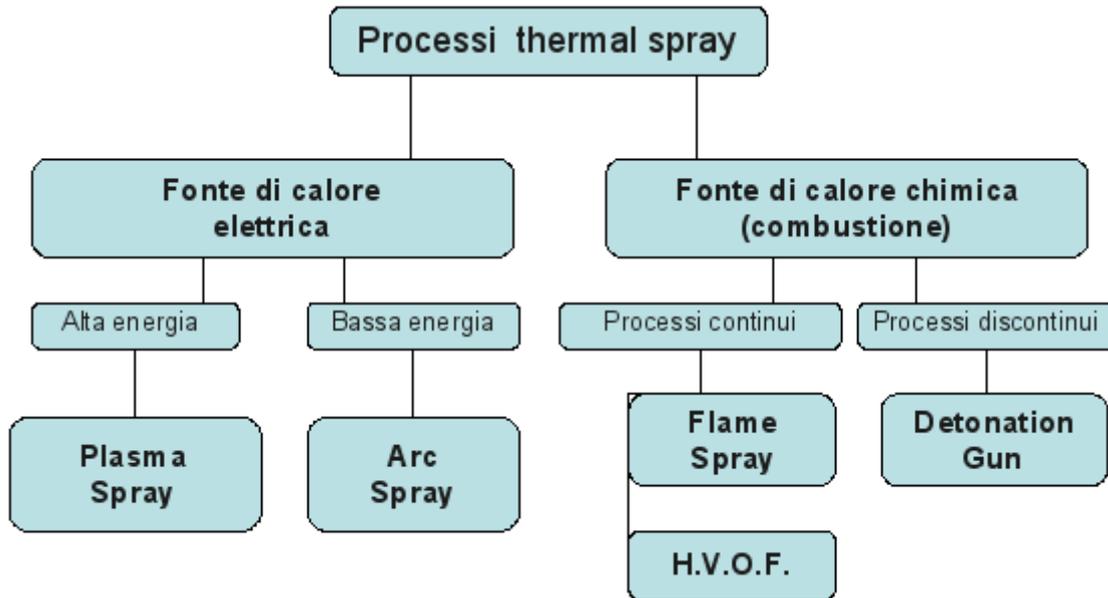


Figura 1.6: Diagramma schematico delle differenti tecnologie thermal spray

La principale differenza, derivante dalle due forme di energia, è la massima temperatura raggiungibile. Nei processi alimentati da combustibili la temperatura è limitata dal calore interno di combustione e raggiunge temperature comprese tra i 3000°C e i 4000°C. Al contrario, utilizzando energia elettrica per creare un plasma, le temperature sono controllate dall'energia fornita al dispositivo e quindi teoricamente illimitate. Nella pratica il limite si aggira attorno ai 6000°C per i processi arc spray e ai 15000°C per i processi plasma.

La tecnica "Flame Spray" utilizza l'energia prodotta da una reazione di combustione per fondere i materiali, introdotti in forma di polveri o filamenti (fig. 1.7). I principali combustibili, solitamente di natura gassosa, sono acetilene (grazie al basso costo e alle alte temperature raggiungibili), propilene, propano ed idrogeno. La reazione di tali elementi, in aria o con l'ossigeno, fornisce, oltre all'energia termica per la fusione, la spinta propulsiva necessaria alle particelle per raggiungere il substrato. Ciò determina però basse velocità di fuga, portando a riporti dai ridotti valori di densità e adesione. Per tale ragione si ricorre spesso a flussi di aria compressa (oppure di gas inerte) per assistere il moto delle particelle. Inoltre la porosità è generalmente alta, il range di temperature di lavoro è ristretto e rispetto ad altre tecnologie thermal spray si ha una maggiore trasmissione di calore al substrato. A fronte delle modeste proprietà meccaniche ottenibili, i sistemi Flame Spray sono caratterizzati da bassi costi di investimento, alti rendimenti di deposizione ed alta efficienza, da una notevole semplicità d'uso e bassi costi di manutenzione. Questa tecnologia è ampiamente usata per il recupero di pezzi usati o fuori tolleranza utilizzando leghe a base di nichel. Leghe a base di bronzo sono utilizzate nel campo dei cuscinetti o delle tenute mentre blends di carburo di tungsteno e leghe a base di nickel vengono applicati per la resistenza all'usura. Inoltre lo zinco viene depositato per la resistenza alla corrosione.

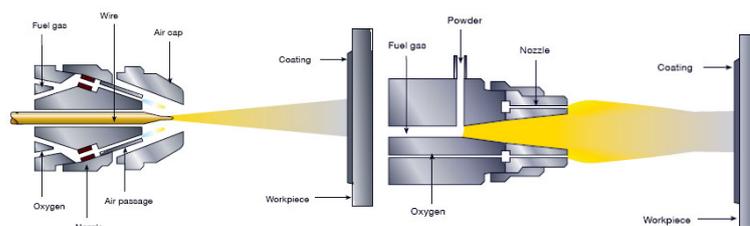


Figura 1.7: Schemi dei processi Flame spray

Il processo “Detonation Gun” (“D-Gun”) o “Super D-Gun” (fig. 1.8) non ricorre, per la fusione e la deposizione delle particelle, ad un processo di combustione continuo, bensì a delle serie di esplosioni intermittenti (ad alta frequenza). Tramite una candela si dà fuoco ad una miscela altamente esplosiva di ossigeno e acetilene. La conseguente esplosione genera un’energia sufficiente alla fusione ed alla propulsione delle polveri, introdotte insieme al combustibile. L’iniezione e la detonazione sono seguite da una fase di depurazione, tramite azoto, della torcia. Le suddette procedure sono ripetute fino a dieci volte al secondo, portando, grazie alle elevate velocità raggiunte dalle particelle, a rivestimenti di eccellente qualità.

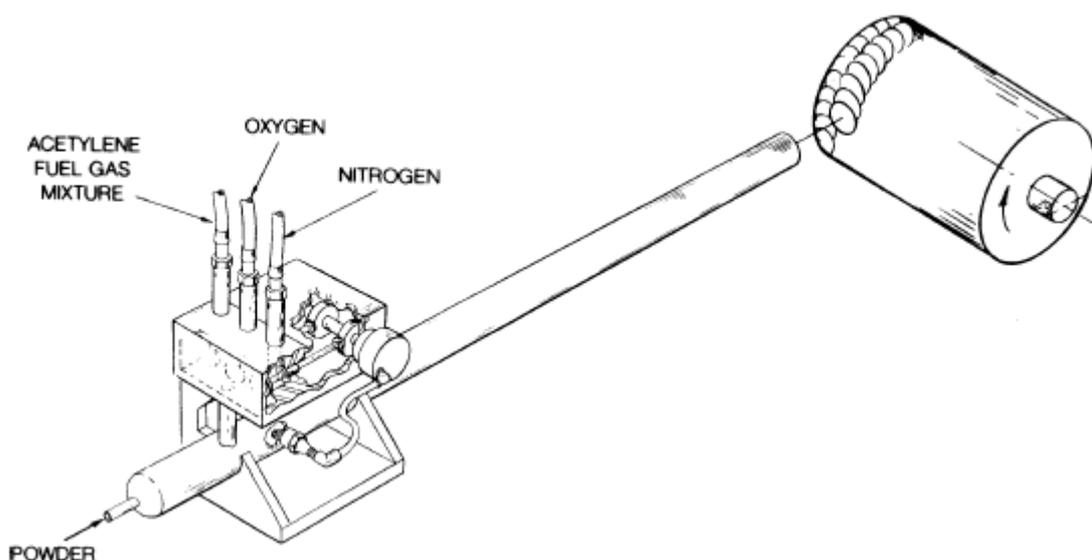


Figura 1.8: Schema del processo Super D-Gun

1.3 I rivestimenti in $Al_2O_3 - TiO_2$

1.3.1 Rivestimenti a base di ossidi ceramici

I rivestimenti a base di ossidi sono i rivestimenti più utilizzati in tutte le applicazioni dove sia richiesta resistenza alle alte temperature e alla corrosione. Infatti in queste condizioni di esercizio altri materiali ampiamente utilizzati, come ad esempio i cermet, vanno incontro a fenomeni di degradazione chimica ad alta temperatura come la decarburazione,

l'ossidazione e la formazione di carburi con il substrato. Per evitare fenomeni di questo tipo la scelta ricade sui rivestimenti in ossidi ceramici ed in particolare su allumina, croma o loro composti. Il notevole aumento di resistenza termica e chimica è però bilanciato da generalmente bassi valori di coefficiente di espansione termica, conducibilità termica, resistenza meccanica e resistenza alla frattura. Inoltre l'adesione di tali rivestimenti su substrati metallici è compromesso dalla natura non metallica dei legami all'interno del rivestimento. Per limitare i problemi di adesione è necessario introdurre tra substrato e rivestimento uno strato intermedio di transizione (bond coat) spesso in nichel-cromo o in nichel-alluminio. L'interposizione di uno strato intermedio associato ad un controllo dello spessore del rivestimento e al controllo degli stress residui permette di evitare fenomeni di delaminazione del rivestimento, condizione assolutamente necessaria per riporti per i quali è presupposto l'utilizzo in condizioni di esercizio severe.

1.3.1.1 Rivestimenti a base allumina

L'allumina è uno tra i più utilizzati rivestimenti depositati mediante tecnologia plasma spray. Ciò è dovuto ad eccellenti proprietà di isolamento elettrico (che supera svariate centinaia di volt per $25\mu m$ di rivestimento) e per la resistenza all'usura. Il più grosso svantaggio di questo rivestimento è la bassissima resistenza alla frattura che lo rendono un materiale estremamente fragile. Per limitare questo problema si va ad utilizzare l'allumina unitamente alla titania: aumentando il contenuto di quest'ultima si ottengono materiali con una sempre maggior resistenza alla frattura (fig. 1.9) ma per contro si ha una riduzione della durezza (fig. 1.10) e della resistenza all'usura.

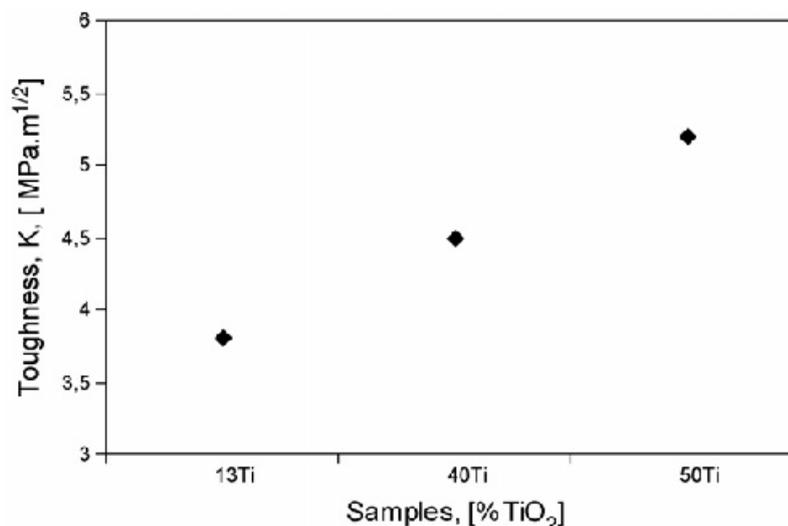


Figura 1.9: Variazione della resistenza con l'aumento di titania

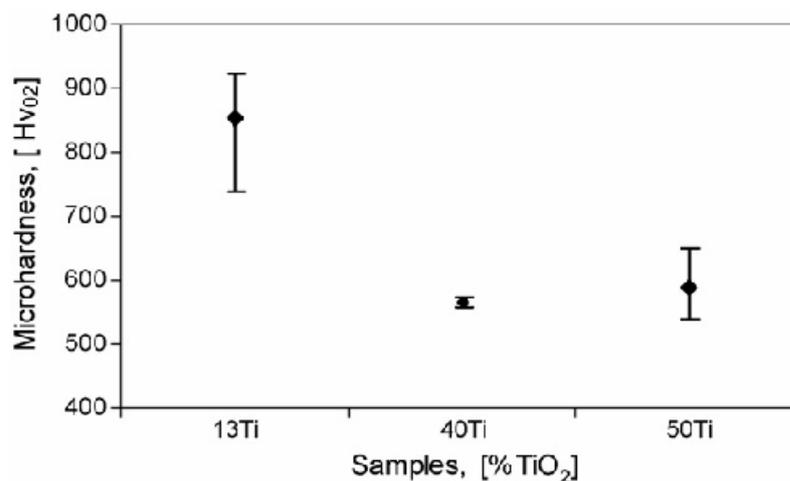


Figura 1.10: Variazione della durezza con l'aumento di titania

Come si può vedere dalla figura 1.10 la microdurezza non dimostra una diminuzione sensibile tra il campione realizzato con il 40% in peso di titania e quello con il 50%; da questo valore si deduce quindi che la percentuale di titania nelle matrici non è l'unico fattore che influenza la durezza. L'aumento di ossido di titanio non ha invece influenza sulla porosità dei riporti che si attesta su valori compresi tra il 6% e il 9%.

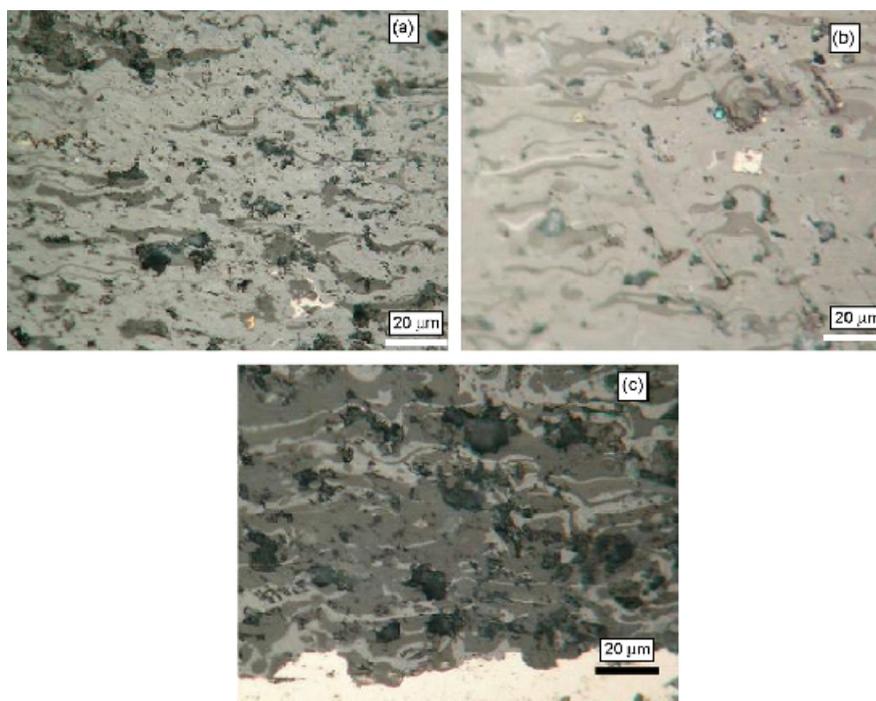


Figura 1.11: Sezioni di rivestimenti plasma spray: (a) Al₂O₃-13 wt.% TiO₂, (b) Al₂O₃-40 wt.% TiO₂ and (c) Al₂O₃-50 wt.% TiO₂.

1.3.2 I rivestimenti in Allumina Titania

A causa delle proprietà sopra riportate l'allumina titania è diventato uno dei rivestimenti più diffusi prodotti mediante plasma spray. Ciò è legato alla necessità di ottenere rivesti-

menti con buona durezza e sufficiente resistenza alla frattura. Il compromesso tra queste due caratteristiche sembra essere raggiunto aggiungendo alla matrice di allumina dal 3 al 13% di biossido di titanio.

1.3.2.1 Le polveri

Le polveri utilizzate nelle operazioni di plasma spraying devono essere in grado di sopportare gli alti stress meccanici e termici esercitati sulle particelle dal getto plasma. Le metodologie di produzione sono varie: si va dalla fusione o sinterizzazione dei materiali con una seguente riduzione delle dimensioni ottenuta attraverso operazioni di macinazione, alle tecnologie di atomizzazione, agglomerazione, spray drying, cladding o processi sol-gel. I diversi processi di produzione si riflettono sulle dimensioni, forma e microstruttura delle polveri ottenute. Le polveri di $Al_2O_3TiO_2$ sono prevalentemente prodotte per atomizzazione, fusione e macinazione o per cladding. L'atomizzazione è la tecnica attualmente più diffusa per la produzione di polveri. Questa tecnica consiste nel nebulizzare un materiale (che si trova allo stato fuso e raffreddarlo rapidamente (fig. 2.4). Il mezzo nel quale avviene il raffreddamento determina le caratteristiche delle particelle ottenute. I due mezzi più diffusi per il raffreddamento sono l'aria (o altri gas) e l'acqua. Questa tecnologia presenta un'elevata flessibilità in quanto permette di produrre molteplici tipologie di polveri e le sue varianti permettono di diversificare ulteriormente la produzione a seconda delle necessità.

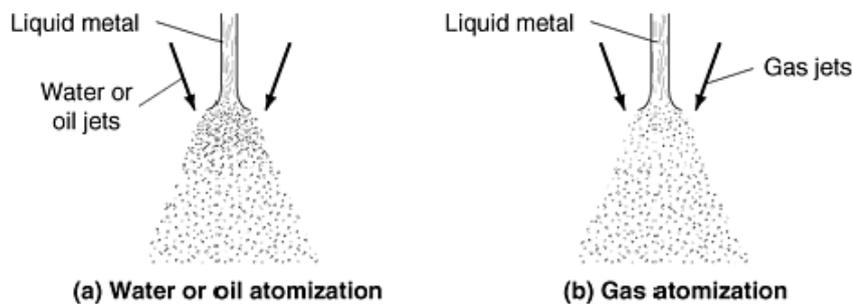


Figura 1.12: Atomizzazione in acqua (a) o in aria (b)

Il mezzo di raffreddamento conferisce alle polveri una diversa morfologia: le polveri raffreddate in acqua hanno una forma più spigolosa (fig. 1.13a) mentre quelle in aria mostrano una forma sferica (fig. 1.13b).

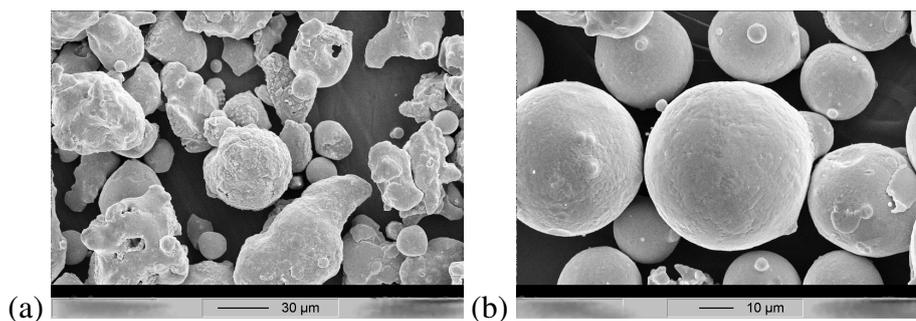


Figura 1.13: Polveri prodotte per atomizzazione in acqua (a) e in aria (b)

Come conseguenza di queste diversità di forma anche i rivestimenti ottenuti con queste polveri presentano caratteristiche differenti e i parametri di spruzzatura necessitano di differenti ottimizzazioni. La fusione e macinazione sono probabilmente le tecniche più antiche per la produzione di polveri, ma stanno cedendo il passo a tecniche in cui si possa esercitare maggior controllo sui parametri. Anche questa tecnica, come l'atomizzazione, prevede la partenza dal fuso e successivamente una solidificazione del materiale da macinare. Il controllo della solidificazione permette di ottenere strutture diverse e quindi materiali con proprietà differenti. Le particelle che si ottengono hanno una forma irregolare (fig. 1.14a) e hanno una vasta distribuzione di granulometria. A causa di ciò presentano maggiori difficoltà per l'ottimizzazione in un processo plasma. Il cladding chimico permette di accoppiare due o più materiali con caratteristiche diverse. Le polveri ottenute possono presentare locali differenze di composizione dovute a perdite di materiale causate da evaporazione o vaporizzazione preferenziale di uno dei componenti. Le differenze di composizione chimica si riflettono sulle caratteristiche di durezza e resistenza alla frattura del rivestimento. I rivestimenti realizzati con polveri prodotte per cladding presentano valori di adesione generalmente superiori a quelli realizzati con polveri prodotte mediante atomizzazione. La morfologia delle polveri si presenta abbastanza spigolosa (fig. 1.14b).

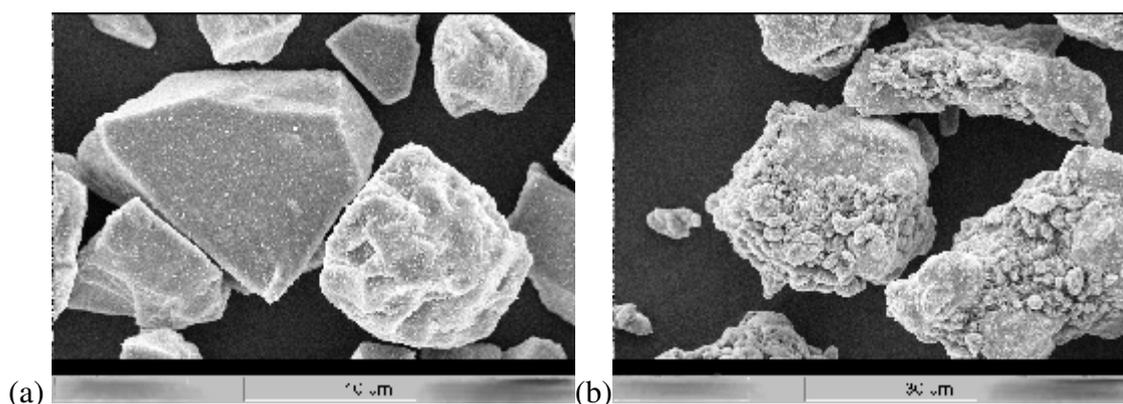


Figura 1.14: Polveri prodotte per fusione e macinazione (a) e cladding (b)

1.3.2.2 Proprietà di resistenza all'usura e corrosione

L'utilizzo di rivestimenti plasma spray in una vasta serie di applicazioni industriali è dovuto alla loro resistenza all'usura e alla corrosione. Questi riporti presentano però una serie di difetti microstrutturali, quali porosità e microcricche che possono formarsi sia durante la deposizione che dopo. Questi difetti possono pregiudicare l'effettiva validità del rivestimento mettendo a contatto il substrato con il l'ambiente corrosivo. In queste condizioni si generano frequentemente situazioni di corrosione localizzata che possono determinare la delaminazione del rivestimento con conseguente danneggiamento del substrato. L'allumina titanata per le sue caratteristiche di resistenza alla frattura, come evidenziato nei paragrafi precedenti, viene spesso preferita all'allumina tal quale anche se, nel caso specifico di resistenza alla corrosione, risulta meno performante. Questo peggioramento delle capacità protettive del rivestimento è da ricondursi principalmente alla struttura dei depositi ottenibili: le due tipologie di rivestimento mostrano il medesimo range di valori di porosità apparente ma un diverso comportamento a corrosione. Ciò è indice che nell'allumina titanata la porosità sia di tipo interconnesso mentre nell'allumina sia di tipo

chiuso. Inoltre si nota un peggioramento della resistenza a corrosione con l'aumento di biossido di titanio in matrice. Tra i vari rivestimenti attualmente in commercio quello che presenta i valori più alti di resistenza alla corrosione è quello con il 3% di titanio. Per ovviare a questo problema i rivestimenti vengono sigillati mediante l'utilizzo di resine che chiudono la porosità interconnessa. Con questo accorgimento si risolvono i problemi di corrosione localizzata ed in particolare per i rivestimenti con il 3% di biossido di titanio i risultati di resistenza a corrosione si rivelano addirittura superiori a quelli dell'allumina nelle medesime condizioni. L'utilizzo del sigillante ha anche riflessi sulle proprietà meccaniche del substrato garantendo maggiore resistenza alla rottura del rivestimento. Ciò è riconducibile ad una sorta di "riparazione" delle microcricche e altri danneggiamenti occorsi al rivestimento da parte della resina. Le proprietà ad usura sono di norma buone e in questo caso non sono influenzate dalla percentuale di biossido di titanio in matrice (tab. 1.1). Il comportamento ad usura risulta invece influenzato dalla forma delle polveri e dai parametri di deposizione. Analisi sperimentali hanno dimostrato come rivestimenti in allumina titanio realizzati con particelle più spigolose, come ad esempio quelle realizzate per macinazione, atomizzazione in acqua e cladding, abbiano una maggiore resistenza all'usura.

Rivestimento	Antagonista	Tipo di prova	μ
$Al_2O_3 - 13 \text{ wt.}\% TiO_2$	WC/Co	Ball on disc	0.51-0.66
$Al_2O_3 - 13 \text{ wt.}\% TiO_2$	WC/Co	Block on ring	0.2
$Al_2O_3 - 3 \text{ wt.}\% TiO_2$	Acciaio	Ball on disc	0.5
$Al_2O_3 - 40 \text{ wt.}\% TiO_2$	WC/Co	Block on ring	0.21
$Al_2O_3 - 40 \text{ wt.}\% TiO_2$	$Al_2O_3 - 40 \text{ wt.}\% TiO_2$	Ball on disc	0.7
$Al_2O_3 - 40 \text{ wt.}\% TiO_2$	WC/Co	Ball on disc	0.47-0.59
$Al_2O_3 - 40 \text{ wt.}\% TiO_2$	Al_2O_3	Ball on disc	1.0
$Al_2O_3 - 40 \text{ wt.}\% TiO_2$	Al_2O_3	Ball on disc	0.75
TiO_2	Al_2O_3	Ball on disc	0.70

Tabella 1.1: Valori del coefficiente d'attrito per diversi tipi di rivestimento in $Al_2O_3TiO_2$

Le fenomenologie che determinano questo fenomeno non sono ancora del tutto chiare, in quanto le variabili che influenzano il processo sono molteplici. La spiegazione a questi risultati può essere individuata nel fatto che la forma più spigolosa delle polveri determini una maggiore coesione del rivestimento. Per quanto riguarda i parametri di spruzzatura quelli, che incidono maggiormente sulla resistenza all'usura sono: - la portata di gas plasma; - la distanza d'iniezione; - la corrente applicata. La portata di gas plasma ha influenza diretta sulla velocità delle particelle, quindi aumentando la portata di argon e idrogeno si ottengono velocità più alte. Maggiori velocità determinano un rivestimento più compatto e con un coefficiente di usura più basso. La distanza d'iniezione determina o meno il fatto che le particelle raggiungano le zone a più alta energia del plasma. Avvicinando l'iniezione a queste zone le particelle vengono iniettate in zone a maggiore entalpia e velocità con influssi positivi per la deposizione e la resistenza ad usura. Un aumento di corrente determina una maggiore temperatura; se nelle zone di iniezione questo può essere ritenuto un fatto positivo, una temperatura troppo alta delle particelle alla deposizione, si traduce in eccessive concentrazioni di stress residui con un netto peggioramento delle proprietà del rivestimento. In molti casi i parametri impiantistici non permettono

grosse variazioni in quanto sono legati a garanzie di affidabilità e durabilità della torcia e dell'impianto. Se un aumento del gas plasma può essere fattibile, avvicinare troppo l'iniettore alla parte più calda del getto può pregiudicare la resistenza termomeccanica dello stesso rendendo di fatto non attuabile la manovra. L'aumento delle correnti è inoltre strettamente collegato ai fenomeni di resistenza dell'anodo. I parametri sopra citati vanno inoltre correlati al rendimento di deposizione che non sempre va di pari passo alle proprietà ottenute modificando i parametri. Va quindi considerato il fatto che, nella pratica, i parametri sono il frutto dell'ottimizzazione impiantistica, di deposizione ed economica. Recenti studi hanno inoltre sottolineato come anche la presenza del sigillante possa dare un contributo alla resistenza ad usura. Infatti la presenza di un film di sigillante funge da lubrificante solido con abbassamenti del coefficiente d'attrito.

1.3.3 I rivestimenti compositi

Come appare dai paragrafi precedenti le differenze microstrutturali e la presenza o meno del sigillante determinano importanti variazioni delle proprietà del rivestimento. La chiusura della porosità e la lubrificazione solida offerte dal sigillante destano particolare interesse per lo sviluppo di nuovi materiali nei quali sommare le caratteristiche proprie della matrice ceramica alle proprietà di chiusura della porosità e lubrificanti di un polimero. L'interesse in un rivestimento composito risiede inoltre nel poter realizzare un deposito che abbia insite nella sua struttura queste caratteristiche e non necessiti di operazioni successive alla deposizione per ottenerle. In letteratura è stato individuato un solo esempio di realizzazione di un rivestimento composito ceramico - polimero con proprietà antiusura ma del quale non è stato analizzato il comportamento a corrosione. La scelta dei materiali da utilizzare è caduta quindi sulla matrice in allumina titanica con l'aggiunta di una polvere polimerica con funzione antiusura ma che potesse anche dare un contributo alla chiusura della porosità interconnessa.

1.3.3.1 La polvere polimerica

Uno dei problemi maggiormente sentiti e di primaria importanza per la realizzazione di un rivestimento ceramico - polimero è individuare un polimero che possa essere depositato mediante tecnologia plasma spray. Il problema principale è lo stress termico a cui sono sottoposte le polveri in applicazioni di questo tipo. In questi ultimi anni si è riscontrato un importante aumento di rivestimenti polimerici per molte applicazioni industriali nelle quali siano richieste protezione alla corrosione resistenza chimica e all'usura. Sono stati applicati numerosi polimeri come PEEK (poli-etero-etero-ketone), PPS (polifenilensulfide), poliesteri (PET), poliammidi poliuretani e fluoropolimeri. La loro applicazione a processo plasma spray però è resa difficoltosa dalle loro caratteristiche di resistenza alla temperatura, dalla morfologia irregolare delle particelle e dalla granulometria sempre abbastanza ampia. Per la deposizione di polimeri è inoltre necessario un accurato controllo delle particelle fuse. Considerando le scarse proprietà termiche dei polimeri è necessario limitare il più possibile elevati gradienti termici tra la superficie e il centro delle particelle per ottenere una buona distensione del polimero sulla superficie all'impatto. Inoltre va considerata la limitata differenza di temperatura tra la fusione e la degradazione del polimero che associata all'elevata variabilità nelle dimensioni risulta un parametro di difficile controllo. Per evitare la degradazione del polimero si utilizzano prevalentemente

polveri di dimensione ridotta e si cerca di limitare al massimo il tempo di permanenza nel plasma. Per le applicazioni antiusura richieste la ricerca è andata verso i polimeri perfluorati e le opzioni sono state fondamentalmente due: PTFE (politetrafluoroetilene) e PFA (politerafluoroetilene co-perfluoropropilvinilitero). La differenza fondamentale tra i due risiede nella viscosità allo stato fuso, che è maggiore per il PTFE, che influenza la deformazione del polimero all'impatto e quindi le interazioni con il substrato e con la polvere ceramica. Le differenti proprietà dei due polimeri sono riportate in tabella 2.2.

PTFE PFA Temperatura di fusione °C 327 310 Densità g/cm³ 2.14-2.18 2.12-2.17 Viscosità dinamica allo stato fuso Pa s 3x10⁶ 4x10³ Calore specifico J/kgK 1130 1400 Conducibilità termica W/mK 0.25 0.19 Calore latente di fusione J/g 67 28 Energia calcolata per la fusione kJ/kg 500 385 Coefficiente d'attrito contro acciaio

0.05-0.2 0.2-0.3

		PTFE	PFA
Temperatura di fusione	°C	327	310
Densità	g/cm ³	2.14-2.18	2.12-2.17
Viscosità dinamica allo stato fuso	Pa s	3 × 10 ⁶	4 × 10 ³
Calore specifico	J/kgK	1130	1400
Conducibilità termica	W/mK	0.25	0.19
Calore latente di fusione	J/g	67	28
Energia calcolata per la fusione	kJ/kg	500	385
Coefficiente d'attrito contro acciaio		0.05-0.2	0.2-0.3

Tabella 1.2: Proprietà di PTFE e PFA

1.3.3.2 Proprietà del PFA

Il PFA è una resina perfluorata semicristallina particolarmente indicata per essere utilizzata come rivestimento antiusura. Il polimero presenta: bassa energia superficiale, basso coefficiente d'attrito, buona resistenza termica e alla fiamma. I rivestimenti ottenuti con questo materiale presentano una superficie liscia e antifrizione e mantengono queste proprietà in un vasto campo di temperature. La polvere inoltre viene prodotta con una granulometria sufficientemente ristretta che permette un miglior controllo delle condizioni di iniezione e permanenza nel plasma del polimero.

1.3.3.3 Proprietà dei rivestimenti compositi $Al_2O_3TiO_2 + PFA$

Allo stato attuale non sono note le proprietà ottenibili da compositi ceramico - polimero depositati mediante tecnologia plasma spray. Da dati presenti in letteratura è stato possibile ottenere informazioni relative ad alcuni parametri di iniezione e al coefficiente d'attrito. Quest'ultimo ha mostrato una diminuzione nei rivestimenti compositi. Non sono invece note le altre proprietà relative ai rivestimenti ottenuti ed in particolare riguardo a porosità e durezza.

1.4 Usura e corrosione dei rivestimenti plasma spray

1.4.1 Natura e problematiche dei fenomeni di usura e corrosione

Lo sviluppo della tecnica plasma spray per la deposizione dei rivestimenti ceramici ha trovato impiego in un ampio numero di applicazioni, in cui sia richiesta resistenza all'abrasione, all'erosione ed all'usura per strisciamento. All'azione meccanica si accompagna, in pressoché tutti gli ambienti di lavoro, seppur con diverso grado di importanza, quella della corrosione, cui tali materiali devono offrire una resistenza adeguata. Sia l'usura, nelle sue molteplici forme, che la corrosione determinano un decadimento dei materiali, di natura rispettivamente meccanica e chimica. L'azione contemporanea di entrambi i fenomeni porta, dunque, ad un processo di degrado mecano-chimico, che interviene a livello superficiale. Il danneggiamento introdotto dalla simultanea presenza dell'usura e della corrosione è sensibilmente maggiore di quello che si avrebbe sommando l'effetto dei singoli fenomeni. Si crea, infatti, un effetto sinergico tra i due meccanismi, che si traduce in un aumento del danno meccanico dovuto al processo corrosivo e, parallelamente, in un incremento del degrado chimico a causa dell'usura. Ulteriori complicazioni nascono qualora si consideri un insieme deposito/substrato. In questo caso la risposta del sistema all'azione mecano-chimica può essere influenzata dalle caratteristiche del materiale di base. La discontinuità tra riporto e substrato può modificare le proprietà tribologiche del rivestimento. E' dunque necessario garantire una sufficiente adesione, evitare la presenza di tensioni residue nel deposito e verificare che il substrato non abbia durezza significativamente inferiore rispetto al riporto, onde impedire che carichi localizzati ne provochino lo sfondamento. La presenza nel deposito di porosità e difetti passanti può mutare la resistenza a corrosione del sistema. L'esposizione del substrato all'ambiente esterno fa sì che le caratteristiche del materiale di base si vadano a sommare a quelle del rivestimento, con possibili conseguenze negative (riduzione della capacità protettiva, promozione di corrosione localizzata, etc.). Di seguito si vuole determinare, sulla base degli studi disponibili in letteratura, la natura dei meccanismi di usura e corrosione, nel caso dei rivestimenti plasma; si procede quindi con l'analisi dei singoli fenomeni, per poi valutarne l'effetto combinato.

1.4.2 Rivestimenti anticorrosione ottenuti tramite tecnica thermal spray

La protezione di un substrato metallico con un riporto thermal spray si può realizzare in diverso modo, secondo le caratteristiche del sistema. Un rivestimento integro, senza difetti o porosità che permettano il contatto tra l'ambiente esterno ed il substrato, protegge con effetto barriera, ovvero isolando il substrato dall'ambiente aggressivo. La validità della protezione dipende, quindi, dalla resistenza a corrosione, ovvero dalla vita a servizio, del deposito. In presenza di difetti nel coating, si possono presentare tre distinte situazioni, a seconda che il riporto sia anodico, inerte o catodico rispetto al substrato. Se il materiale di base è più nobile del rivestimento, la reazione catodica si svolge sulla superficie esposta del substrato, mentre le reazioni anodiche di ossidazione avvengono in corrispondenza del deposito. Il riporto protegge allora catodicamente il substrato, anche dove questo risulta scoperto. Se il rivestimento è inerte, o è più nobile del materiale di base, la protezione dalla corrosione avviene unicamente per effetto barriera. Il secondo caso risulta essere il più pericoloso: mentre il deposito è protetto catodicamente, le

reazioni di ossidazione coinvolgono la superficie del substrato. La presenza dei difetti determina una maggiore velocità di corrosione del sistema promuovendo il danneggiamento del substrato per accoppiamento galvanico (fig.1.15).

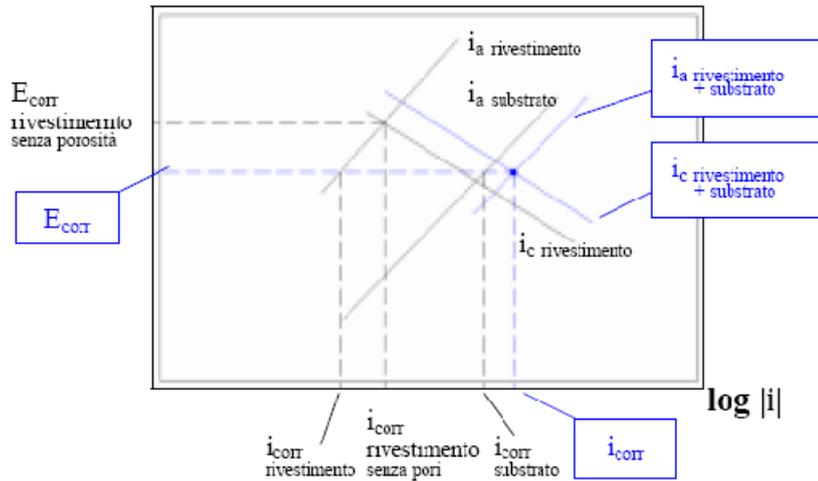


Figura 1.15: Teoria del potenziale misto: velocità di corrosione in presenza di difetti, per un substrato anodico rispetto al deposito

La differenza di dimensione tra le zone anodiche (ridotte) e quelle catodiche (estese) accentua ulteriormente il degrado del metallo di base, favorendo, come caso estremo, la tendenza alla delaminazione (fig. 1.16).

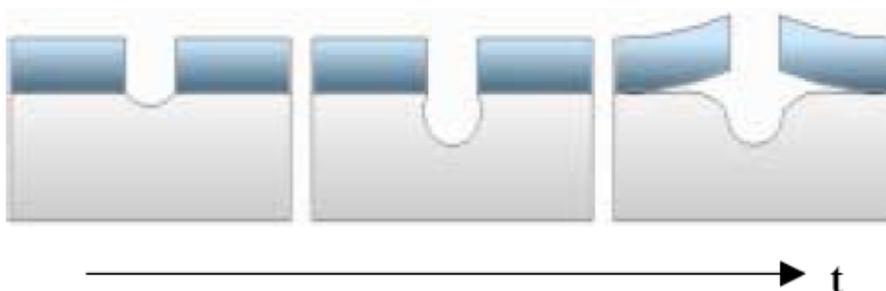


Figura 1.16: Effetto del rapporto tra area catodica e anodica

La porosità presente in un riporto thermal spray non è interamente dannosa. Ai fini della protezione dalla corrosione, la stessa viene convenientemente suddivisa in tre tipologie principali: aperta, semi-aperta e chiusa (fig. 1.17)

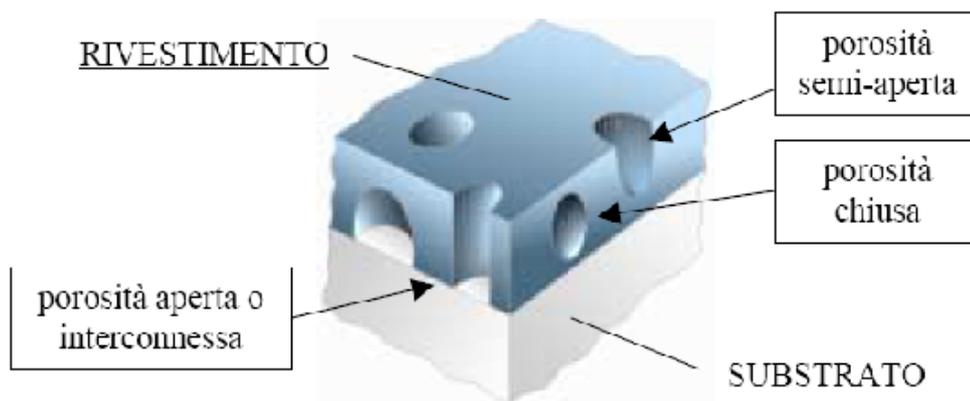


Figura 1.17: Schema semplificato delle principali tipologie di porosità

La porosità è aperta, o interpenetrante, quando realizza un collegamento tra il substrato e l'ambiente aggressivo, perdendo dunque la funzione di barriera verso l'esterno, mentre è chiusa quando è completamente isolata all'interno del rivestimento. La porosità semi-aperta è una variazione di quella aperta. In tal caso i pori, pur essendo aperti all'ambiente esterno, terminano all'interno del riporto, senza raggiungere il materiale di base. Tali cavità contribuiscono all'area del rivestimento e possono essere considerate come un caso estremo di rugosità. Sulla base della suddetta distinzione, si comprende come la sola forma di porosità pericolosa, in termini di protezione dalla corrosione, sia quella aperta. L'utilizzo delle principali tecniche di misura elettrochimica permette di valutare l'effetto della porosità aperta, individuando il grado di protezione offerto dal deposito. Particolarmente utile si rivela essere la misura del potenziale di corrosione (potenziale misto), il cui valore può dipendere dal livello di porosità interconnessa. Secondo alcuni autori, in particolare, maggiore è la frazione di superficie del substrato esposta all'ambiente aggressivo, più il potenziale si avvicina a quello caratteristico del materiale di base, discostandosi da quello del riporto, e viceversa (fig.1.18).

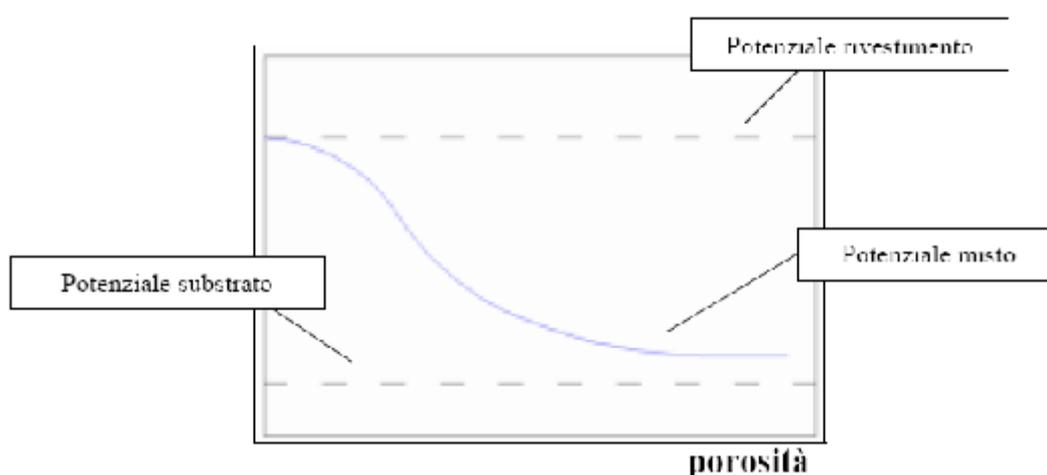


Figura 1.18: Andamento del potenziale di corrosione in funzione della porosità, per un deposito di natura catodica rispetto al substrato

Oltre a modificare l'andamento del potenziale di corrosione, la porosità aperta influenza la densità di corrente anodica nelle curve di polarizzazione. In figura 1.19a si osserva

l'effetto dello spessore sulle curve potenziodinamiche di un riporto catodico rispetto al substrato. L'aumento di corrente al diminuire dello spessore è giustificato dall'aumento della quantità di pori aperti nel deposito. Il livello medio di porosità aperta aumenta, infatti, in modo inversamente proporzionale al valore dello spessore (fig. 1.19b).

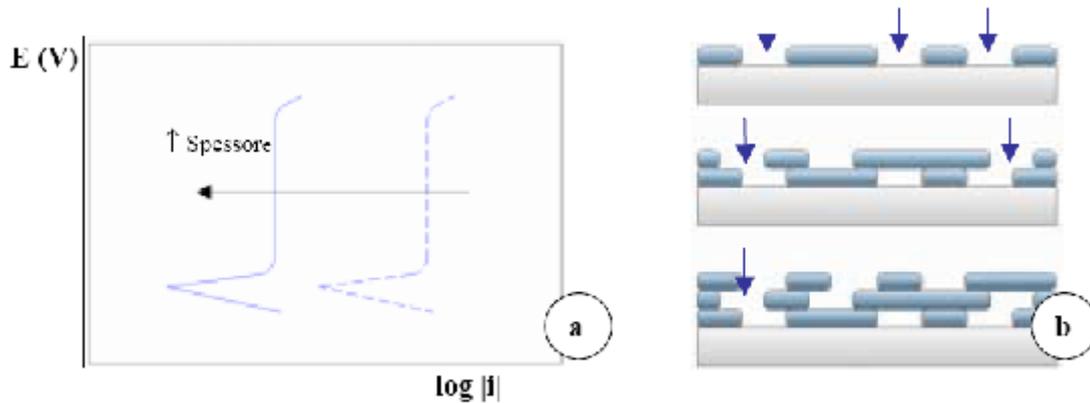


Figura 1.19: Effetto dello spessore sulla porosità (a) e sulla corrente anodica (b): all'aumentare dello spessore diminuisce il livello di porosità aperta e cala di conseguenza il valore della corrente

Il livello di corrente risente, oltre che della porosità e dello spessore dei depositi, di altri fattori, come ad esempio la presenza di ossidi. In generale, sembra che il comportamento elettrochimico si deteriori all'aumentare del contenuto di ossidi.

1.4.3 Cenni sull'usura dei materiali

Il termine “usura” comprende una serie di processi riguardanti il contatto tra corpi interessati da un moto relativo. Una vasta letteratura li ha ormai ben definiti e classificati come segue:

- usura per strisciamento (fra i corpi c'è strisciamento);
- usura per rotolamento (fra i corpi si ha rotolamento);
- usura per strisciamento-rotolamento (combinazione fra strisciamento e rotolamento);
- usura per sfregamento (fra i corpi c'è un'oscillazione di piccola ampiezza);
- usura erosiva (uno dei corpi impatta contro l'altro);
- usura abrasiva (uno dei corpi in contatto è molto più duro e abrade l'altro).

Le varie forme di usura sono, in generale, il risultato di una combinazione tra meccanismi di degrado diversi, quali l'adesione, la triboossidazione, l'abrasione e la fatica superficiale (tab.3.1).

Processo di usura	Meccanismi di usura predominanti	Esempi di sistemi tribologici
Strisciamento	Adesione Tribossidazione (Abrasione)	-cuscinetti a strisciamento; -sistemi camma-punteria (con piattello); -slitte; -accoppiamento disco freno-pastiglia; -utensili per asportazione di truciolo; -stampi per forgiatura, filatura, estrusione;
Sfregamento (fretting)	Adesione Tribossidazione	-collegamenti ad attrito o flangiati, rivettature o bullonature in presenza di vibrazioni; -contatti di interruttori elettrici;
Rotolamento	Fatica superficiale	-cuscinetti volventi; -sistema camma-punteria(con rullo);

Tabella 1.3: Relazione tra meccanismi e processi di usura

Sfregamento (fretting) Adesione Tribossidazione -collegamenti ad attrito o flangiati, rivettature o bullonature in presenza di vibrazioni; -contatti di interruttori elettrici; Rotolamento Fatica superficiale -cuscinetti volventi; -sistema camma-punteria(con rullo); Strisciamento - Rotolamento Fatica superficiale (Adesione, Tribossidazione) -fianchi dei denti degli ingranaggi; -sistema ruota-rotai; -cilindri di laminazione; Impatto Fatica superficiale (Adesione, Tribossidazione) -sistemi di martellatura; -chiusure di stampi; Abrasione da particelle dure Abrasione -componenti di sistemi di frantumazione e macinazione dei minerali; -componenti di sistemi di trasporto di materiali particellari; -lavorazioni con mole abrasive; -stampaggio per metallurgia delle polveri; -estrusori; Erosione Abrasione -tubazioni per slurries; -giranti pompe per slurries; -cicloni separatori; -palette di turbine; -sistemi di taglio water-jet; -processi di sabbiatura; Erosione per cavitazione Fatica superficiale -palette di turbine; -parti di pompe; -cuscinetti a strisciamento funzionanti ad alte velocità,

Tab. 3.1:

Il meccanismo adesivo è il risultato di una deformazione plastica delle asperità a contatto, che formano delle “giunzioni plastiche” localizzate, successivamente soggette a frattura in corrispondenza del materiale più tenero (fig.3.7a). Caratteristiche distintive dell’usura adesiva sono la deformazione plastica superficiale ed il trasferimento di frammenti di materiale sull’antagonista. Un’elevata adesione determina una maggiore deformazione plastica e favorisce l’eventuale formazione di uno strato tribologico ed il distacco di frammenti con morfologia lamellare (usura per delaminazione).

Fig. 3.6: Meccanismi di usura: adesivo (a) e abrasivo (b-c) La tribossidazione è la diretta conseguenza della combinazione di un processo ossidativo e dell’azione meccanica, in corrispondenza delle superfici in contatto. Se la velocità di strisciamento è elevata (>1m/s), o se i materiali si trovano ad alta temperatura, la notevole temperatura di flash determina una marcata cinetica di ossidazione delle asperità. L’ossido cresce fino a raggiungere uno spessore critico, per poi rompersi, formando un frammento di usura ed esponendo la superficie ad una nuova ossidazione. Se la velocità di strisciamento è molto alta (>10m/s), si può formare uno strato di ossido continuo, che si deforma plasticamente, a seguito delle elevate temperature, e che coinvolge anche le zone interne di materiale, con-

sentendo un'uniforme diffusione del calore nelle regioni sottostanti. A basse velocità di strisciamento ($<1\text{m/s}$), il meccanismo tribossidativo è favorito da bassi carichi e da elevate condizioni ossidanti. Nella fase iniziale del processo di usura si formano, per adesione o abrasione, dei frammenti metallici che restano tra le superfici a contatto e vengono in seguito frantumati, ossidati ed agglomerati. Si può quindi formare uno strato tribologico costituito da scaglie sinterizzate, dalla cui frammentazione, in seguito ad eventuali fratture fragili, si originano i frammenti di usura. Il meccanismo abrasivo si può attuare in diverso modo. Se un corpo possiede una durezza più elevata dell'altro, l'azione abrasiva è portata dalle asperità del materiale più duro (usura a due corpi, fig. 3.7b). Quando, invece, tra i corpi in contatto, che presentano durezze compatibili, si frappongono particelle molto più dure, sono queste a determinare l'abrasione (usura a tre corpi, fig.3.7c). Nel caso di materiali duttili, l'abrasione è sempre un caso intermedio tra due situazioni ideali: l'abrasione per microtaglio, che si verifica quando tutti i residui presenti in superficie vengono rimossi, e l'abrasione per aratura ideale, che si ha quando tutto il materiale fluisce plasticamente ai lati del solco. L'introduzione di un lubrificante, ovvero di una sostanza in grado di deformarsi facilmente per taglio, permette di ridurre l'attrito ed il danneggiamento cui vanno incontro due materiali in contatto. Anche in presenza di lubrificante, però, la presenza di una sollecitazione superficiale periodica può causare un danneggiamento nel materiale. Nelle zone superficiali o sub-superficiali può, infatti, nucleare ed accrescere una cricca a fatica, che può portare alla formazione di un frammento di usura. Il lubrificante può svolgere un'azione di apertura delle cricche, favorendo il danneggiamento del materiale. In aggiunta ai suddetti meccanismi di usura ce ne sono altri, anche se meno frequenti: l'usura per fusione, quella per grippaggio e quella da diffusione. Il meccanismo di usura per fusione è significativo quando la temperatura di flash è elevata a tal punto da causare la fusione delle asperità e delle zone sottostanti; il metallo fuso funge da lubrificante, determinando un basso coefficiente di attrito, ma è anche rimosso rapidamente, in forma di particelle incandescenti, causando un'elevata usura. L'usura per grippaggio si ha quando, in seguito all'applicazione di carichi elevati ed alla notevole asportazione di materiale, l'area reale si avvicina all'area nominale di contatto. L'usura per diffusione si ha in seguito ad una particolare combinazione di materiali in contatto, di pressioni e temperature elevate. Un possibile esempio è rappresentato dal taglio con utensili di metallo duro come particelle di carburo di tungsteno in matrice di cobalto. Durante il taglio l'utensile è a contatto con il truciolo, dove gli atomi di tungsteno trovano condizioni di solubilità migliori e quindi diffondono. Si indebolisce perciò la superficie dell'utensile, che può quindi essere asportata per adesione dal truciolo stesso. Si ovvia a questo inconveniente sostituendo i carburi di tungsteno con carburi termicamente più stabili, come ad esempio quelli di titanio o tantalio.

1.4.3.1 Meccanica del contatto

Nella teoria dell'attrito si distinguono due tipologie di contatto: il contatto conforme (fig. 3.7a), il contatto non conforme (fig.3.7b).

Fig. 3.7 tipologie di contatto: conforme (a) e non conforme (b)

Il contatto conforme si ha quando le superfici dei due corpi combaciano esattamente, mentre se i profili sono diversi si ha un contatto non conforme. In questo ultimo caso il contatto avviene teoricamente in un punto o lungo una linea. Nel caso di contatto conforme l'area nominale di contatto A_n (fig. 3.7a) è di estensione finita e di immediata determinazione

pari a quella dell'antagonista. In realtà, a causa delle deformazioni elastiche, anche l'area di contatto in configurazione non conforme assume una dimensione finita ma la sua determinazione è legata nel caso ideale ai soli parametri dei materiali in contatto, nel caso reale va considerato anche l'influsso del processo di usura delle superfici ed eventuali deformazioni plastiche del materiale e fenomeni di danneggiamento. Nel caso non conforme infatti si raggiungono localmente pressioni di contatto molto elevate che possono dare vita a fenomeni di danneggiamento del substrato. In queste condizioni le valutazioni preliminari degli sforzi di contatto vengono calcolati mediante la teoria di Hertz che permetta la valutazione della pressione di contatto p_0 (formula 3.1) e l'estensione dell'area di contatto (formula 3.2). Formula 3.1

Formula 3.2

Questi valori sono ricavati sotto alcune ipotesi semplificative: solidi aventi raggio di curvatura molto maggiore dell'estensione del contatto; solidi aventi comportamento lineare elastico isotropo; contatto senza attrito e caricamento statico. Per quanto riguarda l'andamento delle tensioni massime, nel caso di contatto sfera – sfera, queste sono massime sull'asse di carico, sono azioni compressive e sono tensioni principali (fig. 3.8).

Fig.3.8 andamento delle tensioni in un contatto non conforme sfera – sfera

Come appare dalla figura 3.8 σ_x , σ_y , σ_z sono massime sulla superficie mentre la tensione tangenziale massima T_{xy} non si raggiunge in superficie ma all'interno del materiale. Il valore massimo di T_{xz} si raggiunge ad una profondità $z=0.478a$ e presenta un valore di circa $0.3p_0$. Il fatto che la tensione tangenziale massima si localizzi all'interno del materiale e non in superficie assume particolare importanza per i sistemi substrato più rivestimento. In questo caso infatti la tensione tangenziale massima è parallela all'interfaccia rivestimento substrato. In queste condizioni assumono particolare importanza sia la profondità in cui si raggiunge la tensione massima, sia il suo valore in quanto se collocate in prossimità dell'interfaccia possono causare distacco del rivestimento. Inoltre per rivestimenti non massivi il valore di tensione tangenziale all'interno del materiale può determinare la propagazione di difetti sub-superficiali partendo da porosità, cricche o altre tipologie di difetti presenti. Ciò risulta problematico in quanto diventa di difficile valutazione o stato di salute del rivestimento. I valori calcolati da Herz per le tensioni di contatto non tengono conto dell'effetto dell'attrito. L'insorgere di fenomeni di attrito aggrava la situazione specialmente per quanto riguarda le tensioni tangenziali. Infatti queste assumono segno opposto rispetto all'asse del carico e l'attrito determina un aumento del valore delle stesse. Inoltre l'inversione del valore avviene in corrispondenza dell'area di contatto dove la pressione è massima. Nei rivestimenti ceramici il contatto tra campione d'antagonista è da considerarsi fragile (fig. 3.9). In questa condizione la propagazione della cricca è regolata dal valore della tensione tangenziale σ_t calcolabile mediante le formule 3.3. e 3.4.

Fig. 3.9 Dinamica del contatto fragile Formula 3.3

Formula 3.4

La formazione e propagazione di una cricca è esemplificata in figura 3.10: il carico applicato determina plasticizzazione della zona D (fig. 3.10a) con conseguente generazione di una cricca normale alla superficie (M); l'aumento del carico causa l'ingrandimento della cricca (fig. 3.10b); una diminuzione del carico determina la chiusura della cricca normale e la generazione di cricche radiali sub-superficiali (fig. 3.10c); la rimozione del carico de-

termina un accrescimento delle cricche radiali che possono causare distacco di parti del rivestimento (fig. 3.10d).

Fig. 3.10 Formazione e propagazione di una cricca sub-superficiale in condizioni di contatto fragile. La dinamica sopraccitata è esemplificativa dell'applicazione di un carico ciclico su un rivestimento fragile e della sua dinamica di danneggiamento. L'entità del danneggiamento causato dalla cricatura del rivestimento è quindi funzione delle caratteristiche del carico applicato.

1.4.3.2 Parametri termodinamici dell'attrito

I fenomeni dell'attrito sono influenzati non solo dalle proprietà meccaniche e dalle caratteristiche fisiche dei materiali in contatto ma anche da fenomeni termodinamici di adesione. La forza di adesione di due corpi (fig 3.11) è proporzionale al lavoro di adesione moltiplicato per l'area nominale di contatto (formula 3.5). Formula 3.5 $FAD \propto W_{12} \cdot A_r$
Formula 3.6

Fig. 3.11 Forza normale e di adesione

Si ottiene quindi che la forza di adesione è proporzionale al carico applicato secondo il rapporto lavoro di adesione su durezza del materiale più tenero (formula 3.7) Formula 3.7

Il lavoro di adesione è un parametro termodinamico che dipende dalla natura dei materiali a contatto. Rabinowicz propone un calcolo secondo la formula 3.8: Formula 3.8 $W_{12} = c(\gamma_1 + \gamma_2) [J/m^2]$

Dove c indica la compatibilità tribologica e γ le energie superficiali dei corpi a contatto. Il concetto di compatibilità tribologica può essere esemplificato mediante una sorta di affinità tra i due materiali a contatto. Il valore di c può essere calcolato mediante il diagramma delle compatibilità tribologiche (fig. 3.12)

Fig. 3.12 Diagramma delle compatibilità tribologiche

Materiali con legame chimico diverso sono da considerarsi incompatibili. Per i materiali ceramici, c può variare tra 0.6 e 0.36, mentre per i polimeri tra 0.8 e 0.95. Valori tipici dell'energia superficiale per diversi materiali sono riportati in tabella 3.2.

Metallo $\gamma [J/m^2]$ Ceramico $\gamma [J/m^2]$ Polimero $\gamma [J/m^2]$ Fe 1.5 Al₂O₃ 0.8 HDPE 0.035 Cu 1.1 ZrO₂ 0.53 PMMA 0.045 Al 0.9 TiC 0.9 PA6 0.05 Ni 1.7 ZrC 0.6 PVC 0.045 Ag 0.9 PTFE 0.018 Pb 0.45

Tab. 3.2 Valori dell'energia superficiale

Da quanto espresso precedentemente appare chiaro che scegliere materiali incompatibili e con bassa energia superficiale si traduce in basso lavoro di adesione. Da qui la ricerca di accoppiare materiali con basso lavoro di adesione e alta durezza per cercare di minimizzare la forza di adesione e migliorare le proprietà ad usura del tribosistema.

1.4.3.3 Attrito in accoppiamento tra ceramici

Il valore del coefficiente d'attrito nel caso di accoppiamento tra materiali ceramici dipende fortemente dal carico applicato e dalla velocità di strisciamento. A bassi valori di carico e velocità di strisciamento i valori del coefficiente d'attrito sono bassi, tipicamente

compresi tra 0.3 e 0.5, mentre in condizione di alto carico e alta velocità possono arrivare fino a 1. Per quanto affermato nel paragrafo precedente ci si potrebbero aspettare valori di coefficiente d'attrito bassi in ogni condizione di funzionamento considerando l'alta durezza e le basse energie superficiali dei ceramici. Le differenze tra le due condizioni di funzionamento sono da individuare nelle differenze della tipologia di contatto. A bassi carichi e basse velocità si osservano microframmentazioni delle asperità a contatto grazie alle elevate pressioni raggiunte localmente e con la formazione di frammenti di materiale ceramico. In questa condizione i frammenti vanno a compattarsi determinando la lisciatura delle asperità e un effetto protettivo per il ceramico. Grazie a questi due fenomeni si ottengono bassi coefficienti di usura. In condizioni tribologiche severe si instaurano condizioni di attrito fragile con aumento del coefficiente d'attrito. In queste condizioni non si ha la microframmentazione protettiva ma una frammentazione di scaglie abbastanza grosse che si collocano tra le superfici a contatto. In queste condizioni si ha comminazione dei frammenti con consumo di energia e conseguente aumento delle forze tangenziali e del coefficiente di attrito.

1.5 Procedure sperimentali

1.5.1 I materiali

Il presente lavoro si propone lo studio di rivestimenti compositi ceramico-polimero realizzati in allumina titania più PFA (politetrafluoretilene co-perfluorovinilene), depositati mediante tecnologia Air Plasma Spray. Ci si propone di determinare se l'iniezione di una polvere polimerica possa portare a miglioramenti dal punto di vista della resistenza alla corrosione e una diminuzione del coefficiente d'attrito. I due obiettivi passano attraverso la riduzione della porosità tipica dei rivestimenti plasma spray e grazie al basso coefficiente d'attrito del polimero perfluorato. I risultati sono stati confrontati con quelli del rivestimento in allumina titania tradizionale e con quelli di un rivestimento in ossido di cromo.

1.5.2 Le polveri di partenza

Per la realizzazione dei rivestimenti sono state utilizzate polveri commerciali di allumina titania (METCO 130, Sulzer Metco), ossido di cromo (2020, Saint Gobain) e PFA (Hyflon PFA P7010, Solvay Solexis). Per la realizzazione di tutti i rivestimenti è stato utilizzato il medesimo ancorante (Metco 43F-NS, Sulzer Metco). In tabella 4.1 sono riportate le composizioni e le granulometrie delle polveri utilizzate; dai dati forniti dai produttori appare quindi che il polimero e l'ossido di cromo abbiano granulometrie più sottili con picchi attorno ai $30\mu m$ per il PFA e l'ossido di cromo. Il polimero inoltre presenta una distribuzione più ristretta attorno al valore medio rispetto alle polveri ceramiche.

Polvere Composizione Granulometria [μm] Metco 43F-NS Ni 20 Cr 53/10 Metco 130 Al₂O₃ 13 TiO₂ 53 /15 2020 Cr₂O(99%) 45/10 Hyflon 7010

37/22 Tab.4.1 Composizione e granulometria delle polveri utilizzate

La morfologia delle polveri di partenza è influenzata dalle tecnologie produttive. Le polveri di ancorante sono prodotte per atomizzazione, quelle di allumina titania sono

prodotte per cladding, mentre quelle di ossido di cromo sono fuse, macinate e arrotondate (fig.4.1).

Fig. 4.1 Micrografia delle polveri ceramiche; A:Metco 130; B: 2020

La differenza di morfologia delle polveri è evidente e ha riflessi sulla struttura finale del rivestimento. Il polimero viene prodotto attraverso macinazione di una resina e la polvere risultante appare di forma sferoidale (fig. 4.2)

Fig. 4.2 Micrografia delle polveri di PFA

La morfologia delle polveri polimeriche ha minor influsso sulle caratteristiche finali del rivestimento in quanto all'atto della deposizione questa risulterà completamente fusa. Al contrario, la morfologia e la densità delle polveri di PFA sono parametri importanti per le condizioni di iniezione e permanenza nel plasma delle particelle polimeriche.

1.5.3 Parametri di deposizione

Per la realizzazione del rivestimento composito è stata necessaria un'analisi delle caratteristiche dei due materiali. Dalla tabella 4.2 appaiono evidenti le diversità tra i due materiali ed in particolare il valore di temperatura di fusione: questo parametro è quello che ha destato le maggiori preoccupazioni per la deposizione mediante tecnologia plasma spray.

Metco 130 Hyflon 7010 Densità [g/cm³] 3.6 2.12-2.17 Temperatura di fusione[°C] 2100 300-310 Viscosità dinamica allo stato fuso [Pa s]

4×10^3 Calore specifico [J/kgK] 850-900 1400 Conducibilità termica [W/mK] 26-35 0.19

Tab.4.2 Confronto Proprietà allumina titania e PFA La maggiore difficoltà risulta nel coniugare le temperature necessarie alla fusione del ceramico, per ottenere una matrice di elevata qualità, senza tuttavia degradare il polimero. Per ottenere questo risultato si sarebbero potute percorrere due vie: - diminuire la potenza fornita alla torcia determinando una sostanziale modificazione al campo termico e di velocità del plasma; - lavorare sui parametri di iniezione del polimero. Nel presente lavoro è stata scelta la seconda ipotesi in quanto la prima avrebbe introdotto un maggior numero di variabili da controllare e si sarebbe corso il rischio di non riuscire ad ottenere una matrice ceramica sufficientemente compatta. Inoltre le caratteristiche proprie della torcia plasma e dell'impianto danno maggiori garanzie di buone deposizioni con potenze sufficientemente elevate. Sono stati adottati quindi i parametri di deposizione ottimizzati per l'allumina titania. Con i parametri predefiniti sono state messe in atto due diverse tipologie di deposizione: la prima prevedeva la miscelazione delle polveri ceramica e polimerica e la loro iniezione da un unico iniettore posto nella zona più calda del plasma; la seconda prevedeva l'iniezione separata delle due polveri mediante la realizzazione di un porta iniettore mobile che consentisse l'iniezione del polimero in una zona più fredda del getto. La prima modalità di iniezione è stata definita per brevità "blend" mentre la seconda "co-injection" per identificare anche in seguito i rivestimenti ottenuti con l'una o con l'altra modalità. La miscela di polveri per l'iniezione unica (blend) è stata realizzata aggiungendo alla polvere di allumina titania l'8% in peso di PFA. Per l'iniezione separata è stato necessario realizzare un porta iniettore supplementare che permettesse la regolazione della posizione dell'iniettore del polimero. Il supporto in questione (fig. 4.3) permette di variare 3 parametri: la distanza assiale di iniezione, indicata con "a" in figura 4.3 B la distanza radiale di iniezione, indicata con "r" in figura 4.3 B l'inclinazione dell'iniettore, indicata con "θ" in figura 4.3 B

Fig. 4.3 Supporto porta iniettore supplementare (A) e parametri modificabili (B)

Aumentando le due distanze di iniezione è possibile spostare l'iniezione del polimero verso zone via via più fredde del plasma, mentre la regolazione dell'angolo determina un diverso campo di moto delle particelle. In particolare, vista la minore densità delle particelle polimeriche e la loro granulometria, si è optato per orientare l'iniettore verso valle della torcia. Dopo la sabbiatura sui campioni è stato depositato lo strato di ancorante con i medesimi parametri per tutti i campioni (tab. 4.3).

PARAMETRI ANCORANTE 43F-NS Angolo tra raffreddatori ed iniettore polvere ° 90 Argon l/min 55 Idrogeno l/min 9,5 Corrente A 600 Tensione V 73,4 Torcia plasma tipo F4 Diametro iniettore mm 1,8 Distanza radiale iniettore mm 6 Gas Polvere Ar l/min 4,2 Portata polvere g/min 60 Distanza di spruzzatura mm 180 Velocità periferica del pezzo m/min 120 Velocità trasversale della torcia m/min 19 Distanza incrocio getti mm 180

Tab. 4.3 Parametri di deposizione ancorante

PARAMETRI RIPORTO 2020 SG METCO130 Angolo tra raffreddatori ed iniettore polvere ° 90° 90° Argon l/min 65 38 Idrogeno l/min 13 14 Corrente A 650 560 Tensione V 75 66,8 Torcia plasma tipo F4 F4 Diametro iniettore mm 1,5 1,8 Distanza radiale iniettore mm 6 6 Gas Polvere Ar l/min 3,2 7 Portata polvere g/min 100 30 Distanza di spruzzatura mm 110 110 Velocità periferica del pezzo m/min 120 60 Velocità trasversale della torcia m/sec 19 7 Distanza incrocio getti mm 180 160

Tab. 4.4. Parametri di deposizione 2020SG e METCO130 Questi parametri assieme a quelli utilizzati per la deposizione dei due rivestimenti tradizionali sono da considerarsi standard e dipendono dalle informazioni fornite dal produttore delle polveri, dal produttore dell'impianto di spruzzatura oltre che dall'esperienza e dall'ottimizzazione operate in azienda. Successivamente sono stati depositati i rivestimenti tradizionali in ossido di cromo (2020SG) e allumina titania (METCO130) i cui parametri di deposizione sono riportati in tabella 4.4. Con gli stessi parametri utilizzati per l'allumina titania tradizionale è stato depositato il rivestimento composito con un unico iniettore (blend) i cui parametri di deposizione sono riportati in tabella 4.5. Da rilevare, operando in condizioni di polveri premiscelate, una seria difficoltà di scorrimento delle polveri nel dosatore.

PARAMETRI RIPORTO METCO130+PFA (Blend) Angolo tra raffreddatori ed iniettore polvere ° 90° Argon l/min 38 Idrogeno l/min 14 Corrente A 560 Tensione V 66,8 Torcia plasma tipo F4 Diametro iniettore mm 1,8 Distanza radiale iniettore mm 6 Gas Polvere Ar l/min 7 Portata polvere g/min 30 Distanza di spruzzatura mm 110 Velocità periferica del pezzo m/min 60 Velocità trasversale della torcia m/sec 7 Distanza incrocio getti mm 160

Tab. 4.5 Parametri di deposizione METCO130+PFA (Blend)

Per il rivestimento coodepositato, invece è stato necessario andare a modificare alcuni parametri (tab. 4.6). Innanzitutto è stato necessario modificare la distanza di spruzzatura in quanto, installando il supporto per l'iniettore del polimero si sarebbero potute verificare interferenze tra l'estremità del supporto e i campioni da depositare. Per questo rispetto ai parametri standard si è aumentata la distanza di spruzzatura di 15mm.

PARAMETRI RIPORTO METCO130+PFA (Co-injection) Set 1 METCO130+PFA (Co-injection) Set 2 Angolo tra raffreddatori ed iniettore polvere ° 90° 90° Argon l/min 38 43 Idrogeno l/min 14 16 Corrente A 560 630 Tensione V 66 71 Torcia plasma tipo F4 F4 Diametro iniettore ceramico mm 1,8 1,8 Diametro iniettore polimero mm 1,8 1,8 Distanza radiale iniettore ceramico mm 6 6 Distanza radiale iniettore polimero mm 14,9 9 Distanza assiale iniettore polimero mm 40 40 Angolo iniettore polimero (θ) ° 80 80 Gas Polvere ceramica (Ar) l/min 4 4 Gas Polvere polimero (Ar) l/min 4 4 Portata polvere ceramico g/min 30 40 Portata polvere polimero g/min 5 5 Distanza di spruzzatura mm 125 125 Velocità periferica del pezzo m/min 60 60 Velocità trasversale della torcia m/sec 7 7 Distanza

incrocio getti mm 160 160 Tab. 4.6 Parametri di deposizione METCO130+PFA (co-injection)

Per i due set codepositati si è scelta una distanza di iniezione del polimero pari a 40mm in direzione assiale. In direzione radiale sono state scelte due distanze 14.9mm e 9mm. L'angolo di iniezione è stato fissato per entrambe le prove a 80° basandosi, oltre che sulle considerazioni su granulometria e densità delle polveri, sull'osservazione diretta della fiamma della torcia in cabina di spruzzatura. Da rilevare durante la deposizione del primo set di rivestimento un guasto al dosatore delle polveri ceramiche che ha di fatto reso impossibile il controllo della quantità di polvere effettivamente iniettata. Per il secondo set l'impianto è stato sottoposto a manutenzione e tutti i parametri di deposizione sono stati verificabili e ripetibili. 4.2 Procedure sperimentali

Lo studio dei rivestimenti a disposizione si è articolato secondo i seguenti punti: 1. indagine preliminare dei depositi; 2. caratterizzazione elettrochimica di riporti e substrato; 3. analisi del processo di usura. L'utilizzo delle misure elettrochimiche, ha voluto determinare l'entità dei fenomeni corrosivi nei diversi casi e valutare le differenze tra i vari rivestimenti presi in esame e il substrato. Le prove di usura hanno permesso invece di ottenere delle indicazioni riguardanti il coefficiente d'attrito e la perdita in peso dei campioni.

1.5.4 Caratterizzazione microstrutturale

L'analisi preliminare dei rivestimenti si è svolta secondo le seguenti fasi: osservazione delle sezioni al microscopio ottico e al microscopio elettronico a scansione (SEM); misura della rugosità superficiale mediante rugosimetri osservazione delle sezioni misura della porosità dei campioni, tramite tecnica di analisi dell'immagine, al microscopio ottico; prove di microdurezza Vickers sulle sezioni trasversali dei campioni.

L'analisi delle sezioni al microscopio ottico, in grado di fornire fino a 1000 ingrandimenti, ha richiesto una serie di procedure. Le sezioni da analizzare, ottenute tramite troncatrice con mola diamantata, sono state inglobate in resina fenolica a caldo; i campioni sono stati quindi lucidati con carte abrasive in carburo di silicio, a grammature sempre più fini (180, 320, 600, 1200) e con panni con pasta diamantata (6 μm , 3 μm , 1 μm). Il taglio è stato effettuato in modo da garantire il minor danneggiamento possibile del rivestimento specialmente per quanto riguarda il distacco dal substrato e sbrecciature del rivestimento. La lucidatura ha richiesto particolari attenzioni in particolare per i rivestimenti compositi con l'aggiunta di PFA. Infatti per evitare il distacco delle particelle polimeriche dalla matrice ceramica è stato necessario lucidare i campioni con basse pressioni e aumentare il tempo di lucidatura con i panni con pasta diamantata. Una stima indicativa della porosità dei diversi riporti è stata ottenuta mediante la tecnica di analisi dell'immagine, applicata alle sezioni dei rivestimenti osservate al microscopio ottico. Questa procedura permette di considerare anche la porosità chiusa, in aggiunta a quella aperta. Tale tecnica risente però in modo rilevante delle valutazioni soggettive dell'operatore: è quindi utile più come termine di confronto tra i diversi materiali, che come misura in senso assoluto. Tutti i rivestimenti sono stati sottoposti a prova di rugosità utilizzando un rugosimetro Mitutoyo SurfTest SJ-201 P. Per ogni campione sono state effettuate 5 misure in direzione parallela e ortogonale alla velocità di traslazione della torcia in modo da considerare anche eventuali differenze nella tessitura primaria e secondaria dei campioni nelle due direzioni. Lungo la

sezione trasversale dei rivestimenti è stata effettuata una serie di misure di microdurezza Vickers. Queste misure sono state effettuate nella zona centrale del rivestimento mantenendosi il più lontano possibile dal substrato e dalla resina di inglobatura per evitare che le proprietà di questi materiali influenzassero la misura. La microdurezza media dei rivestimenti è stata rilevata dopo 5 misure sulla sezione, con un carico di 300 g.

1.5.5 Misure elettrochimiche

Per la caratterizzazione del comportamento a corrosione dei rivestimenti sono stati eseguiti vari test elettrochimici: misura del potenziale di libera corrosione nel tempo; misure di polarizzazione potenziodinamica (a 0.2 mV/s); Le predette misure sono state effettuate sia in presenza del deposito (non rettificato), sia sul substrato nudo, sia sull'ancorante in una soluzione aerata di NaCl al 3.5%, a temperatura ambiente. Per una maggiore comprensione del fenomeno sono state effettuate prove di durate diverse in modo da poter ricavare anche informazioni sulla porosità interconnessa dei rivestimenti. Infatti si è scelto di monitorare l'andamento del potenziale nel tempo per 12 ore e poi effettuare una curva di polarizzazione. Successivamente, per ogni materiale, è stata effettuata la medesima sequenza di prove ma limitando la durata della prova di potenziale di libera corrosione nel tempo a 3 ore. Le prove sono state condotte su campioni di forma rettangolare realizzati in acciaio inossidabile AISI 304 (fig. 4.4) sui quali sono stati depositati i rivestimenti in esame.

Fig. 4. 4 Campioni usati per le prove di corrosione. A - Cr₂O₃; B - Al₂O₃TiO₂; C - Al₂O₃TiO₂+ PFA (Blend); D - Al₂O₃TiO₂ + PFA (co-injection set 1); E - Al₂O₃TiO₂+ PFA (co-injection set 2)

Le misure sono state effettuate con potenziostati Autolab PGSTAT30 mediante il software GPES (fig. 4.5). Per la rappresentazione dei grafici i valori ottenuti sono stati normalizzati rispetto all'area di riferimento della cella utilizzata. Tutte le misure sono state condotte in una gabbia di Faraday per isolare le celle oggetto di misura da eventuali campi elettrici esterni.

Fig. 4.5 Strumentazione utilizzata per le misure di corrosione La cella di misura, impiegata in tutti i test elettrochimici, è costituita da un contenitore per l'elettrolita, in cui sono inseriti tre elettrodi (fig. 4.6): - l'elettrodo di lavoro; - un elettrodo di riferimento Ag/AgCl - un contro elettrodo al platino. L'elettrodo di lavoro è costituito dalla superficie del campione sulla quale è stato fissato il contenitore dell'elettrolita (fig. 4.6 B).

Fig. 4.6 A: cella durante una misura; B: campione con contenitore per l'elettrolita.

Le misure di potenziale nel tempo e quelle di polarizzazione potenziodinamica consentono, in accordo con quanto riportato in letteratura (cap.3), di valutare in modo attendibile la capacità protettiva del deposito. 4.5 Prove di usura

Le prove di usura sono state effettuate in una configurazione pin on disc utilizzando un tribometro CETR UMT (fig. 4.7).

Fig. 4.7 Tribometro Cetr utilizzato per le prove di usura.

Il tribometro in questione permette il completo controllo dei parametri di prova tramite l'unità di controllo computerizzata e il software dedicato UMT. In particolare sono disponibili 16 canali per l'acquisizione dati e 3 controllori computerizzati per il monitoraggio in

tempo reale dei parametri di prova. L'unità di test è fondamentalmente divisa in due parti: quella superiore alla quale viene fissato l'antagonista e quella inferiore dove viene collocato il provino da testare (fig 4.8).

Fig. 4.8 Campioni per prove di usura La parte superiore è dotata di due sistemi di posizionamento motorizzati (tab. 4.7) dotati di encoder di posizione ad alta precisione con i quali è possibile determinare la posizione e l'entità del carico applicato sul campione. Il sensore che rileva le forze realizza infatti un controllo a retroazione sul sistema di posizionamento verticale in modo da garantire un carico costante durante tutto l'arco della prova. La parte inferiore, sulla quale viene fissato il campione, trasmette il moto al campione (fig 4.9) e anche in questo caso è presente un encoder di posizione (tab. 4.8).

Fig. 4.9 Particolare del tribometro

Sistema di posizionamento Escursione massima [mm] Velocità [mm/s] Risoluzione [μm]
 Verticale 150 0.001-10 0.1 Orizzontale 75 0.01-10 2 Tab. 4.7 Caratteristiche dei sistemi di posizionamento dell'antagonista

Tipo di moto conferito al campione Velocità di rotazione massima [giri/min] Carico massimo applicabile [N] Temperatura massima raggiungibile [$^{\circ}\text{C}$] Rotatorio 3000 1000 1000
 Tab. 4.8 Caratteristiche della camera portacampione

Le prove sono state condotte in condizioni di attrito secco in due condizioni di carico e con due diversi antagonisti. Le due configurazioni vanno a simulare condizioni di usura moderata e severa per valutare il comportamento del materiale di base e i rivestimenti. Le prove sono state condotte a velocità di strisciamento costante pari a 0.5 m/s e per un tempo di un'ora. La distanza di strisciamento corrispondente è pari a 1800m. La distanza di strisciamento è considerevole in modo tale da essere sicuri di porsi al di fuori da condizioni di rodaggio (run-in) e per poter apprezzare eventuali variazioni del coefficiente di attrito nel tempo e la durata dei rivestimenti in esame. Tutte le prove sono state condotte a temperatura ambiente. Le prove in condizione di usura moderata sono state effettuate con i parametri riportati in tabella 4.9. Su ogni campione sono state effettuate 5 prove variando il raggio di prova di due millimetri tra una prova e l'altra (fig.4.10).

Fig. 4.10 Schematizzazione delle condizioni di prova Carico applicato Fz [N] 3,3 3,3 3,3 3,3 3,3 3,3 Raggio di prova [m] 0,012 0,014 0,016 0,018 0,02 Velocità di strisciamento [m/s] 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5

Ω [rad/s] 41,66667 35,71429 31,25 27,77778 25 Velocità di rotazione campione [rpm] 398,0892 341,2193 298,5669 265,3928 238,8535

Sfera - Antagonista

Materiale WC WC WC WC WC Diametro [mm] 3,2 3,2 3,2 3,2 3,2

Pressione di contatto max [MPa]* 1965 1965 1965 1965 1965 Profondità della Pmax [μm]* 13,59 13,59 13,59 13,59 13,59 Shear Max [MPa]* 609,1 609,1 609,1 609,1 609,1 Contatto [mm]* 0,028 0,028 0,028 0,028 0,028 Area contatto [mm²]* 0,000615 0,000615 0,000615 0,000615 0,000615 Tab. 4.9 Parametri utilizzati per le prove di usura in condizioni di usura moderata. (*parametri del contatto teorici calcolati secondo la teoria di Hertz per contatti non conformi)

La velocità di strisciamento è stata mantenuta costante variando il numero di giri del campione. Il sensore utilizzato permette la rilevazione del carico applicato e della componente della forza risultante dall'attrito con il provino. Per le prove a basso carico è stato utilizzato un sensore con un range di misurazione compreso tra 0.1 e 10 N con una risoluzione

di 0.5 mN. La sfera utilizzata per la prova ha 3.2mm di diametro ed è realizzata in carburo di tungsteno.

Le prove in condizioni di usura severa sono state effettuate con i parametri riportati in tabella 4.10. Su ogni campione, in questa configurazione è stato possibile effettuare due prove variando il raggio tra una e l'altra di 4 millimetri.

Carico applicato Fz [N] 30 30 30 30 Raggio di prova [m] 0,02 0,016 0,02 0,016 Velocità di strisciamento [m/s] 0,5 0,5 0,5 0,5

Ω [rad/s] 25 31,25 25 31,25 Velocità di rotazione campione [rpm] 238,8535 298,5669 238,8535 298,5669

Sfera - Antagonista

Materiale AISI440 AISI440 WC WC Diametro [mm] 9,5 9,5 9,5 9,5

Pressione di contatto max [MPa]* 1507 1507 1985 1985 Profondità della Pmax [μm]* 46,73 46,73 40,76 40,76 Shear Max [MPa]* 467,3 467,3 615,5 615,5 Contatto [mm]* 0,097 0,097 0,084 0,084 Area contatto [mm²]* 0,007386 0,007386 0,005539 0,005539
Tab. 4.10 Parametri utilizzati per le prove di usura in condizioni di usura severa. (*parametri del contatto teorici calcolati secondo la teoria di Hertz per contatti non conformi)

Per questa serie di prove sono state scelte sfere di materiale diverso per poter valutare la risposta dei rivestimenti a diversi antagonisti. Per le prove ad alto carico è stato utilizzato un sensore con un range di misurazione compreso tra 10 e 1000 N con una risoluzione di 50 mN. Le sfere utilizzate per la prova hanno 9.5 mm di diametro sono realizzate in carburo di tungsteno o in acciaio AISI440.

Al termine delle prove si è proceduto secondo i seguenti punti: - misure delle perdite in peso; - analisi al microscopio stereoscopico dello stato superficiale dei campioni in corrispondenza delle tracce di usura; - osservazione della superficie dell'antagonista dopo i test. La perdita in peso dei campioni è stata calcolata facendo la differenza tra i valori delle pesate prima e dopo la prova di usura. Tutti i provini sono stati accuratamente puliti con acetone prima di ogni misura, in modo da ricavare dei risultati affidabili.

1.6 Risultati e conclusioni

5.1 Caratterizzazione microstrutturale

In questo capitolo sono riportati i risultati delle analisi effettuate sui diversi rivestimenti e sul materiale di base. Per quanto riguarda la caratterizzazione micro strutturale dei rivestimenti sono state eseguite osservazioni delle sezioni, misurazione degli spessori, misure di porosità e microdurezza. Per una migliore valutazione della presenza del polimero all'interno della matrice ceramica è stata effettuata una osservazione delle sezioni al microscopio elettronico a scansione e sono state effettuate microanalisi sia sulla superficie che sulla sezione.

5.1.1 Misure di rugosità

Le misure di rugosità effettuate sui rivestimenti tal quale hanno evidenziato una rugosità elevata per tutti i campioni (tab. 5.1). Campione Cr₂O₃ Al₂O₃TiO₂ Al₂O₃TiO₂ + PFA BLEND Al₂O₃TiO₂ +PFA CO-INJ SET1 Al₂O₃TiO₂ +PFA CO-INJ SET2 Rugosità media Ra [μm] 3.1 5.43 5.5 7.1 4.48 Spessore medio rivestimento [μm] 330 250 316 110

650 Spessore Medio ancorante [μm] 40 50 60 50 50 Porosità media [%] 4.5 5.5 6.5 / 13
Durezza media [HV0.3] 1197 1013 819 / 850 Tab. 5.1 Valori di rugosità, spessore, porosità e durezza

Tra questi, i valori più bassi sono stati ottenuti con l'ossido di cromo e ciò è probabilmente dovuto alla granulometria delle polveri di partenza ed alla loro forma. Infatti le polveri di ossido di cromo hanno una forma arrotondata a differenza di quelle di allumina titania che sono più spigolose e presentano una dimensione media minore (tab. 4.1). Il valore ottenuto si presenta allineato con i valori noti dalla letteratura ed addirittura lievemente inferiore. Per il rivestimento realizzato in allumina titania la rugosità è maggiore di quella dell'ossido di cromo ma, come accennato precedentemente, il valore è da attribuirsi alla granulometria e forma delle polveri. Per i rivestimenti compositi si è notato un comportamento diverso: il rivestimento ottenuto con iniezione singola (blend) ha evidenziato un valore del tutto simile a quello del rivestimento in allumina titania tradizionale il secondo set di rivestimento codepositato ha invece indicato valori di rugosità più bassi. Questa differenza può essere ricondotta alla maggior presenza di polimero nella matrice polimerica del secondo set di rivestimento codepositato che ha ridotto la rugosità appiattendosi i picchi dovuti alla forma spigolosa delle polveri. Il PFA, infatti, quando utilizzato come rivestimento permette di ottenere rivestimenti con buoni livelli di finitura superficiale. Il valore più alto in assoluto è quello del primo set di rivestimento codepositato. Tali valori sono da considerarsi non significativi in quanto durante la deposizione di questo set di campioni un guasto ha determinato il malfunzionamento del dosatore della polvere ceramica rendendo di fatto impossibile il controllo del rapporto ceramico / polimero iniettato. Per questo set in seguito non verranno condotte le misure di porosità e durezza in quanto la microstruttura ottenuta non lo consente.

5.1.2 Misure di spessore

I rivestimenti plasma spray sono ottenuti mediante la deposizione di una serie di gocce di materiale fuso che impatta sul substrato appiattendosi e solidificando dando vita al rivestimento. Il controllo dello spessore viene ottenuto regolando il numero di passate della torcia sul pezzo da rivestire. Lo spessore ottenibile è perciò un parametro pienamente controllabile dal produttore. I rivestimenti in ossido di cromo e allumina titania sono stati realizzati con questa logica e cioè il loro spessore è quello che viene normalmente depositato presso l'azienda nella quale sono stati realizzati i rivestimenti. I rivestimenti compositi sono ottenuti con il medesimo numero di passate e ciò permette un confronto con il materiale tradizionale. Le rilevazioni effettuate sui singoli provini hanno mostrato una certa variabilità, a causa della elevata rugosità superficiale dei riporti e della irregolarità dell'interfaccia con il substrato che è stato sabbiato prima della deposizione. Dai valori riportati in tabella 5.1 si nota come i rivestimenti compositi abbiano entrambi valori di spessore più elevati del rivestimento tradizionale. Questa differenza è meno marcata per il blend mentre per il secondo set di rivestimento ottenuto per doppia iniezione, il valore ottenuto è sensibilmente maggiore. L'influenza della presenza del polimero è stata sicuramente superiore nel caso della doppia iniezione.

5.1.3 Misure di Porosità

I valori di porosità apparente sono stati raccolti mediante tecniche di analisi dell'immagine a venti ingrandimenti. Sono state analizzate le sezioni dei rivestimenti depositati dopo inglobatura e lucidatura.

Fig 5.1 Micrografia a 20 ingrandimenti originali del rivestimento in ossido di cromo

Come appare dai valori riportati in tabella 5.1, il valore della porosità dell'ossido di cromo è il più basso, seguito da quello del rivestimento tradizionale in allumina titania. La compattezza del rivestimento in ossido di cromo è ben evidente in figura 5.1 nella quale si può notare come la porosità sia di dimensioni ridotte e uniformemente distribuita nella matrice. La porosità tipica dei rivestimenti in allumina titania si presenta invece di dimensioni maggiori e quindi meno distribuita nella matrice (fig. 5.2). Entrambi i valori di porosità apparente ottenuta sono da considerarsi buoni, visti i dati reperibili in letteratura.

Fig. 5.2 Micrografia a 20 ingrandimenti originali rivestimento in allumina titania

Andiamo ora ad analizzare la porosità dei rivestimenti compositi; come accennato in precedenza non è stato calcolato il valore della porosità del primo set di rivestimento coodepositato. I dati ricavati dall'analisi di diverse sezioni hanno evidenziato notevoli oscillazioni tra campioni della stessa tipologia a causa di evidenti macroporosità localmente presenti nei campioni. In prima approssimazione, effettuando l'analisi della porosità con microscopio ottico a 20 ingrandimenti, in questi rivestimenti non è stato possibile distinguere le macroporosità da agglomerati polimerici. Anche per la porosità, come per lo spessore, si notano comportamenti sostanzialmente diversi (tab 5.1): il rivestimento realizzato attraverso un'unica iniezione presenta valori non molto superiori a quelli dell'allumina titania; il rivestimento realizzato per co-iniezione delle polveri ha valori superiori al doppio della porosità del rivestimento tradizionale.

Fig. 5.3 Micrografia a 20 ingrandimenti originali rivestimento in allumina titania + PFA (Blend)

Dall'analisi delle immagini possiamo correlare il valore della porosità apparente alla percentuale di polimero presente nel rivestimento. Infatti gli agglomerati polimerici ad un'analisi ottica sono del tutto analoghi alla porosità tipica del materiale. Nel rivestimento realizzato mediante iniezione unica (fig. 5.3) la microstruttura appare del tutto analoga a quella del rivestimento privo di polimero se non per una porosità più alta dell'1%. Da questo dato possiamo dedurre che la mancanza di polimero nel rivestimento realizzato premiscelando le polveri e spruzzandole con un unico iniettore può essere ricondotta ad una evaporazione del polimero a causa dell'iniezione in una zona a temperatura troppo elevata. Ciò ha determinato soltanto la deposizione di quelle particelle che per la loro granulometria non sono riuscite a rimanere nel plasma e che quindi sono state soggette ad uno stress termico inferiore.

Fig. 5.4 Micrografia a 20 ingrandimenti originali rivestimento allumina titania + PFA (co-injection set 2)

Per il secondo set di rivestimento coodepositato (fig. 5.4) il valore elevato di porosità apparente è determinato da una microstruttura caratterizzata da un maggior numero di macropori accompagnati però da una porosità più fina e maggiormente dispersa nella matrice. In questo set di rivestimento possiamo quindi supporre una maggiore presenza di polimero nella matrice. Questo fatto va a sottolineare come le condizioni di iniezione del polimero si riflettano profondamente sulla struttura del rivestimento ottenuto. Una maggiore presenza è indice di condizioni di spruzzatura tali da garantire al polimero di non degradare termicamente. Dal primo set di rivestimento realizzato per coodeposizione (fig. 5.5) possiamo trarre alcune considerazioni relative all'importanza del controllo dell'iniezione delle polveri. Da questo rivestimento appare chiaro che la mancanza della matrice ceramica determina una riduzione dello spessore superiore al 50% e la totale assenza delle proprietà meccaniche.

Fig. 5.5 Micrografia a 50 ingrandimenti originali rivestimento Allumina titania + PFA (co-injection set 1)

5.1.4 Misure di microdurezza

Lungo la sezione trasversale dei rivestimenti sono state portate a termine delle misure di microdurezza Vickers, con un carico di 300 g (HV0.3). Per i due rivestimenti tradizionali i valori di durezza si confermano buoni, come le altre proprietà fino ad ora analizzate, e si assestano su valori superiori ai 1000 HV (tab. 5.1).

Fig. 5.6 Impronta prova di microdurezza Vickers: A - Cr₂O₃; B - Al₂O₃TiO₂

Le impronte dell'indentatore risultano ben definite e nel caso dell'ossido di cromo (fig. 5.6 A) si nota la cricatura del rivestimento. L'allumina titania invece non mostra segni di danneggiamento a seguito della prova di microdurezza (fig. 5.6 B).

Fig. 5.7 Impronta prova di microdurezza Vickers: A - Blend; B - Co-injecton set 2

Come appare dai dati riportati in tabella 5.1 i risultati dei due rivestimenti compositi sono più bassi ma non presentano differenze così marcate quanto i valori di spessore porosità. Dall'analisi delle immagini vediamo come l'impronta nel caso del blend sia molto poco definita (fig. 5.7 A) e di difficile rilevazione. In questo caso il rivestimento appariva come se fosse stato sfondato. Nel caso del rivestimento realizzato per doppia iniezione vediamo come la definizione dell'impronta sia maggiore, ma come la porosità circostante influisca sulla dimensione della stessa impronta (fig. 5.7 B). La maggiore porosità determina quindi un abbassamento del valore di durezza rilevato. Considerata una differente quantità di polimero effettivamente presente in matrice tra i due rivestimenti compositi, e più precisamente una quantità più elevata nel rivestimento realizzato per doppia iniezione, possiamo supporre che questa differenza non sia così rilevante per il valore di durezza del rivestimento e che sia sufficiente una quantità limitata di polimero per determinare un abbassamento di questa proprietà.

5.1.5 Microscopia elettronica e microanalisi

Per una migliore comprensione sulla presenza e distribuzione della componente polimerica è stata effettuata una serie di osservazioni al microscopio elettronico a scansione e una serie di microanalisi sia sulla superficie dei campioni che sulla sezione. I rivestimenti in ossido di cromo e allumina titania non sono stati sottoposti a questa tecnica di analisi in quanto la loro microstruttura è già nota. Questa tecnica invece ha permesso di apprezzare la presenza del PFA all'interno di quelle che sembravano macroporosità e di constatare una buona continuità tra fase polimerica e fase ceramica. Le dimensioni delle zone in cui è stato riscontrata la presenza di polimero hanno evidenziato dimensioni abbastanza importanti (possono raggiungere i 50 μm). Queste dimensioni indicano la tendenza del polimero a depositarsi sotto forma di agglomerati considerando che la granulometria media della polvere di PFA è compresa tra i 22 μm e i 37 μm con un picco attorno ai 30 μm . Ciò non esclude che siano presenti polveri di dimensioni maggiori ma la probabilità è sicuramente più bassa. Appare quindi chiaro come il polimero non risulti finemente disperso nella matrice e la sua presenza in agglomerati grossolani non abbia ricadute sulla sigillatura della porosità più fine che rimane comunque presente. La conferma della presenza del polimero è stata ottenuta confrontando le immagini ottenute in backscattering (fig. 5.8) con quelle in secondario. Dalle prime si individuano le zone più scure (di natura polimerica); dalla seconda si apprezza la morfologia di queste zone e si può valutare se il polimero riempie o meno la porosità (fig. 5.9).

Fig. 5.8 Micrografia elettronica (BSD) della sezione del rivestimento allumina titania +PFA (Blend)

Fig.5.9 Micrografia elettronica (secondario) della sezione del rivestimento allumina titania +PFA (Blend)

Dalle immagini così ottenute è possibile apprezzare la porosità e la distribuzione del polimero. Nel campione realizzato per iniezione unica (blend) si apprezza la buona compattezza ma, come sottolineato precedentemente la scarsa distribuzione del polimero nella matrice. Per avere un'ulteriore conferma della distribuzione del polimero sono state effettuate delle microanalisi per confermare la composizione delle due strutture osservate nelle immagini precedenti. Posizionando spettri puntuali è stato possibile apprezzare la diversa composizione dei due componenti del rivestimento. La figura 5.10 riporta il posizionamento dello spettro per l'analisi della parte polimerica mentre la figura 5.11 quello per la componente ceramica.

Fig. 5.10 Riferimento posizionamento spettri per la microanalisi: Spettro 1 – PFA. Rivestimento allumina titania +PFA (Blend)

Da questa analisi è arrivata la definitiva conferma di quanto affermato in precedenza: gli elementi chimici rilevati nei due spettri non lasciano dubbi sulla natura dei materiali. Infatti il polimero è perfluorato e quindi nella sua composizione (tab. 5.2; fig. 5.12) ritroveremo prevalentemente carbonio e fluoro, mentre nella composizione della matrice ceramica (tab. 5.3; fig. 5.13) alluminio, titanio e ossigeno.

Fig. 5.11 Riferimento posizionamento spettri per la microanalisi Spettro 2 – matrice ceramica. Rivestimento allumina titania +PFA (Blend)

Dal confronto dei risultati ottenuti appare chiaro come l'alta concentrazione di fluoro e di carbonio nello spettro 1 siano chiaramente indicativi della presenza del polimero. Un'analisi di questo tipo è però qualitativa e non permette una valutazione precisa di tutti gli elementi presenti, per cui quelli rilevati in quantità limitate e la cui presenza non è giustificata, sono da considerarsi spettri di emissività secondaria di altri elementi presenti. Per lo spettro 1 questa considerazione è da considerarsi applicabile al silicio, calcio e ferro. Considerazioni analoghe possono essere applicate allo spettro 2 per il carbonio. Infatti il valore del 3.61% non è da considerarsi sufficiente viste le caratteristiche dell'elemento. La presenza di silicio e ferro nella matrice potrebbe essere tollerabile in quanto anche la normativa prevede la presenza di percentuali minime di questi due elementi (Si<0.5%; Fe<1%) ma visti i valori ottenuti è da considerarsi trascurabile.

Elemento	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Conc.	Corrn.	Sigma	C
C	3.22	0.5299	18.33	1.34	27.06	O	3.38	0.9643	10.59
F	9.00	0.4655	58.32	1.45	54.43	Al	1.54	0.7026	6.59
Si	0.23	0.7468	0.95	0.18	0.60	Ca	0.27	1.0166	0.79
Ti	0.47	0.8459	1.69	0.28	0.63	Fe	0.76	0.8365	2.73
			0.40	0.87					

Totale

100.00

Tab. 5.2 Analisi Composizione spettro 1 di fig. 5.8

Fig. 5.12 Spettro 1 Rivestimento allumina titania +PFA (Blend)

Elemento	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%	Conc.	Corrn.
----------	-----	-----------	---------	---------	---------	-------	--------

Sigma

C 1.15 0.2910 3.61 0.85 5.94 O 49.56 0.8927 50.56 0.68 62.47 Al 39.01 0.9010 39.44
0.56 28.89 Si 0.24 0.5941 0.37 0.10 0.26 Ti 4.80 0.8250 5.30 0.19 2.19 Fe 0.65 0.8283
0.72 0.14 0.25

Totale

100.00

Tab. 5.3 Analisi composizione spettro 2 di fig. 5.9

Fig. 5.13 Spettro 2 Rivestimento allumina titania +PFA (Blend)

Fig. 5.14 Micrografia elettronica (BSD) di rivestimento alumina titania + PFA (co-injection set 1) dopo metallizzazione.

Dall'analisi del primo set di rivestimento realizzato per coiniezione (fig. 5.14) è apparsa ulteriormente evidente la presenza di grossi agglomerati polimerici e la bassa percentuale di matrice depositata. Dall'immagine è evidente il danneggiamento causato dall'asportazione di materiale da questo rivestimento in seguito al taglio e alla lucidatura. Un danneggiamento così evidente non è stato individuato negli altri campioni e per tanto ci dà informazioni sulla bassa coesione di questo rivestimento. Per il secondo set di rivestimento realizzato per coiniezione è stata osservata anche la superficie (fig. 5.15) per valutare anche in questo caso la presenza o meno di PFA. In questo caso non è stato possibile operare una prima valutazione della distribuzione confrontando le immagini ottenute a causa dell'elevata rugosità del rivestimento. Infatti, l'immagine in secondario della superficie tal quale senza operazioni di lucidatura, non ha permesso l'individuazione delle zone in cui localizzare il polimero.

Fig. 5.15 Micrografia elettronica (BSD) della superficie del rivestimento allumina titania + PFA (co-injection set2)

La microanalisi è stata effettuata considerando ampia zona di superficie (fig. 5.16) e ha dato conferma della presenza di polimero anche sulla superficie del rivestimento e ciò appare una conferma anche al valore di rugosità rilevato per questo rivestimento. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 5.4 e lo spettro in figura 5.17. Anche in questo caso dall'analisi vengono individuate piccole percentuali di silicio e ferro da ritenersi però trascurabili.

Fig. 5.16 Riferimenti posizionamento spettri per la microanalisi: Spettro 5 – superficie Rivestimento alumina titania + PFA (co-injection set 2)

Elemento App Intensity Weight% Weight% Atomic% Conc. Corr. Sigma C 2.28 0.3269
4.88 0.73 7.96 O 54.01 0.8467 44.61 0.74 54.66 F 2.91 0.1976 10.28 0.86 10.61 Al 39.47
0.8530 32.36 0.52 23.51 Si 0.16 0.6231 0.18 0.07 0.13 Ti 8.80 0.8316 7.40 0.20 3.03 Fe
0.33 0.8293 0.28 0.11 0.10

Totale

100.00

Tab. 5.4 Analisi composizione spettro 5 di fig. 5.14

Fig. 5.17 Spettro 5 Rivestimento alumina titania + PFA (co-injection set 2)

Fig. 5.18 Micrografia elettronica (BSD) di rivestimento alumina titania + PFA (co-injection set 2)

Fig. 5.19 Micrografia elettronica (secondario) di rivestimento alumina titania + PFA (co-injection set 2) Si è poi proceduto all'analisi della sezione del medesimo rivestimento per valutare nuovamente la distribuzione del polimero nella matrice. Dalle immagini ottenute (fig. 5.18, fig. 5.19) si nota immediatamente una maggiore presenza di polimero nella matrice. Questo set di rivestimento presenta, a differenza del blend (fig. 5.8, fig. 5.9), una maggiore porosità di dimensioni ridotte, diffusa in tutta la matrice. Dalle immagini precedenti appare inoltre come ci sia buona continuità tra polimero e matrice ceramica. La presenza di lievi differenze tra le due fasi va associata alle diverse durezza che hanno determinato una differente rimozione di materiale durante le fasi di lucidatura dei campioni. In particolare si nota come la rimozione di polimero sia maggiore. Per valutare la dispersione del PFA nella matrice è stata effettuata una microanalisi su un'ampia zona di rivestimento (fig. 5.20).

Fig. 5.20 Area di rivestimento alumina titania + PFA (co-injection set 2) su cui è stata effettuata la microanalisi

Nella figura 5.21 è riportata la distribuzione dei vari elementi del rivestimento. Si notano ancora agglomerati di polimero (fluoro) di notevoli dimensioni ma appare anche la presenza di PFA in aggregati di dimensioni minori e con una maggiore dispersione nella matrice.

Fig. 5.21 Distribuzione degli elementi all'interno del rivestimento

5.2 Misure di corrosione

I rivestimenti plasma spray sono comunemente utilizzati per la protezione dalla corrosione. Il meccanismo di protezione che si realizza è l'effetto barriera in quanto il riporto ceramico evita il contatto tra l'ambiente corrosivo e il substrato. In quest'ottica la porosità interconnessa diventa un parametro fondamentale per l'effettiva garanzia di protezione. Infatti se la porosità mette in contatto il substrato all'ambiente aggressivo viene vanificato il meccanismo di protezione. Su tutti i rivestimenti vengono quindi operate procedure di sigillatura mediante varie tipologie di resine. Nelle misure che sono state effettuate si è voluto testare i rivestimenti sia sigillati che non, per poter ricavare informazioni sulle caratteristiche dei rivestimenti anche senza il sigillante e poter valutare se l'iniezione del polimero potesse avere riflessi positivi dal punto di vista della protezione dalla corrosione. Per queste prove i campioni sono stati realizzati in acciaio inossidabile AISI 304, un materiale che per la sua capacità di passivarsi offre valide garanzie di resistenza alla corrosione. In alcune applicazioni, a causa di ambienti estremamente aggressivi, anche questo acciaio mostra segni di corrosione. Si rende quindi necessario realizzare rivestimenti che offrano maggiori garanzie di protezione. In questa logica un rivestimento in ossido ceramico è apparso quello più adatto. A sfavore dei rivestimenti ottenuti mediante tecnologia plasma spray gioca però la porosità che vanifica le caratteristiche del rivestimento. Dalle analisi effettuate il comportamento a corrosione dei rivestimenti non sigillati non ha dato risultati confortanti. Le prove sono state condotte sia sul materiale base tal quale che sui campioni rivestiti. Dai risultati ottenuti dalle misure di potenziale di libera corrosione nel tempo sono apparsi andamenti completamente differenti (fig. 5.22). Tutti i campioni rivestiti hanno evidenziato un potenziale di libera corrosione più basso rispetto a quello del solo acciaio inossidabile. Inoltre gli andamenti risultanti, per un tempo di immersione pari a 12 ore, sono stati opposti: l'acciaio si è portato da valori leggermente negativi di potenziale di libera corrosione a potenziali leggermente positivi, con una prima parte della curva a pendenza maggiore fino a valori vicini allo zero e poi con pendenze minori e tendenti al

valore asintotico di 0.1 volt; I campioni rivestiti hanno evidenziato un comportamento opposto mostrando una diminuzione del potenziale di libera corrosione per un intervallo di tempo prossimo alle tre ore per l'ossido di cromo e prossimo a sei ore per i rivestimenti a base allumina titania per poi mantenersi costanti su questo valore per tutta la durata della prova. I valori finali di potenziale di libera corrosione dei campioni rivestiti si è collocato tra -0.3 e -0.4 volt. Un comportamento così diverso ha richiesto un'ulteriore prova: si è deciso di andare a valutare il potenziale di libera corrosione nel tempo del solo ancorante. Il risultato ottenuto (curva viola in fig. 5.22) ha indicato un andamento simile a quello dei campioni rivestiti stabilizzandosi rapidamente a valori prossimi a -0.25 V. Ciò significa che il sistema acciaio inossidabile più ancorante assume valori di potenziale di libera corrosione nel tempo più bassi a quelli del solo acciaio ma più alti di quelli che si ottengono dall'applicazione del rivestimento. Dall' analisi di questi risultati si può dedurre che se rivestimenti di questo tipo non vengono sigillati si ha una rapida infiltrazione dell'elettrolita fino all'interfaccia rivestimento – ancorante dove si determinano dei processi di crevice corrosion a causa dell'inacidimento locale della soluzione dovute alla diminuzione dell'aerazione. Andando a valutare ora più nel dettaglio il comportamento dei rivestimenti compositi vediamo che i rivestimenti ottenuti per doppia iniezione hanno un comportamento leggermente migliore. Infatti il potenziale a cui tendono è più alto, anche se di poco rispetto al rivestimento in allumina titania tradizionale ed al blend. Inoltre necessitano di un tempo più lungo per raggiungere il valore asintotico. Questo valore può essere ricondotto a due fattori per il primo set di rivestimento coodepositato: possiamo veramente supporre che il polimero abbia reso più difficile l'infiltrazione dell'elettrolita fino al substrato considerando anche il fatto che lo spessore del rivestimento era il minore del lotto; per il secondo set il merito di questo comportamento è da attribuire all'azione combinata del polimero e dello spessore del rivestimento che era il maggiore.

Fig. 5.22 Confronto delle curve del potenziale di libera corrosione nel tempo dei vari rivestimenti in esame

Questi due fattori presumibilmente hanno ridotto la porosità interconnessa dei rivestimenti coodepositati fino a portarla a livelli di quella dell'ossido di cromo che ha i valori di porosità più bassi (tab. 5.1). L'andamento delle curve dei materiali a base allumina titania è però rimasto lo stesso per tutti i rivestimenti, con tempi più lunghi rispetto a quelli dell'ossido di cromo per raggiungere l'equilibrio. Da questo andamento possiamo supporre che la porosità dell'allumina titania offra una maggiore resistenza all'infiltrazione e quindi che l'elettrolita necessiti di più tempo per bagnare completamente tutte le zone all'interfaccia. Questo comportamento però è vanificato da una percentuale di porosità maggiore che determina il potenziale di corrosione maggiormente elettronegativo dovuto a aree di contatto maggiori. I risultati ottenuti sono indice di una insufficiente riduzione della porosità ma se si riuscisse ad ottenere dispersioni di polimero tali da interessare uniformemente la matrice la riduzione potrebbe essere più consistente.

Fig. 5.23 Confronto delle curve di polarizzazione dei vari rivestimenti in esame

Passando ora alla valutazione delle curve di polarizzazione (fig. 5.23) si può notare come la corrente anodica risulti più elevata per il solo ancorante, e più bassa per i campioni rivestiti. Questa considerazione è relativa al valore ottenuto normalizzando rispetto all'area della cella. Dobbiamo però considerare che nei campioni rivestiti le aree interessate a fenomeni corrosivi sono sensibilmente più piccole e che quindi localmente i valori di corrente saranno più elevati. I fenomeni di corrosione localizzata che si realizzano all'interfaccia rivestimento ancorante saranno più intensi di quelli corrosione uniforme

che avvengono sulla superficie dell'ancorante. Confrontando ora i valori ottenuti dai soli materiali compositi (fig. 5.24) vediamo che i risultati ottenuti non mostrano particolari differenze. Come apparso anche dalle curve di potenziale di libera corrosione il potenziale maggiormente elettronegativo dei due è quello del blend mentre le correnti di sia anodiche che catodiche assumono valori simili.

Fig. 5.24 Confronto delle curve di polarizzazione dei rivestimenti compositi realizzati

I risultati delle prove realizzate sul materiale sigillato evidenziano un comportamento totalmente differente. Non si notano infatti diminuzioni importanti dei potenziali di libera corrosione nel tempo, mentre le correnti misurate durante le prove di polarizzazione risultano essere di svariati ordini di grandezza inferiori a quelle rilevate in condizioni non sigillate (fig. 5.25).

Fig. 5.25 Confronto delle curve di polarizzazione dei rivestimenti dopo operazioni di sigillatura mediante resina fenolica.

In queste condizioni, seppur evidenziando correnti di corrosione paragonabili a quelle degli altri rivestimenti, il primo set di materiale coodepositato ha presentato il più basso valore di potenziale di libera corrosione nel tempo mostrando la differenza minima tra i vari rivestimenti testati tra condizione non sigillata e sigillata. Il comportamento dei rivestimenti non presenta sostanziali differenze e la resistenza alla corrosione in queste condizioni di esercizio può considerarsi buona. Il secondo set di rivestimento realizzato per doppia iniezione non è stato testato in questa configurazione a causa della mancata produzione di sufficienti campioni per effettuare tutte le prove. 5.3 Prove di usura

Le prove di usura sono state effettuate in configurazione "pin on disc" a velocità di strisciamento costante e in condizioni di attrito secco. Gli antagonisti utilizzati sono state sfere di carburo di tungsteno delle dimensioni di 9.5mm di diametro e 3.2mm di diametro e sfere in acciaio AISI 440 di diametro 9.5mm. La velocità di strisciamento è stata fissata in 0.5 m/s per tutte le sfere, mentre il carico è stato variato in funzione del diametro della sfera utilizzata e sono quindi stati imposti carichi pari a 30N per le sfere di dimensione maggiore e 3.3N per le sfere di dimensione minore. La durata della prova è stata di un'ora pari a 1800m di distanza di strisciamento. Per le prove di usura i campioni sono stati lucidati e portati fino a valori di rugosità Ra iniziale compresa tra 0.05 e 0.8 μm . I valori di rugosità sono stati ottenuti dopo lucidatura dei provini. Infatti per garantire condizioni di prova maggiormente uniformi si è cercato di limitare al massimo il divario di rugosità iniziale. Ciò è servito a limitare il tempo di rodaggio dei campioni ad inizio prova e per far sì che le condizioni del contatto fossero il più possibile uniformi. A causa delle differenze dei rivestimenti è stato possibile ottenere valori molto bassi di rugosità per il solo rivestimento in ossido di cromo mentre per gli altri rivestimenti i valori ottenuti sono stati più elevati. Aspetto di fondamentale importanza nella fase di lucidatura è stato cercare di ottenere una superficie di prova il più possibile planare. Infatti, per le caratteristiche del tribometro utilizzato, la mancanza di planarità determina un aumento della rumorosità delle misure. Lo strumento, essendo dotato di cella di carico per la rilevazione della forza applicata, necessita di campioni planari onde evitare che differenti spessori generino reazioni vincolari differenti e quindi differenze sulla forza rilevata. Le differenze di forza generate da rivestimenti non planari inducono il controllore a retroazione ad una continua variazione della forza applicata con conseguenti oscillazioni della misura. L'ottenimento di campioni piani ha richiesto particolari attenzioni alla preparazione della superficie che è stata lucidata mediante lucidatrice metallografica previa realizzazione di supporti per il fissaggio dei campioni alla macchina. Queste operazioni hanno comportato un notevole

dispendio di tempo. In queste prove non è stato possibile testare il primo set di rivestimento composito coodepositato in quanto non ha superato la fase di lucidatura. Infatti i campioni realizzati con il primo set di rivestimento coodepositato indicavano già dalla prima fase di indagine una struttura poco uniforme e coesa (fig. 5.5). Considerando il fatto che tutti i campioni sono stati preparati con procedura automatica e quindi con le medesime impostazioni, appare chiaro che questo rivestimento non presentasse caratteristiche utili per la resistenza ad usura venendo completamente abraso dopo pochi minuti di preparazione.

Fig. 5.26 Confronto tra i coefficienti d'attrito dei materiali testati (sfera WC; $d=3.2\text{mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=3.3\text{N}$)

Le prove con la sfera in carburo di tungsteno da 3.2 mm vanno a simulare condizioni di esercizio di usura moderata e questa condizione è determinata prevalentemente dal carico applicato. In queste condizioni di prova stato è possibile apprezzare risposte diverse dai vari accoppiamenti rivestimento/antagonista (fig. 5.26; tab. 5.5). Il valore più alto è stato quello del secondo set di rivestimento coodepositato: questo valore è del tutto inaspettato in quanto con l'iniezione del polimero era attesa una diminuzione del coefficiente d'attrito. Dal grafico si può apprezzare come inizialmente il coefficiente d'attrito del materiale coodepositato si attestasse attorno a valori poco superiori a 0.4 per poi aumentare e raggiungere valori prossimi a 0.8. Questa variazione può essere indice dell'innescarsi di un diverso meccanismo di danneggiamento con conseguente aumento del coefficiente d'attrito. Gli altri valori ottenuti sono apparsi in linea con i dati di letteratura e con le previsioni fatte in precedenza. L'accoppiamento ceramico/metallo dell'acciaio inox ha evidenziato un valore di coefficiente d'attrito vicino a 0.6 mentre gli altri rivestimenti hanno evidenziato valori compresi tra 0.3 e 0.5 tipici dell'accoppiamento e delle condizioni di prova. Il rivestimento composito realizzato per iniezione singola ha mostrato un valore di coefficiente d'attrito inferiore al rivestimento in allumina titania tradizionale.

AISI316L Cr2O3 Al2O3TiO2 Blend Co-injection set 2 μ medio 0.63 0.38 0.53 0.42 0.67
 Perdita in peso [%] 0.29 0 0 0 0 Tab. 5.5 Valori del coefficiente d'attrito e della perdita in peso (sfera WC; $d=3.2\text{mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=3.3\text{N}$)

In tabella 5.5 i valori di perdita in peso dei campioni sono riferiti a 5 ore di strisciamento; nelle tabelle successive lo stesso valore è riferito a sole due ore. Questo fatto è determinato dal numero di prove che sono state condotte su ogni campione. La scelta di indicare il valore di perdita in peso totale del campione è legata al fatto che in molti casi le differenze di peso rilevate tra ogni misura fossero estremamente limitate. Riportando un valore totale, questo risulta affetto in modo minore dall'errore di misura. Dal punto di vista dell'usura le risposte sono state più coerenti: i materiali ceramici non hanno evidenziato perdita in peso e anche dall'osservazione delle condizioni della superficie dopo la prova non sono stati riscontrati danneggiamenti. L'acciaio al contrario ha mostrato perdita in peso e danneggiamento superficiale.

Fig. 5.27 Immagine traccia usura su antagonista: A-Cr2O3; B-Al2O3TiO2 (sfera WC; $d=3.2\text{mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=3.3\text{N}$)

In figura 5.27 sono riportate le tracce di usura rilevate sull'antagonista al termine della prova in strisciamento contro ossido (A) di cromo e allumina titania (B). Come si può vedere le tracce risultano ben definite e sono di dimensioni maggiori per quanto riguarda l'antagonista dell'allumina titania il cui valore di coefficiente d'attrito si è rivelato più alto. Anche per quanto riguarda gli antagonisti in strisciamento contro materiali compositi (fig.

5.28) l'impronta appare ben definita. Impronte di questo tipo stanno a significare come la sfera abbia strisciato su di una superficie piana. Le dimensioni delle tracce d'usura dei materiali a matrice allumina titania risultano comparabili. Non si riportano immagini delle relative tracce di usura sui campioni in quanto non aggiungerebbero ulteriori dettagli.

Fig. 5.28 Immagine traccia usura su antagonista: A- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ +PFA (blend); B- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ +PFA (co-inj set 2) (sfera WC; $d=3.2\text{mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=3.3\text{N}$)

Nel caso dell'accoppiamento acciaio/carburo di tungsteno il danneggiamento superficiale è stato importante e la traccia d'usura sull'antagonista ha perso la caratteristica forma circolare. Dalla figura 5.29 appare come l'antagonista abbia creato un solco nel campione ma come non abbia subito variazioni geometriche significative mantenendo la sua forma sferica.

Fig. 5.29 Immagine traccia usura su antagonista e campione in AISI316L (sfera WC; $d=3.2\text{mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=3.3\text{N}$)

Considerando i due rivestimenti compositi testati in questa configurazione la diversità di coefficiente d'attrito evidenziato può essere ricondotta fondamentalmente alla microstruttura dei due materiali. Il blend risultava più compatto di quello realizzato per co-iniezione e questo fattore probabilmente ha determinato una metodologia di danneggiamento superficiale tale da determinare un maggiore lisciamento della superficie rispetto al co-iniettato determinando un valore di coefficiente d'attrito più basso. Nel co-iniettato non si è notato il contributo autolubrificante del PFA.

Le prove con il carico di 30N simulano invece condizioni di usura severa, in particolare utilizzando la sfera in carburo di tungsteno. Le due prove hanno avuto anche in questo caso esiti diversi. Utilizzando l'antagonista in acciaio tutti i campioni rivestiti non hanno subito danneggiamento e perdita di peso mentre quello in acciaio sì. Inoltre nelle prove su campioni rivestiti è stata rilevata un'usura severa dell'antagonista, usura non riscontrata nella prova contro acciaio AISI316L (tab. 5.7).

AISI316L	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Blend	Co-injection set 2	μ medio
0.63	0.72	0.6	0.71	0.65	
Perdita in peso campione [%]	0.23	0	0	0	Perdita in peso antagonista [%]
0.63	0.61	Perdita in volume antagonista [mm ³]	0	3.18	3.09
			2.99	3.05	

Tab. 5.7 Valori del coefficiente d'attrito e della perdita in peso (sfera AISI440; $d=9.5\text{ mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=30\text{N}$)

Il coefficiente di usura invece è risultato più basso nella prova acciaio contro acciaio rispetto all'accoppiamento acciaio/ceramico (fig 5.30). Il valore riportato in tabella infatti 5.7 è un valore medio influenzato anche dalla fase di rodaggio che, come appare dalla figura 5.30, è stata più lunga per l'allumina titania determinando un abbassamento del valore medio. In questa prova vediamo un netto miglioramento della prestazione del rivestimento co-iniettato che si avvicina a quello del rivestimento tradizionale che tra i ceramici ottiene il risultato migliore. Il blend invece ottiene valori vicini a quelli del cromo che sono i più alti di questa prova. I valori ottenuti sono in linea con quelli attesi e noti da letteratura per l'acciaio, che dimostra di avere un coefficiente d'attrito con un valore del tutto simile a quello della condizione di carico precedente. Per i ceramici il valore del coefficiente d'attrito è leggermente più basso di quanto ci si potesse aspettare in queste condizioni di carico e la causa può essere ricondotta alla minore durezza dell'antagonista rispetto ai rivestimenti.

Fig. 5.30 Confronto tra i coefficienti d'attrito dei materiali testati (sfera AISI440; $d=9.5\text{mm}$; $r=20\text{mm}$; $v=0.5\text{m/s}$; $F_z=30\text{N}$)

Anche in questa configurazione le scarse proprietà ad usura dell'AISI316L appaiono evidenti considerando che questa prova è stata condotta con un antagonista anch'esso in acciaio. Per questa serie di prove sono state riportate le immagini delle tracce d'usura sia sulla sfera che sui campioni. Anche in questo caso negli accoppiamenti con ceramici vediamo come le tracce d'usura sull'antagonista siano definite e di forma circolare (fig. 5.31, fig. 5.32, fig. 5.33, fig. 5.34).

Fig. 5.31 antagonista in AISI440 conto Cr₂O₃

Fig. 5.32 Antagonista in AISI440 conto Al₂O₃TiO₂

Fig. 5.33 antagonista in AISI440 conto Al₂O₃TiO₂+PFA (Blend)

Fig. 5.34 antagonista in AISI440 conto Al₂O₃TiO₂+PFA (Co-injection))

Dalle micrografie appare anche evidente, con l'applicazione di 30N di carico, come si inizi a vedere distintamente una traccia d'usura anche sul rivestimento ceramici. Fig. 5.34 antagonista in AISI440 conto AISI316L

Nel caso dell'AISI 316L invece si nota come l'azione dell'antagonista sia stata intensa sulla superficie del campione (fig. 5.34) mentre la superficie dell'antagonista non mostra segni evidenti di appiattimento ed asportazione di materiale.

Nella prova a 30N con antagonista di carburo di tungsteno si sono simulate condizioni ancor più severe e in questo caso anche i campioni rivestiti hanno presentato evidenti segni di danneggiamento (tab. 5.8). A differenza della prova precedente l'antagonista in carburo di tungsteno non ha mostrato perdite in peso e volume apprezzabili. Anche in questo caso il coefficiente d'attrito è stato più alto per i campioni rivestiti (fig. 5.35).

AISI316L Cr₂O₃ Al₂O₃TiO₂ Blend Co-injection set 2 μ medio 0.63 0.7 0.78 0.80 0.758
Perdita in peso campione [%] 0.31 0.014 0.17 0.17 0.10 Tab. 5.8 Valori del coefficiente d'attrito e della perdita in peso (sfera WC; d=9.5 mm; r=20mm; v=0.5m/s; Fz=30N)

Fig. 5.35 Confronto tra i coefficienti d'attrito dei materiali testati (sfera WC; d=9.5mm; r=20mm; v=0.5m/s; Fz=30N)

Dagli andamenti riportati in figura 5.35 si vede come il rivestimento composito realizzato con iniezione singola evidenzi il peggior coefficiente d'attrito associato ad una completa abrasione del rivestimento stesso dopo circa 2000 secondi di prova (fig. 5.36A). Il decadimento delle proprietà del rivestimento appare chiaro dall'andamento della traccia del coefficiente d'attrito che evidenzia una diminuzione del suo valore associato ad una instabilità prima non riscontrata.

Fig. 5.36 Traccie usura sul campione A: Al₂O₃TiO₂+PFA (Blend); B: Al₂O₃TiO₂

Questo composito ha dato risultati peggiori dell'allumina titania tradizionale che ha mostrato un coefficiente d'attrito di poco inferiore. Anche questo rivestimento ha evidenziato seri problemi di usura evidenziando a fine prova l'apparizione del metallo sul fondo della traccia (fig. 5.36B). In questa condizione di carico elevato il rivestimento composito realizzato per codeposizione ha dato il risultato migliore sia dal punto di vista del coefficiente d'attrito sia per quanto riguarda l'usura. Infatti come evidenziato anche da tabella 5.7. La perdita in peso di quest'ultimo rivestimento è stata quella inferiore dei tre rivestimenti a base allumina titania.

Fig. 5.37 Traccia di usura sull'antagonisti in carburo di tungsteno in strisciamento contro rivestimenti base allumina titania (A) acciaio (B)

Il ciò può essere ricondotto nuovamente al meccanismo di danneggiamento e alla formazione di frammenti ceramici. La porosità e la maggiore distribuzione di PFA nella matrice potrebbero aver facilitato la comminazione di questi frammenti con contemporaneo rilascio in superficie del PFA che ha rallentato il fenomeno di abrasione. I grossi agglomerati di PFA nella matrice del blend e la sua struttura più compatta non hanno probabilmente reso possibile il medesimo processo determinando un'usura severa come quella del materiale tradizionale. Per quanto riguarda l'ossido di cromo, invece i risultati sono stati estremamente positivi e ciò è dovuto alla maggiore durezza del rivestimento e alla minore rugosità.

Fig. 5.38 Antagonista in carburo di tungsteno contro Cr₂O₃

Questo rivestimento è stato quello che ha evidenziato le caratteristiche migliori anche dal punto della perdita in peso con un estremamente limitato danneggiamento superficiale. La differenza del comportamento del materiale è ancora più evidente dall'analisi della traccia d'usura sulla sfera. Nel caso di rivestimenti che hanno subito serio danneggiamento vediamo come l'impronta non sia circolare ma assuma una forma ellittica (fig. 5.37). Questa forma è sintomatica del fatto che la sfera fosse in contatto anche lateralmente con il materiale e ciò è possibile solo se il solco d'usura sul campione è molto profondo (fig. 5.36). La traccia d'usura sull'antagonista nel caso dello strisciamento contro ossido di cromo (fig. 5.38A) appare ancora di forma circolare e allo stesso tempo si può apprezzare come anche la traccia sul campione sia di dimensione contenuta (fig. 5.38B). L'acciaio inossidabile ha continuato ad evidenziare i valori dei coefficiente d'attrito più bassi del lotto ma con anche in questo caso evidenti segni di danneggiamento superficiale.

5.4 Problemi riscontrati

La conduzione di questo lavoro sperimentale ha riscontrato una serie di problematiche che hanno influito sulla conduzione delle prove e sulla completezza dei risultati ottenuti. In particolare si sono dovute affrontare difficoltà nel rispettare il cronoprogramma dei lavori a causa di oggettive difficoltà nel reperimento delle polveri polimeriche e nella realizzazione del supporto necessario a mettere in atto la doppia iniezione. Questo particolare infatti è stato realizzato in esemplare unico in quanto non ci sono esempi di produzione industriale di rivestimenti come quelli che sono stati depositati per questo lavoro sperimentale. Successivamente, necessità aziendali e alcuni guasti all'impianto hanno impedito il corretto svolgimento delle prove di deposizione riducendo il numero di campioni a disposizione. Successive operazioni di ottimizzazione sono state vanificate dalla rottura del supporto porta iniettore supplementare.

5.5 Conclusioni

Le seguenti considerazioni riassumono le principali osservazioni e deduzioni ricavate dagli esami sperimentali svolti: Con un'opportuna messa a punto del processo di deposizione è possibile depositare contemporaneamente ceramici e polimeri con una tecnologia plasma spray. Il processo necessita di ulteriore ottimizzazione affinché il polimero risulti disperso più omogeneamente nella matrice e in aggregati di minori dimensioni. Non sono stati riscontrati miglioramenti dal punto di vista della protezione da corrosione, ciò significa che l'iniezione di polimero non ha chiuso la porosità interconnessa. Il comportamento ad usura ha mostrato esiti contrastanti evidenziando un miglioramento delle proprietà a bassi carichi per il rivestimento realizzato per iniezione unica e un peggioramento per il materiale realizzato per doppia iniezione. In condizioni di usura severa si è presentato il fenomeno opposto. Queste diversità sono da ricollegarsi alla diversa

distribuzione del polimero nella matrice e associate alle diverse meccaniche di danneggiamento dei rivestimenti in condizioni di usura moderata e severa. Le correlazioni tra questi due fenomeni necessitano però di ulteriori studi per essere comprese.

5.6 Sviluppi futuri

Le conclusioni a cui si è giunti con il presente lavoro sperimentale rappresentano una base di partenza verso l'ottimizzazione di un rivestimento che potrebbe colmare alcune lacune dei rivestimenti plasma spray. Con un'ulteriore serie di prove di deposizione si potrebbe ricavare i parametri necessari ad una più completa comprensione dei fenomeni che avvengono con l'iniezione separata del polimero e procedere verso l'ottenimento di una migliore distribuzione del polimero nella matrice. I dati necessari riguardano essenzialmente i seguenti parametri: - la distanza di iniezione; - l'angolo con cui iniettare le polveri; - la portata di polveri. I tre parametri sopra elencati hanno un'elevata importanza nell'ottenimento di un rivestimento di elevate proprietà; i primi sono direttamente correlati al campo termico della torcia e quindi regolano la temperatura e il tempo di permanenza del polimero nella fiamma con evidenti riflessi sulle condizioni del deposito. La portata di polveri, oltre all'influenza sulla fiamma, ha ricadute dirette sulle proprietà meccaniche del polimero determinando importanti modificazioni microstrutturali. Se queste operazioni non fossero sufficienti ad ottenere in un'unica operazione un rivestimento con le proprietà richieste si potrebbe operare una ricottura dei pezzi in forno ad una temperatura compresa tra i 300 e i 310°C e valutare se un tale trattamento renda possibile una mobilizzazione del polimero nella matrice ceramica e una effettiva sigillatura della porosità.

1.7 Bibliografia

1. Heimann R. B. Plasma-Spray Coating Principles and Applications, VCH, Weinheim, 1996
2. ASM Handbook Vol.5 Surface Engineering, ASM International
3. ASM Handbook Vol.7 Powder Metal Technologies and Applications, ASM International
4. Rosso M. Corrosion resistance of pump pistons coated with hard materials, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001) 45-52
5. Guessasma S. Effect of APS process parameters on wear behaviour of alumina-titania coatings, Materials letters 58 (2004) 2451-2455
6. Yilmaz R. Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1319-1323
7. Goberman D. Microstructure development of Al₂O₃-13wt.%TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders, Acta Materialia 50 (2002) 1141-1152
8. Ramachandran K. Microstructure, adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina-titania coatings, Thin Solid Films 315_1998.144-152
9. Cibor P. Plasma sprayed ceramic coatings without and with epoxy resin sealing treatment and their wear resistance, Wear 262 (2007) 1274-1280

10. Celik E. Preparation and characterization of Al₂O₃-TiO₂ powders by chemical synthesis for plasma spray coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 128 (2002) 205-209
11. Normand B. Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coatings: role and control of the microstructure, *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 278-287
12. Guessasma S. Wear behavior of alumina-titania coatings: analysis of process and parameters, *Ceramics International* 32 (2006) 13-19
13. Costil S. Ceramic/fluoropolymer composite coatings by plasma spraying, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2020-2027
14. Costil S. Ceramic/fluoropolymer composite coatings by thermal spraying — modification of surface properties, *Surface & Coatings Technology* 191 (2005) 108-118
15. Celik E. Corrosion behaviour of plasma sprayed coatings, *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 297-302
16. Norma UNI EN 1274 Spruzzatura termica, Polveri, Composizione e condizioni tecniche di fornitura
1. Straffellini G. Attrito e usura metodologie di progettazione e controllo , tecniche nuove 2005
2. Bianchi Mazza Corrosione e protezione dei metalli , ed. Aim
3. Guessasma S. Wear behavior of alumina-titania coatings: analysis of process and parameters, *Ceramics International* 32 (2006) 13-19
4. Normand B. Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coatings: role and control of the microstructure, *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 278-287
5. ASM Handbook Vol.13 Corrosion, ASM International
6. J. M. Guilemany, J. Fernandez, J. Delgado, A. V. Benedetti, F. Climent – *Surface and coatings Technology* – Vol. 153, 2002, pp.107-113
7. M.P.W. Vreijling – PhD Thesis: Electrochemical characterization of metallic thermally sprayed coatings TNO Institute of Industrial Technology – 1998
8. V. V. Sobolev and J. M. Guilemany – *Materials Letters* – Vol.18, 1994, pp. 304-308
9. M.P.W. Vreijling, R. Hofman, E. P. M. van Westing, G. M. Ferrari, J. H. W. de Wit – *Materials Science Forum* – Vol. 289-292, 1998, pp.595-606
10. J. M. Perry, A. Neville, V. A. Wilson, T. Hodgkiess – *Surface and coatings Technology* – Vol. 137, 2001, pp.43-51
11. L. Jacobs, M. M. Hyland, M. De Bonte – *Journal of Thermal Spray Technology* – Vol.8(1), 1999, pp. 125-132
12. Y. Quiao, Y. R. Liu, T. E. Fischer – *Journal of Thermal Spray Technology* – Vol.10(1), 2001, pp. 118-125
13. M. Mohanty, R. W. Smith, M. De Bonte, J. P. Celis, E. Lugsheider – *Wear* – Vol. 198, 1996, pp. 251-266
14. J. F. Li, C. X. Ding, J. Q. Huang, P. Y. Zhang – *Wear* – Vol. 211, 1997, pp. 177-184
15. D.J. Dunn – Metal removal mechanism comprising wear in mineral processing – ASME, 1985; pp. 501-508

1.7. BIBLIOGRAFIA

Capitolo 2

Valutazione comparativa di rivestimenti in WC-Co-Cr

2.1 Introduzione

La valutazione dei rivestimenti prodotti è una attività che è da considerarsi di primaria importanza sia per il continuo monitoraggio del processo interno di produzione, sia, in un'ottica allargata al mercato, per la possibilità di confronto con quanto nella pratica industriale viene comunemente realizzato con diversi impianti, consentendo logiche di benchmarking e di miglioramento di prodotto e processo.

2.2 Metodica

I campioni sono stati sezionati con troncattrice metallografia e successivamente, dopo inglobamento a caldo in resine epossidiche termoindurenti, sottoposti a lucidatura con tre carte abrasive a grana decrescente e tre panni con sospensione acquosa di diamante monocristallino. Il processo di lucidatura è stato compiuto in contemporanea su tutti i campioni al fine di ottenere condizioni omogenee per l'analisi metallografica. Successivamente, presso il laboratorio interno alla Corbellini, si è proceduto all'analisi al microscopio ottico, e all'effettuazione di misure di microdurezza Vickers. Al fine di meglio valutare la struttura metallografica e soprattutto la composizione chimica di massima e delle inclusioni, si è utilizzata l'indagine attraverso la microscopia elettronica a scansione (SEM) presso i laboratori del Politecnico di Torino nella Sede di Alessandria. Il sistema per la microscopia SEM utilizzato è stato un LEO 1450 VP.

2.3 Campioni esaminati

Sono stati esaminati cinque campioni provenienti da tre diversi fornitori e sviluppati con parametri ed impianti differenti. In particolare i tre campioni provenienti dalla Praxair sono stati realizzati con impianti Tafa JP5000, mentre i provini provenienti da Artec e Corbellini sono stati realizzati con impianti Artec A5000 simili nelle geometrie delle

2.3. CAMPIONI ESAMINATI

torce ma sicuramente con diversi rapporti di combustione ed in generale diversi set parametrici di processo. I tre campioni Praxair sono esempi differenti di utilizzo dello stesso rivestimento standard internamente indicato come W123, ed in particolare il campione A è stato spruzzato in contemporanea al rivestimento di una tenuta sferica per il settore petrolchimico; il campione C è stato estrapolato da una ruota utilizzata per delle prove di abrasione ed il campione D è stato tratto da una sezione di seggio di valvola sferica. Il campione Artec è stato realizzato con lo scopo di ottimizzare il rivestimento presso gli impianti costruiti dalla stessa per la ditta Parmaspray s.r.l.. Il campione Corbellini è stato realizzato contestualmente alla deposizione del rivestimento su seggi piani di valvole per il settore petrolchimico utilizzando polvere HCST Amperit 554.074 del tipo sintered.

2.3.1 Analisi campione A

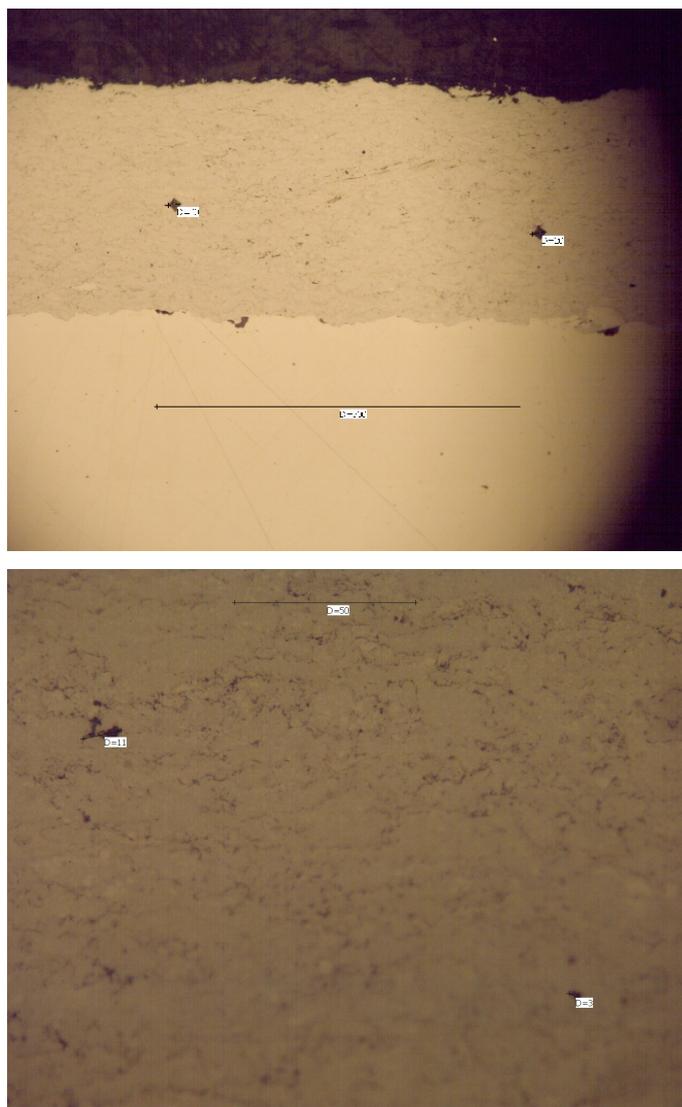


Figura 2.1: Immagini da microscopia ottica campione A

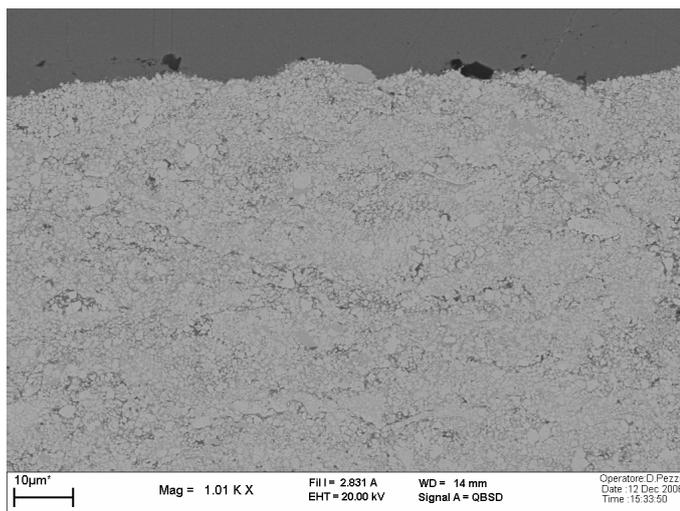


Figura 2.2: Immagini da microscopia elettronica campione A

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C	5.67	0.4732	7.96	1.27	47.38
O	1.64	0.5642	1.94	1.20	8.65
Cr	5.99	0.9942	4.00	0.30	5.50
Co	9.65	1.0653	6.01	0.40	7.30
W	111.1	0.9214	80.10	1.55	31.16
6					
Totals			100.00		

Tabella 2.1: Microanalisi chimiche generali campione A

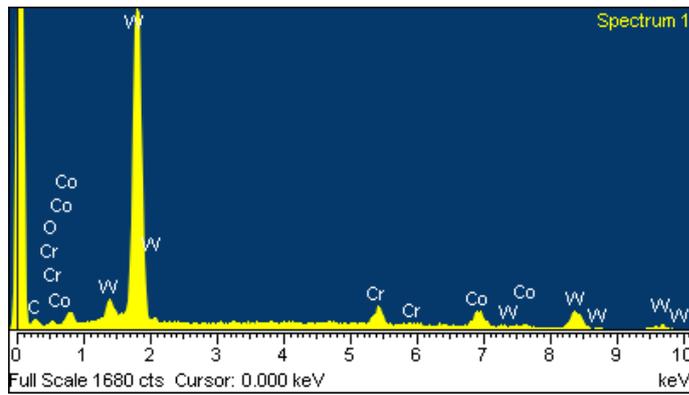
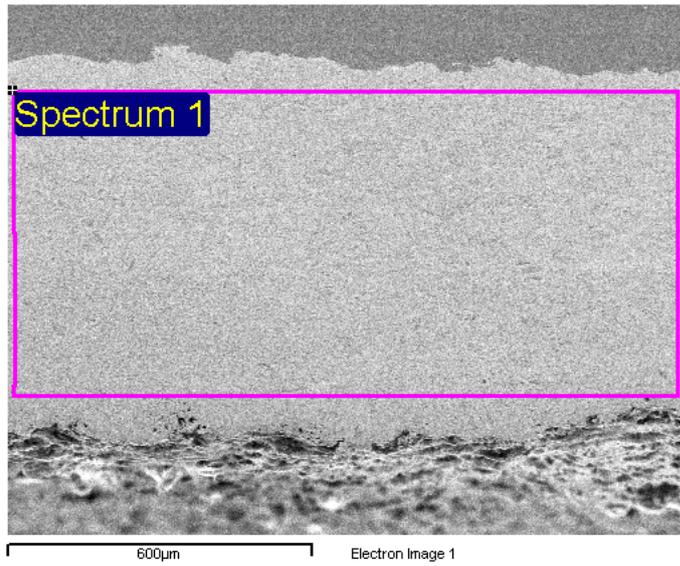


Figura 2.3: Microanalisi chimiche campione A

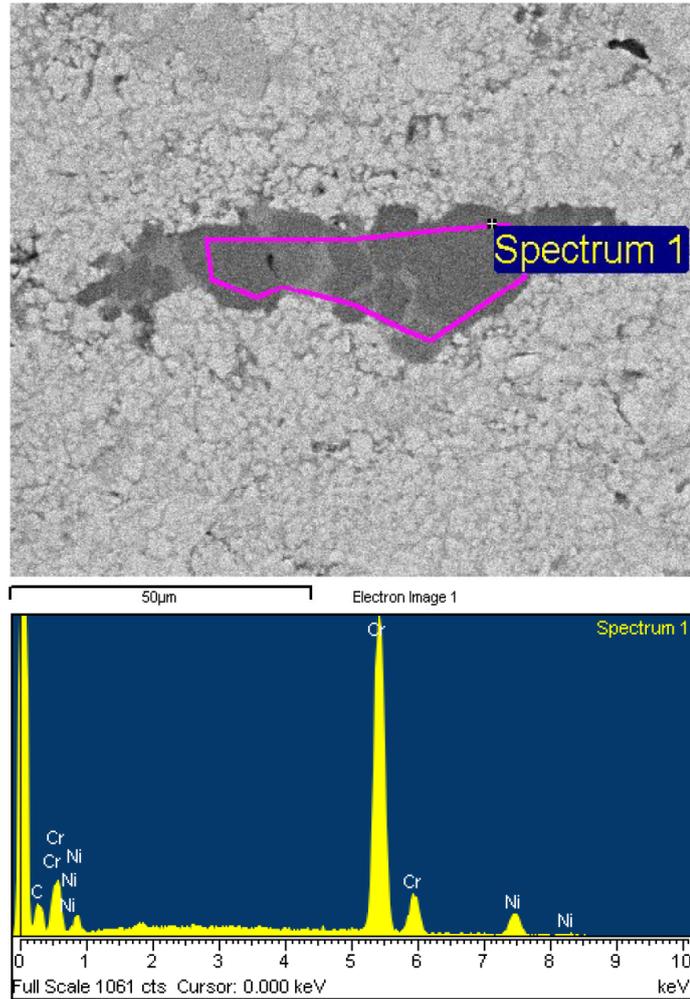


Figura 2.4: Microanalisi puntuali su inclusioni campione A: area analizzata

Element	Weight%	Atomic%
C K	18.53	49.98
Cr K	71.13	44.31
Ni K	10.34	5.70
Totals	100.00	

Tabella 2.2: Microanalisi puntuale su inclusioni del campione A: elementi rilevati

Il rivestimento campione esaminato risulta essere un cermet WC-Co-Cr con composizione riconducibile a 86/10/4. I valori bassi del cobalto 6% in peso contro un dato teorico di 10% risultano essere dovuti alla calibrazione della microsonda EDAX e si ripetono per tutte le prove effettuate. Nel rivestimento sono presenti sporadiche inclusioni di carburi di cromo nickel con dimensioni superiori a 50μm. I singoli grani di carburo di tungsteno presentano forma spigolosa riconducibile a polveri di tipo sintered. La dispersione dei

2.3. CAMPIONI ESAMINATI

carburi nella fase metallica è generalmente omogenea. La porosità apparente risulta molto bassa, nell'ordine dell'1% o inferiore.

2.3.2 Analisi campione B

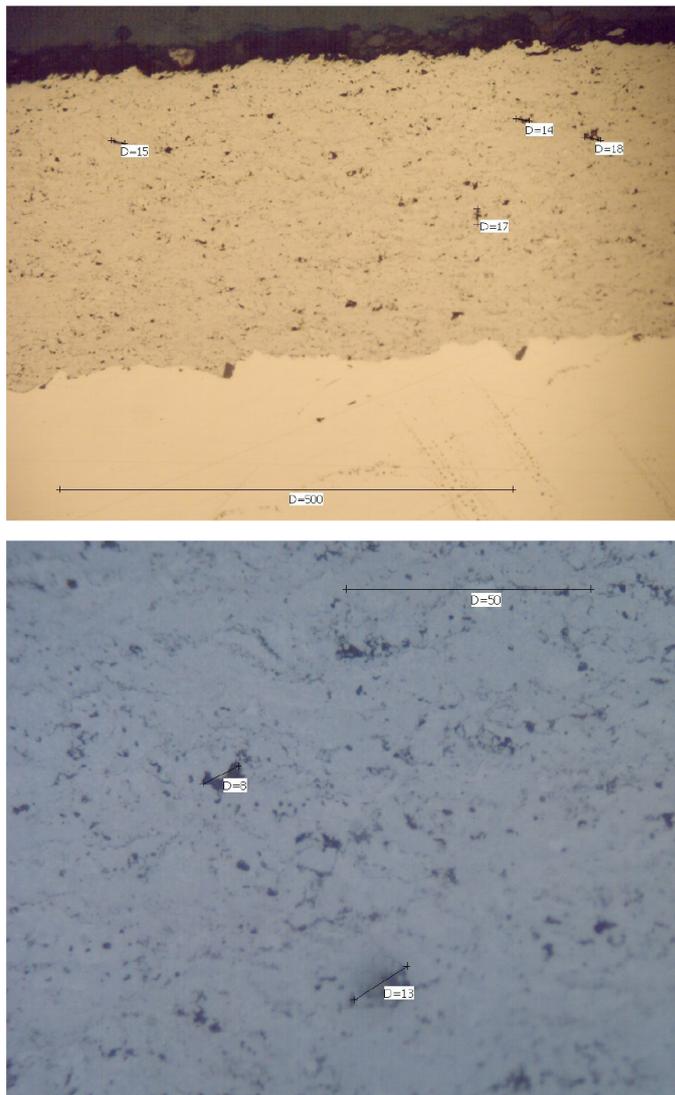


Figura 2.5: Immagini da microscopia ottica campione B

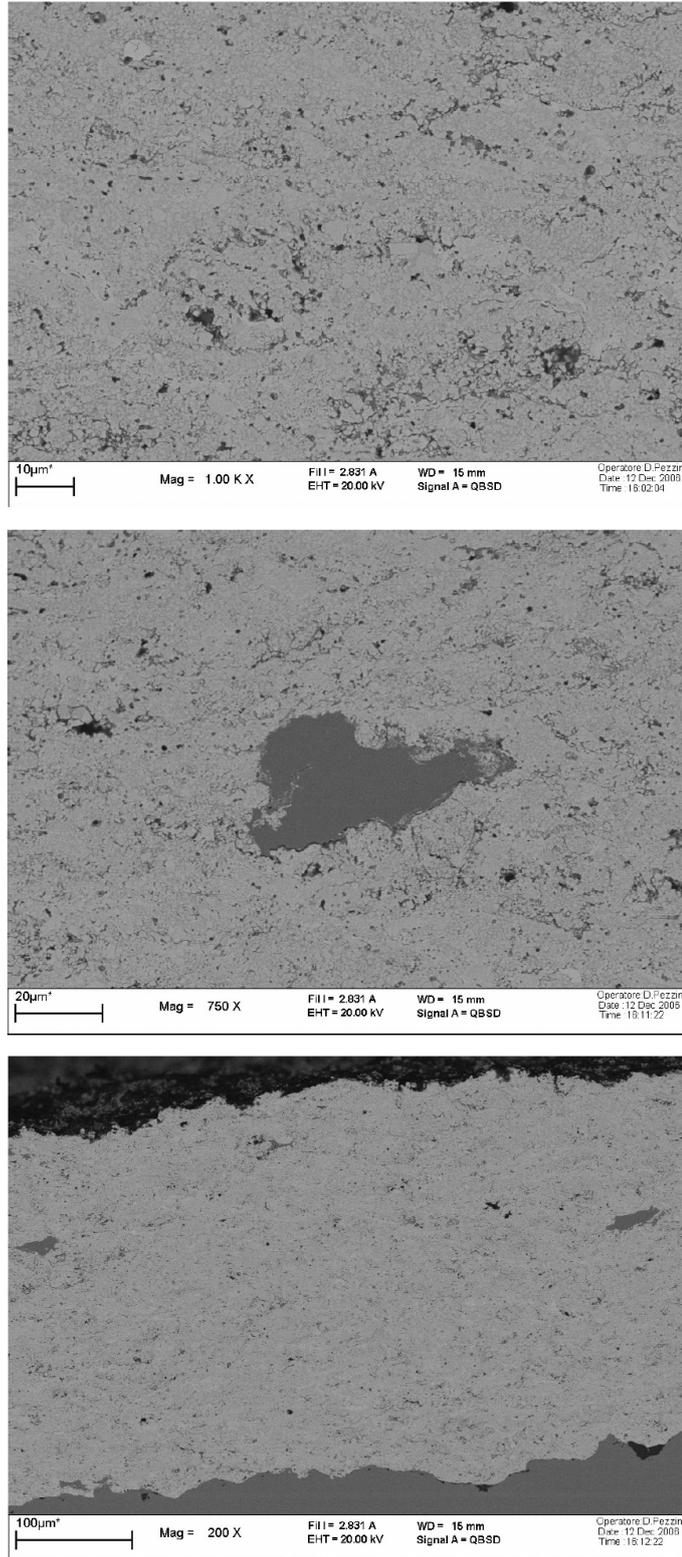


Figura 2.6: Micrografie al microscopio SEM, campione B

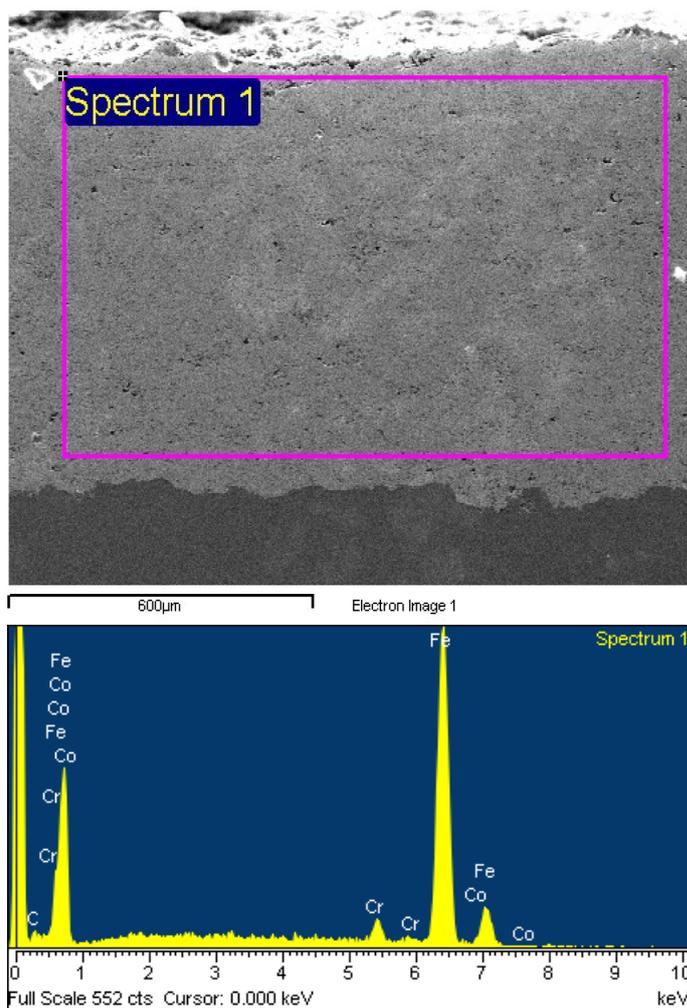


Figura 2.7: Micrografie SEM con campo di analisi per la composizione chimica

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	5.46	0.4692	7.56	1.27	46.83
O K	1.28	0.5638	1.47	1.27	6.85
Cr K	4.93	0.9977	3.21	0.28	4.59
Co K	11.92	1.0707	7.24	0.41	9.14
W M	113.7	0.9183	80.52	1.58	32.59
	5				
Totals			100.00		

Tabella 2.3: Microanalisi chimiche su campione B

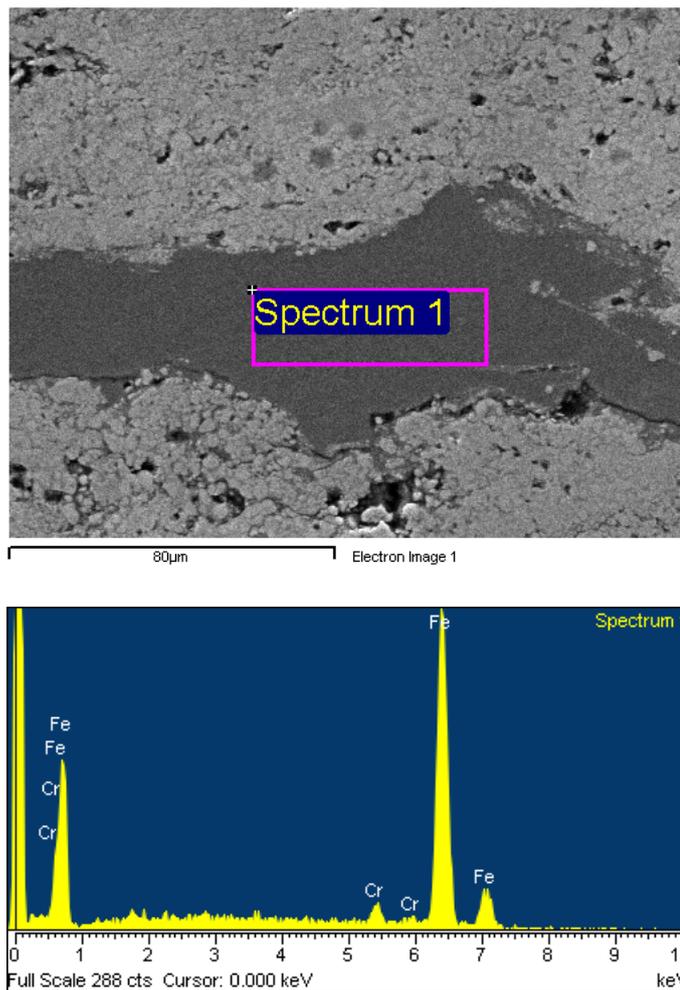


Figura 2.8: Analisi puntuale di inclusione nel campione B

Element	Weight%	Atomic%
C K	8.14	29.14
Cr K	3.68	3.04
Fe K	86.80	66.82
Co K	1.38	1.01
Totals	100.00	

Tabella 2.4: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni presenti nel campione B

Il rivestimento campione esaminato risulta essere un cermet WC-Co-Cr con composizione riconducibile a 86/10/4. I valori bassi del cobalto, 7% in peso contro un dato teorico di 10%, risultano essere dovuti alla calibrazione della microsonda EDAX e si ripetono per tutte le prove effettuate. Il rivestimento presenta relativamente elevata porosità apparente nell'ordine del 2-3%. Nel rivestimento sono presenti diverse inclusioni carboniose di cromo, ferro con dimensioni anche superiori a $150\mu m$. I singoli grani di carburo di tungsteno presentano dimensioni ridotte e forma arrotondata ed a volte quasi sferoidale spigolosa non riconducibile a polveri di tipo sintered. La dispersione dei carburi nella fase metallica è generalmente omogenea, ma frequentemente si rilevano particelle di carburi grossolane

2.3. CAMPIONI ESAMINATI

e di forma globulare. La presenza di inclusioni estranee alla composizione chimica di massima è spesso accompagnata ad evidenti scie di porosità rilevabili in concomitanza degli stessi strati, quasi che si fosse in presenza di variazioni della stechiometria o delle condizioni fisiche della fiamma.

2.3.3 Analisi del campione C

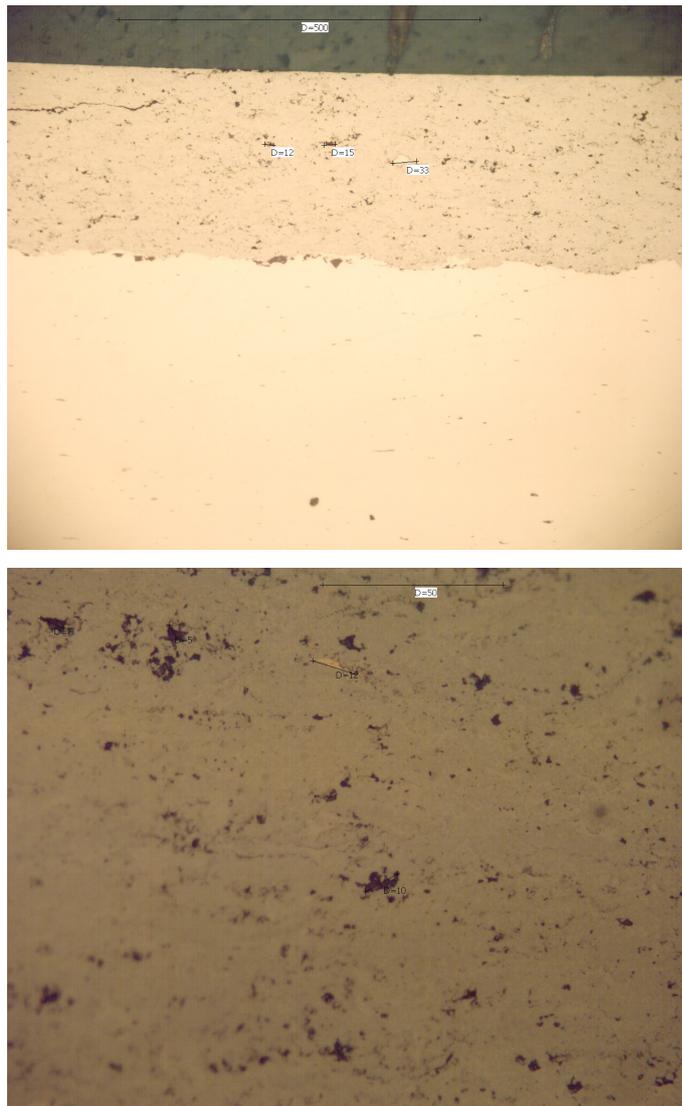


Figura 2.9: Immagini da microscopia ottica del campione C

Figura 2.10: Immagini da microscopia elettronica campione C

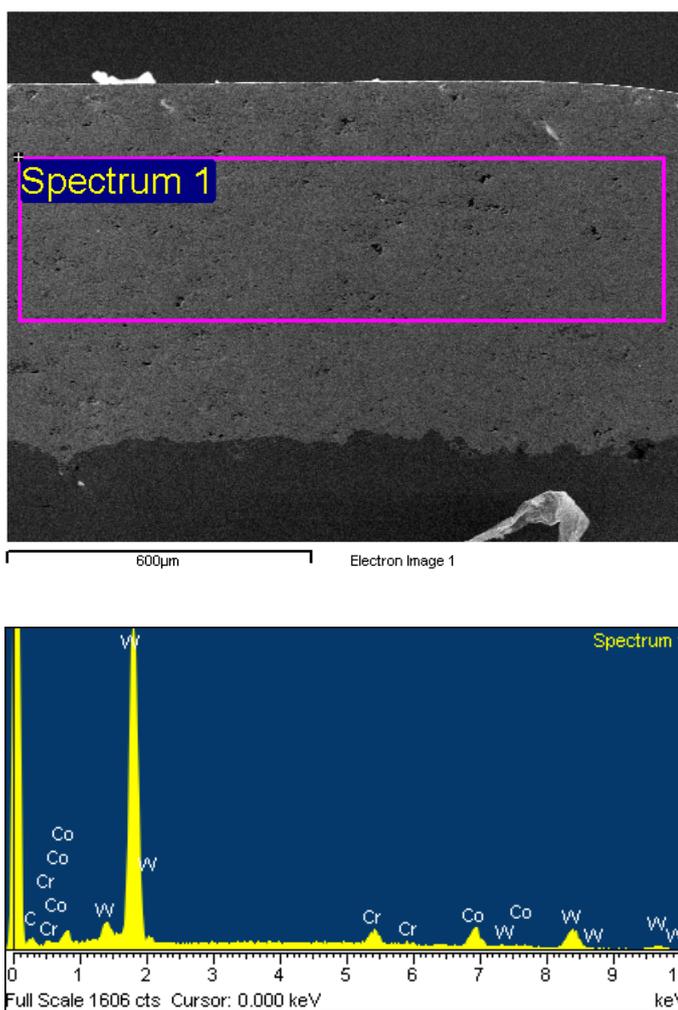


Figura 2.11: Microanalisi chimiche generali campione C

Element	App Conc.	Intensity Conn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	6.01	0.4713	8.97	1.33	54.59
Cr K	4.84	0.9971	3.42	0.30	4.80
Co K	10.45	1.0700	6.87	0.43	8.52
W M	105.83	0.9226	80.74	1.27	32.09
Totals			100.00		

Tabella 2.5: Microanalisi chimiche generali campione C

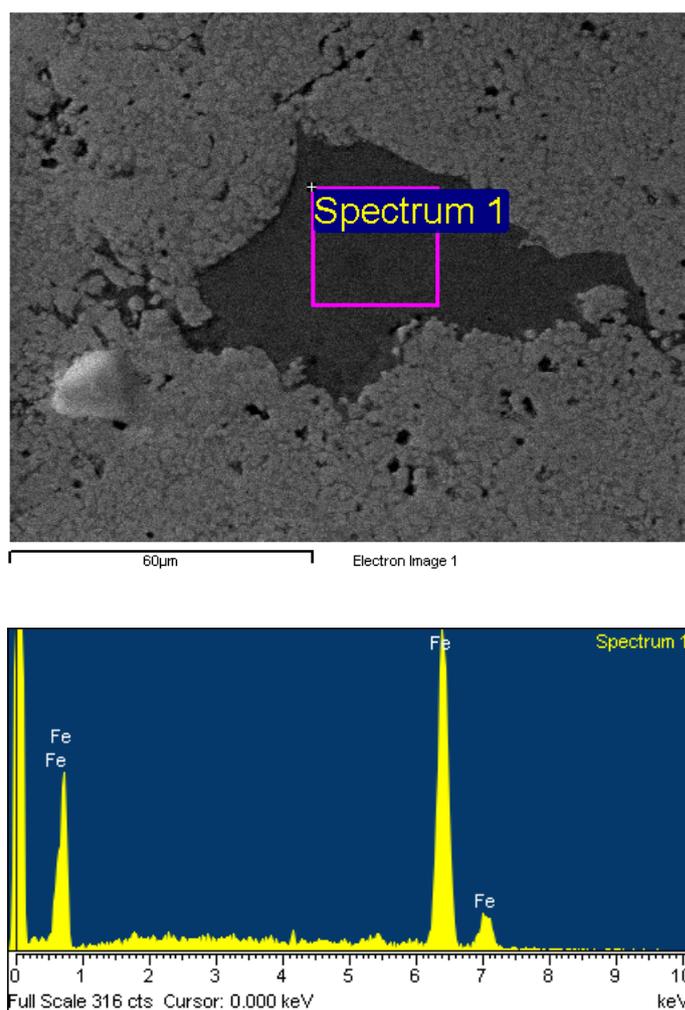


Figura 2.12: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione C

Element	Weight%	Atomic%
Fe K	100.00	100.00
Totals	100.00	

Tabella 2.6: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione C

Il rivestimento campione esaminato risulta essere un cermet WC-Co-Cr con composizione riconducibile a 89/7/3. I valori bassi del cobalto 7% in peso contro un dato teorico di 10% risultano essere dovuti alla calibrazione della microsonda EDAX e si ripetono per tutte le prove effettuate. Nel rivestimento sono presenti sporadiche inclusioni di ferro superiori a 50µm. I singoli grani di carburo di tungsteno presentano forma spigolosa riconducibile a polveri di tipo sintered. La dispersione dei carburi nella fase metallica è generalmente omogenea. Si rilevano sporadiche presenze di globuli grossolani di carburi. La porosità apparente non risulta essere molto bassa, nell'ordine del 2-3%. La superficie del rivestimento risulta lavorata a rettifica e da notarsi è come ad analisi microchimiche

in prossimità del pelo libero si rilevasse la presenza accentuata di ossigeno dovuto o ad ossidazione ambientale o alle operazioni di lavorazione meccanica.

2.3.4 Analisi campione D

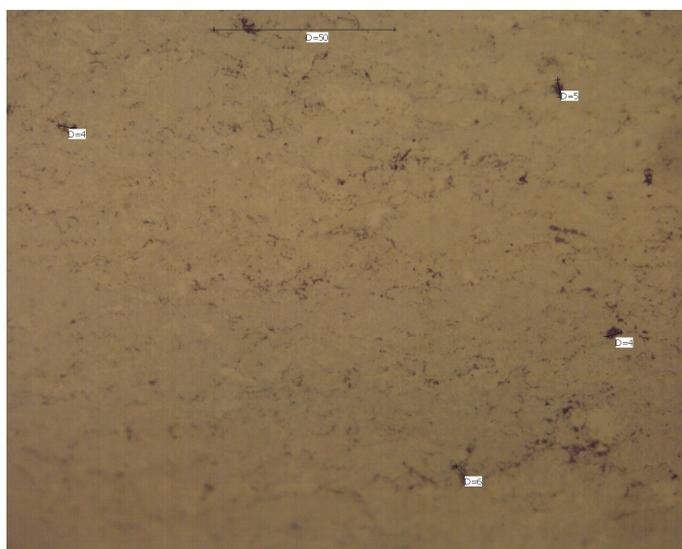


Figura 2.13: Immagini da microscopia ottica campione D

Figura 2.14: Immagini da microscopia elettronica campione D

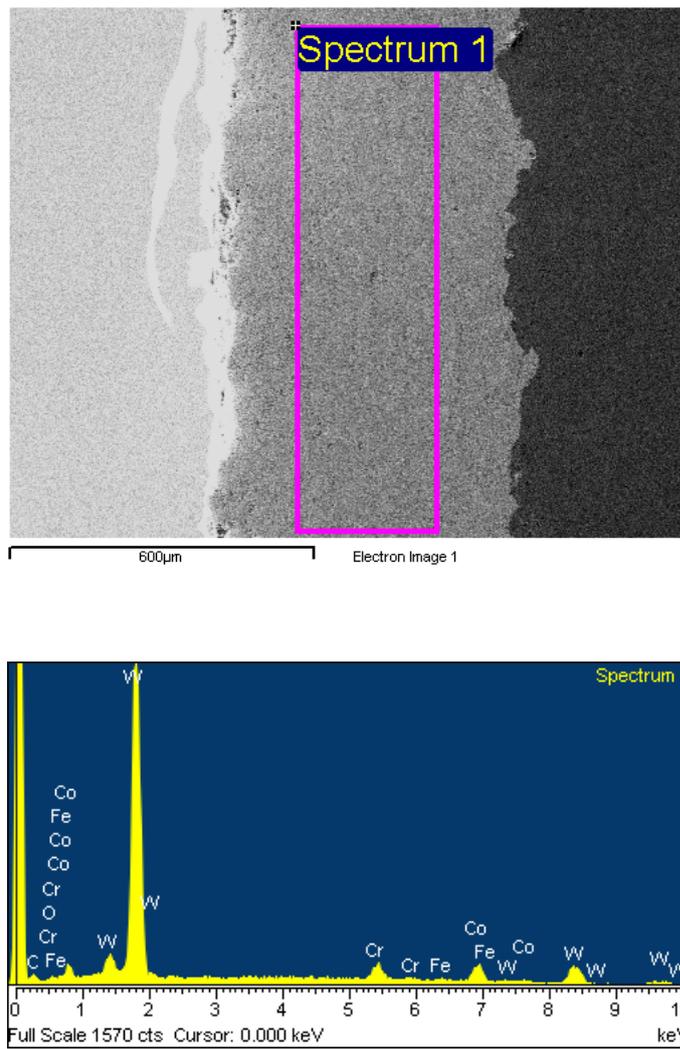


Figura 2.15: Microanalisi chimiche generali campione D

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	4.66	0.4716	7.01	1.26	42.12
O K	2.36	0.5723	2.93	1.27	13.21
Cr K	5.14	0.9948	3.67	0.30	5.09
Fe K	0.72	1.0573	0.48	0.24	0.62
Co K	9.48	1.0655	6.31	0.41	7.72
W M	102.78	0.9160	79.60	1.58	31.24
Totals			100.00		

Tabella 2.7: Microanalisi chimiche generali campione D

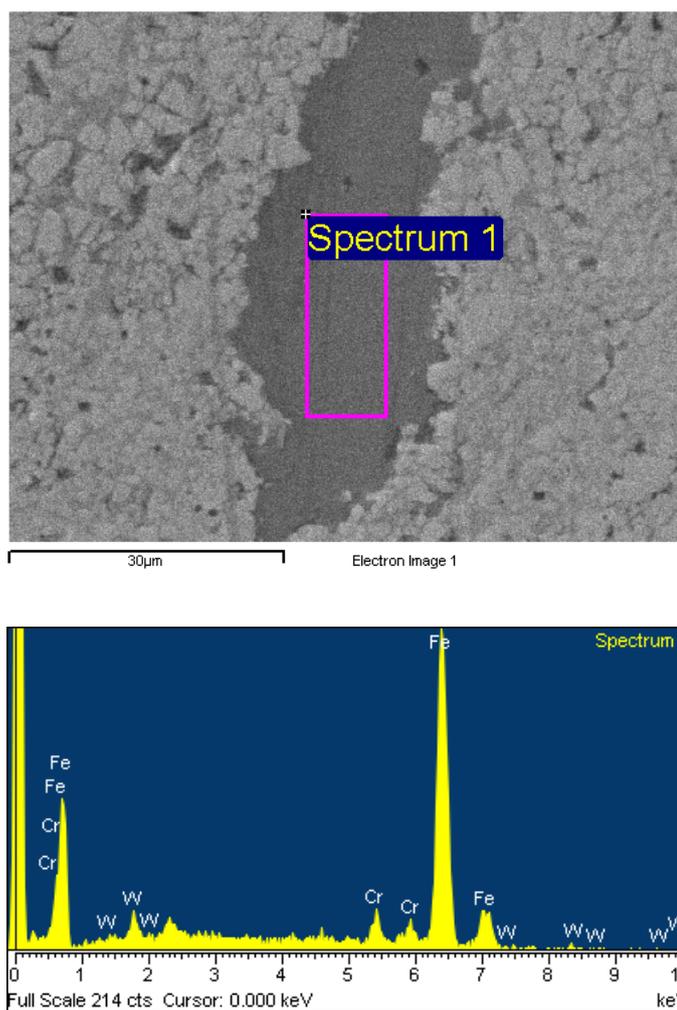


Figura 2.16: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione D

Element	Weight%	Atomic%
Cr K	3.79	4.27
Fe K	89.04	93.44
W M	7.17	2.29
Totals	100.00	

Tabella 2.8: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione D

media HV(dph300,15)	1099
media troncata HV(dph300,15)	1099
dev. Std	240 21,81%
max	1307
min	837

Tabella 2.9: Valutazione della durezza campione D

2.3. CAMPIONI ESAMINATI

Il rivestimento campione esaminato risulta essere un cermet WC-Co-Cr con composizione riconducibile a 86/6/4. i valori bassi del cobalto 6% in peso contro un dato teorico di 10% risultano essere dovuti alla calibrazione della microsonda EDAX e si ripetono per tutte le prove effettuate. Da notare la presenza di quasi il 3% di ossigeno e di 0,5% di ferro ad una analisi microchimica di massima. Nel rivestimento sono presenti sporadiche inclusioni di cromo e di ferro di forma allungata e con dimensioni superiori a 100um. I singoli grani di carburo di tungsteno presentano forma spigolosa riconducibile a polveri di tipo sintered. La dispersione dei carburi nella fase metallica è generalmente omogenea. La porosità apparente risulta molto bassa, nell'ordine dell'1-1,5% o inferiore.

2.3.5 Analisi campione E

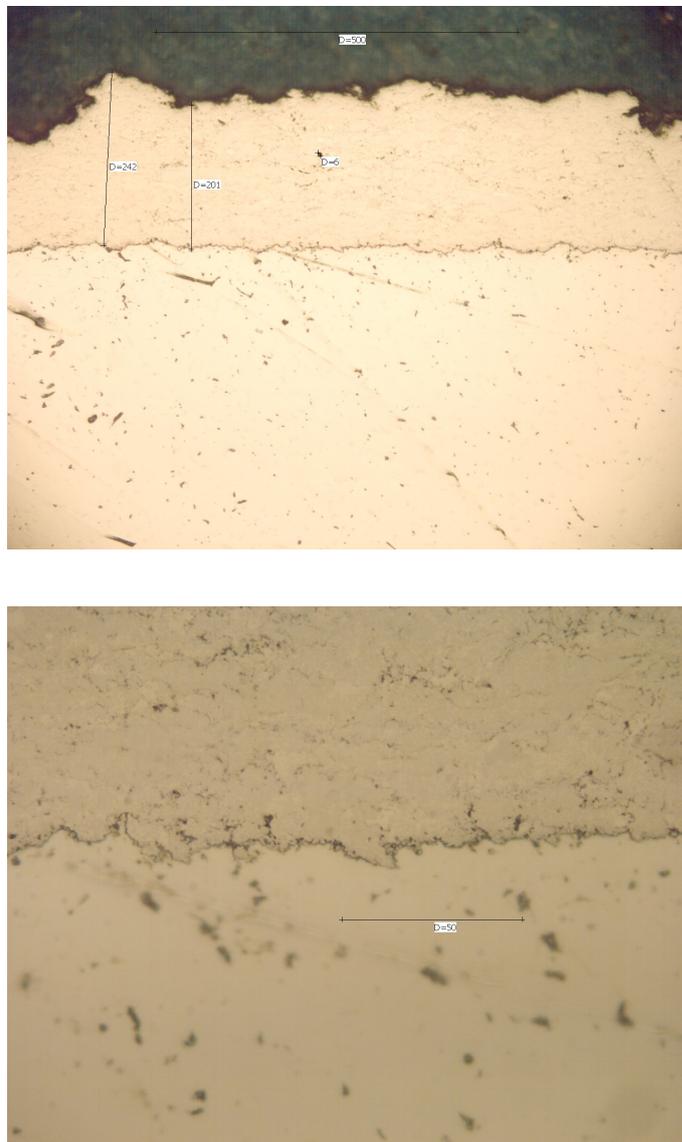


Figura 2.17: Immagini da microscopia ottica campione E

Figura 2.18: Immagini da microscopia elettronica campione E

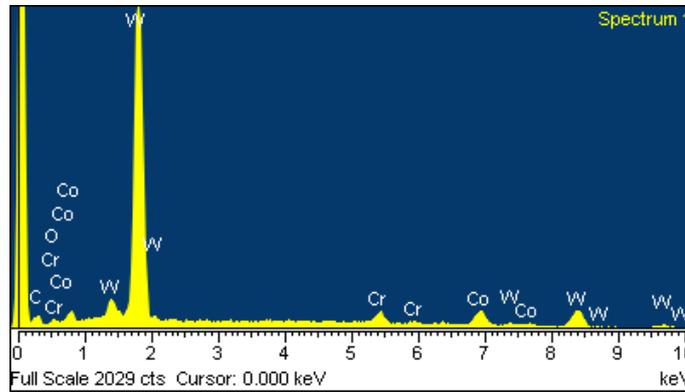
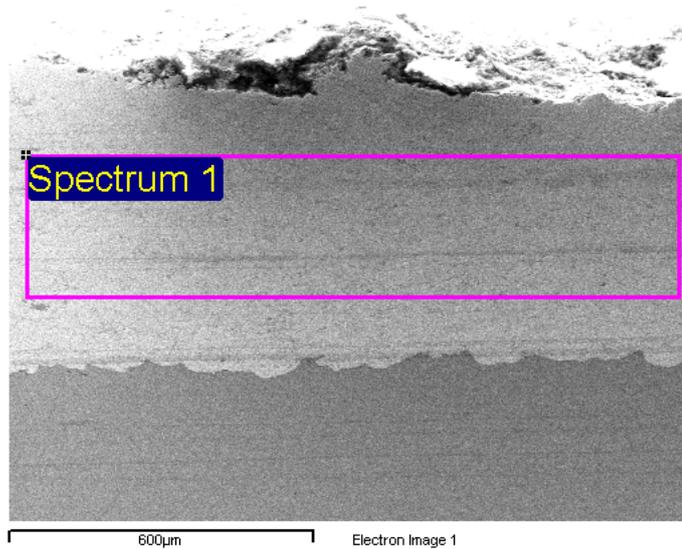


Figura 2.19: Microanalisi chimiche generali campione E

Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
C K	7.71	0.4779	9.01	1.18	50.05
O K	2.59	0.5598	2.58	1.12	10.76
Cr K	5.29	0.9891	2.99	0.25	3.83
Co K	10.80	1.0607	5.68	0.36	6.43
WM	132.04	0.9248	79.74	1.43	28.93
Totals			100.00		

Tabella 2.10: Microanalisi chimiche generali campione E

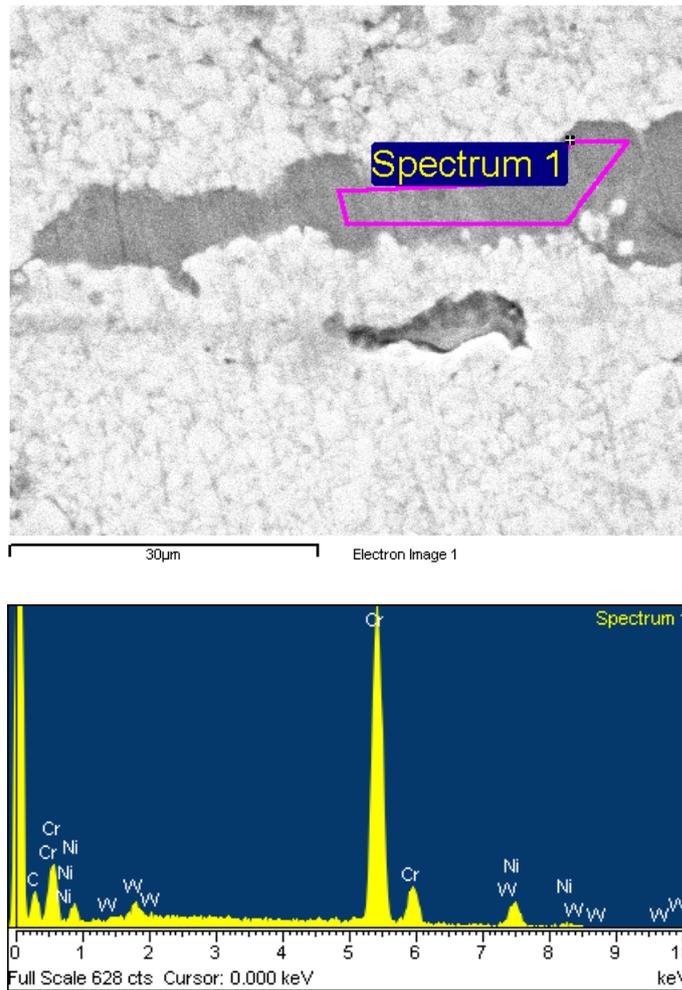


Figura 2.20: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione E

Element	Weight%	Atomic%
C K	19.39	52.14
Cr K	67.41	41.86
Ni K	9.83	5.41
W M	3.36	0.59
Totals	100.00	

Tabella 2.11: Microanalisi chimiche puntuali su inclusioni campione E

durezza media	1348 HV (dph300,15)
durezza media troncata	1338 HV (dph300,15)
dev. standard	137
valor massimo	1524 HV (dph300,15)
valor minimo	1203 HV (dph300,15)
delta	321
scostamento % delta/media	23.8%

Tabella 2.12: Valutazione della durezza campione E

Il rivestimento campione esaminato risulta essere un cermet WC-Co-Cr con composizione riconducibile a 86/10/4. I valori bassi del cobalto 6% in peso contro un dato teorico di 10% risultano essere dovuti alla calibrazione della microsonda EDAX e si ripetono per tutte le prove effettuate. Nel rivestimento sono presenti sporadiche inclusioni di cromo e ferro con dimensioni superiori a 50µm. I singoli grani di carburo di tungsteno presentano forma spigolosa riconducibile a polveri di tipo sintered. La dispersione dei carburi nella fase metallica è generalmente omogenea. La porosità apparente risulta bassa, nell'ordine dell'1-1,5% o inferiore.

2.4 Analisi comparativa

2.4.1 Valutazioni sulla composizione chimica dei rivestimenti

Supponendo che i rivestimenti siano stati prodotti a partire da polveri commerciali con composizione chimica standardizzata e normata secondo norma UNI EN 1274:2005, che sotto si ripresenta, i valori di riferimento per la materia prima risultano essere:

Code No.	Match Code	Chemical compositions in %							
		W	Cr	Ti	Co	Ni	C	Fe	Si
11.16	WC/Co/Cr 86 10 4	Rem	3 to 5		8,5 to 11,5		3,5 to 4,5		
11.17	WC/Co/Cr 86 10 4	Rem	3 to 5	-	8,5 to 11,5	-	5 to 6	-	-
11.18	WC/Co/Cr 86 6 8	Rem	7 to 9	-	5 to 7	-	5 to 6	-	-
11.19	WCr/Ni 93 7	Rem	17 to 24	-	-	6 to 8	5 to 7,5	-	-

Tabella 2.13: valori di riferimento per le composizioni chimiche delle polveri di partenza secondo normativa

Come si può dedurre dalla norma, non sono ammesse quantità di elementi estranei quali ferro, nickel, ossigeno. Di fatto tuttavia è da notare come sia possibile un inquinamento delle polveri e quindi anche del rivestimento a causa sia delle metodiche produttive dei granulati che condizioni ambientali in cabina durante la spruzzatura. Durante la campagna di microanalisi al SEM si sono trovati bassi valori di cobalto per tutti i rivestimenti

2.4. ANALISI COMPARATIVA

a causa di una errata taratura dello strumento, tale problema risultava noto all'operatore ed è stato prontamente comunicato. In tal senso i valori rilevati del cobalto sono quasi certamente riferibili ad una quantità approssimativamente confrontabile con il 10% in peso. Ad avvalorare ulteriormente questa tesi si porta la certezza dell'utilizzo della polvere HCST Amperit 554.074 di composizione certa con il 10% di cobalto utilizzata per il rivestimento Corbellini. Relativamente al cromo non si sono rilevati sensibili scostamenti dal 4% in formula compatibili con l'accuratezza della misura. Pertanto si ritiene che le polveri utilizzate siano riferibili ai codici 11.16 e 11.17 della normativa sopra citata.

CAMPIONE	PROVENIENZA	COMPOSIZIONE CHIMICA DI MASSIMA					
		W	C	Co	Cr	Fe	O
A	Valvola a sfera	80.10	7.96	6.01	4	-	1.94
B	Provino	80.52	7.56	7.24	3.21	-	1.47
C	Ruota	80.74	8.97	6.87	3.42	-	-
D	Seggio per valvola	79.60	7.01	6.31	3.67	0.48	2.93
E	Provino	79.74	9.01	5.68	2.99	-	2.58

Tabella 2.14: composizione chimica di massima delle polveri di partenza

Il carbonio varia dal 7.01% del provino D al valore massimo di 9.01% registrato per il rivestimento Corbellini. È importante notare come la presenza di carbonio sia da correlarsi alla formazione di carburi di tungsteno costituenti la fase dura del rivestimento: pertanto valori elevati sono da considerarsi elemento positivo per l'aumento della microdurezza. Per il rivestimento Corbellini tale valore è stato ottenuto con parametri appositamente studiati per favorire la formazione di un ambiente di combustione con elevati tenori di carbonio libero.

2.4.2 Valutazioni sulle inclusioni presenti

Nei rivestimenti considerati frequentemente si sono trovate delle inclusioni di materiale estraneo alla formulazione chimica della miscela; tali impurezze sono da considerarsi causa dei limiti tecnologici del processo come ad esempio la formazione di ossidi dovuta alla combustione in eccesso di ossigeno. Alcune inclusioni sono tuttavia potenzialmente causa di gravi difettosità dei rivestimenti poiché possono contenere elementi aventi elevata affinità chimica con i materiali antagonisti e pertanto, durante l'esercizio, potrebbero formare composti con legami chimici più saldi di quelli, generalmente meccanici, che tengono l'inclusione immersa nel rivestimento. In tal modo si può avere 'estrazione' dell'inclusione dal rivestimento favorendo la formazione di una macro porosità che, successivamente riempita di liquidi, sarà l'origine di un possibile fenomeno di erosione catastrofica. Oltre alla formazione di composti eutettici si potrebbero avere anche altri fenomeni di erosione originati dalle inclusioni favoriti da affinità chimiche con gas o liquidi ambientali. Pertanto in generale le inclusioni sono da eliminarsi o quantomeno da minimizzare. Nei campioni esaminati alla microanalisi generale, fatta eccezione per il provino C, sono presenti degli ossidi metallici dovuti alle condizioni di combustione. Il campione Corbellini presenta valori di ossigeno relativamente alti che ci spingono a

riconsiderare una più efficace ottimizzazione dei parametri della combustione fino ad ora effettuata solamente qualitativamente attraverso l'osservazione visiva della fiamma. In generale comunque, data l'elevata stabilità elettrochimica degli ossidi metallici, tale valore non rappresenta una seria problematica. Nel campione D si rileva alla microanalisi generale la presenza di ferro, potenzialmente pericoloso visto che tale campione proviene da un componente per valvole "oil" dove potrebbe reagire originando le problematiche viste innanzi.

Campione	ELEMENTI CHIMICI PRESENTI (percentuale in peso)					
	C	Cr	Fe	Ni	Co	W
A	18%	71.13%	-	10.34%	-	-
B	8.14%	3.68%	86.80%	-	1.38%	-
	-	3.60%	96.40%	-	-	-
C	-	-	100%	-	-	-
D	-	3.79%	89.04%	-	-	7.17%
E	-	2.79%	97.21%	-	-	-
	19.39%	67.41%	-	9.83%	-	3.36%

Tabella 2.15: composizione chimica delle inclusioni presenti nei rivestimenti

Alle analisi puntuali vengono evidenziati elementi spesso non presenti alle analisi microchimiche generali come ferro e nickel. La presenza di tali elementi è da imputare alla presenza nelle polveri di minimi quantitativi. La presenza di inclusioni di ferro nel rivestimento Corbellini ci spinge a porre specifiche più stringenti ai fornitori di polveri affinché tale elemento sia completamente escluso. Questo anche in un'ottica di un possibile utilizzo dei nostri rivestimenti nel settore petrolchimico. Relativamente ai campioni Praxair si nota come il ferro sia presente nel campione C, come unica tipologia di inclusione, e nel campione D associato al cromo, mentre sia del tutto assente dalle inclusioni del campione A che tuttavia presenta il nickel come elemento estraneo alla miscela. Tale peculiarità del campione A, associata alla morfologia del rivestimento, farebbe pensare all'utilizzo di una polvere "speciale" per applicazioni impegnative quali valvole per il petrolchimico. Il campione Corbellini presenta sia inclusioni con composti nickel-cromo identificabili dalle caratteristiche strutture composte da più corpi sferici aggregati, sia inclusioni principalmente di natura ferrosa. Generalmente le inclusioni presenti sono comunque ridottissime e visibili chiaramente solo ad elevati ingrandimenti dei campioni.

2.4.3 Valutazioni sull'aspetto morfologico dei rivestimenti

Tutti i rivestimenti analizzati presentano ridotta porosità apparente misurata a 200X tipica della deposizione con HVOF. In particolare spicca la morfologia del rivestimento A estremamente regolare e compatto con ridottissima porosità. Il rivestimento B prodotto con impianto identico a quello di proprietà della Corbellini, presenta elevata porosità, similmente al rivestimento C Praxair. Il rivestimento Corbellini si presenta pressochè simile al rivestimento D Praxair collocandosi in una posizione intermedia tra A e B-C. Valori del 2-3% sono comunque in letteratura generalmente assimilati a quelli ottenibili con il processo HVOF. iv. Valutazioni sulla durezza dei rivestimenti Sono state effettuate le analisi di microdurezza dei rivestimenti D ed E che hanno fornito dei valori di durezza significativamente elevati per il rivestimento Corbellini (1300HV dph300) e comunque una buona durezza per il rivestimento Praxair (1100 HV dph300). v. Schema riassuntivo

2.5. CONCLUSIONI

CAMPIONE	PROVENIENZA	COMPOSIZIONE CHIMICA DI MASSIMA	POROSITA' APPARENTE	DUREZZA	COMPOSIZIONE CHIMICA INCLUSIONI
A	Valvola sferica	WC-Co-Cr 87/6/4 O1,94	1-1,5%	n.r.	C 50 Cr44 Ni6
B	Provino	WC-Co-Cr 87/7/3 O1,47	2-3%	n.r.	C 29 Cr3 Fe67 Co1 Cr4
C	Ruota	WC-Co-Cr 89/7/3	2-3%	n.r.	Fe100
D	Seggio	WC-Co-Cr 86/6/4 O2,93 Fe0,5	1-1,5%	1100	Cr 4 Fe94 W2
E	Provino	WC-Co-Cr 88/6/3 O2,58	1-1,5%	1338	Cr 3 Fe97

Tabella 2.16: Schema riassuntivo

2.5 Conclusioni

Il rivestimento Corbellini si colloca in una posizione medio-alta rispetto ai rivestimenti considerati. Dalle analisi effettuate si possono trarre degli spunti di miglioramento sia relativamente alla composizione chimica delle polveri utilizzate che andrà affinata ulteriormente in accordo con i fornitori, sia relativamente al miglioramento della combustione attraverso nuove campagne sperimentali. Si suggeriscono ulteriori indagini relativamente alla presenza di fasi eta del carburo di tungsteno che generalmente hanno effetto fragilizzante nel contesto del rivestimento. Tali indagini richiedono l'utilizzo della spettroscopia ai raggi X per la determinazione della conformazione cristallina dei carburi di tungsteno. Ulteriori indagini sono sicuramente da compiersi per valutare il comportamento tribologico del rivestimento attraverso delle prove di usura in diverse condizioni al fine di simulare i possibili ambienti in cui i rivestimenti possono essere eserciti.

2.6 Bibliografia

Parte II

Attività di ricerca correlate a metodiche di produzione mediante deformazione a caldo e relativi trattamenti termici

Capitolo 3

Analisi comparativa di processi per la produzione di particolari in acciaio da costruzione ad uso nell'industria meccanica, valutazione microstrutturale e considerazioni di carattere produttivo

3.1 Introduzione

Il mercato della costruzione e del revamping di sistemi per la produzione di energia è dominato da pochi players di carattere globale che spesso, oltre ad essere di per se grossi conglomerati industriali, si uniscono in cordate per la gestione di specifici progetti. Tali progetti risultano di elevata complessità organizzativa per vari aspetti in quanto se da un lato coinvolgono un numero straordinariamente elevato di persone e di aziende per la progettazione e realizzazione in tempistiche spesso brevi, da un altro lato, essendo spesso di rilevanza strategica per le nazioni, richiedono attività di verifica e validazione di progettazione e di intensa verifica dei materiali durante tutto l'iter produttivo.

In questo quadro si colloca il presente intervento, che ha per oggetto uno studio condotto in collaborazione con una azienda tedesca leader a livello globale nella fornitura di componentistica per il settore Oil&Gas. In particolare nell'ambito della fornitura di fucinati a disegno, l'obiettivo posto era la valutazione di un ciclo produttivo alternativo a quello attualmente in uso che consentisse la riduzione del lead time di produzione e congiuntamente consentisse ai progettisti l'emissione di disegni definitivi il più tardi possibile.

L'oggetto dello studio è stata una tipologia di prodotto ricorrente che consiste in particolari sagomati realizzati in acciaio TStE355 secondo norma DIN17103. Tali particolari costituiscono le nervature degli outer casing di turbocompressori utilizzati di norma in stazioni di pompaggio a servizio dei giacimenti petroliferi o in altre varie applicazioni industriali. In figura 3.1 sono riportate due immagini di casse per turbocompressore, la parte esterna viene realizzata o in fusione o in lamiera calandrata e saldata a delle nervature.

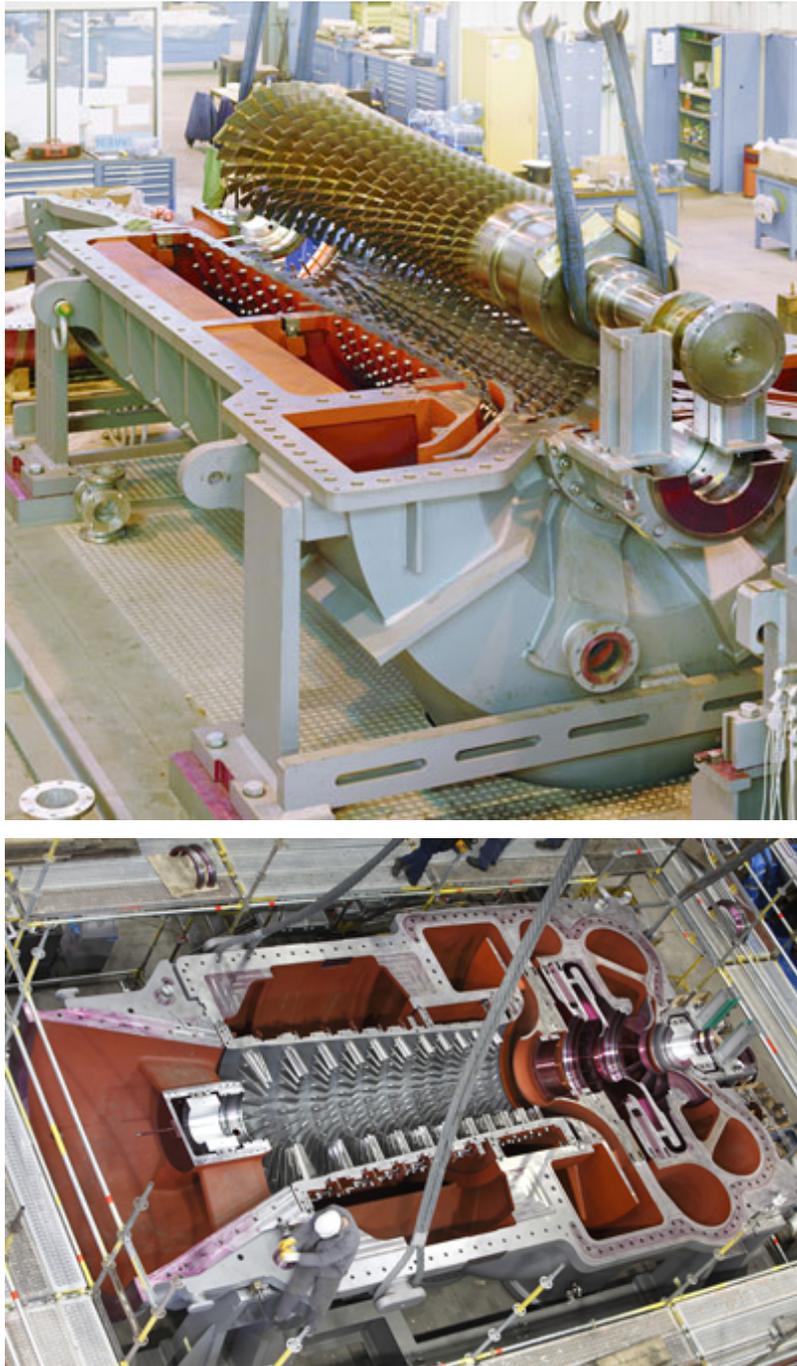


Figura 3.1: Immagini di casse per turbocompressore

3.2 Confronto tra due metodiche per la produzione di un fucinato ossitagliato e prelaborato

La tipologia di particolari analizzati costituisce un prodotto ormai consolidato per la ditta Forges S.p.A. che ha messo a punto un ciclo di fabbricazione che prevede la fucinatura di una piastra a partire da un lingotto mediante delle operazioni di ricalcatura e di stiratura e successivamente si procede a fresatura, ossitaglio dei particolari e loro trattamento termi-

co. A volte, in funzione anche delle geometrie sottoposte a trattamento termico si rende necessaria una ulteriore fase di raddrizzatura per poter garantire una buona planarità.

Ciclo A	Ciclo B
<ul style="list-style-type: none"> • fucinatura • fresatura • ossitaglio • trattamento termico • eventuale raddrizzatura 	<ul style="list-style-type: none"> • fucinatura • trattamento termico • fresatura • ossitaglio

Tabella 3.1: I due cicli produttivi confrontati

Il ciclo A, utilizzato abitualmente consente di ottenere dei particolari che presentano una buona isotropia. Tale constatazione si basa su uno storico di prove meccaniche piuttosto ampio ed è dovuto all'esecuzione del trattamento termico dopo le fasi di fresatura e di ossitaglio. Effettuare il trattamento termico dopo fresatura consente di agire su una superficie priva di scaglia e quindi permette uno scambio termico migliore con il fluido di raffreddamento e una profondità di tempra più elevata rispetto ad una superficie scabra ed ossidata. Inoltre, eventuali ripieghe e cricche superficiali possono essere rimosse facilmente mediante lavorazione per asportazione di truciolo evitando di costituire inneschi di frattura. L'esecuzione della austenitizzazione dopo l'ossitaglio consente di annullare gli effetti della ZTA permettendo di fornire un particolare con sovrametallo minore.

Il ciclo B, per contro rappresenta una evoluzione che consente di raggiungere il compromesso tra l'utilizzo di un particolare fucinato e minori lead time di produzione. Il minor tempo di produzione è raggiungibile non solo per la sicura mancanza della fase di raddrizzatura ma anche perchè il Cliente su base previsionale può effettuare degli ordini consistenti di piastre bonificate, riservandosi il tempo necessario per sviluppare il progetto definitivo senza compromettere il tempo totale di produzione. Tale politica può portare inoltre anche a delle economie di scala con una riduzione di costo.

3.3 L'acciaio TStE355, composizione chimica e caratteristiche meccaniche

L'acciaio TStE355 secondo normativa DIN17103, è abitualmente utilizzato per la costruzione di particolari meccanici con impiego in apparecchiature a pressione in accordo alla direttiva PED (Pressure Equipment Directive) che regola aspetti di materiali e progettuali di tali apparecchiature. Tale acciaio inoltre risulta adatto per l'impiego a basse temperature fino a -50°C. Di seguito si riportano le analisi chimiche e le caratteristiche meccaniche con le restrizioni imposte dal committente.

3.4. FUCINATURA, OSSITAGLIO E TRATTAMENTO TERMICO DI BONIFICA: ANALISI DI PROCESSO

Elemento	Restrizioni imposte		Analisi chimica di colata
	Min	Max	
C	-	0.18	0.16
Mn	0.9	1.65	1.27
Si	0.1	0.5	0.29
P	-	0.03	0.007
S	-	0.025	0.002
Cu	-	0.2	0.12
Cr	-	0.3	0.16
Ni	-	0.3	0.18
Mo	-	0.08	0.07
Sn	-	-	0.012
Al	0.02	-	0.025
V	-	0.1	0.002
Nb	-	-	0.003
Ti	-	-	0.003
B	-	-	0.0005
H	-	-	0.9 ppm
N	0.005	0.008	53 ppm
Ceq	-	0.45	0.421

Tabella 3.2: analisi chimica TStE355 secondo DIN17103 con restrizioni del committente ed analisi chimica di colata relativa al fucinato in esame

Tipo di prova		U.M.	Valori richiesti
Trazione assiale	orientamento	-	longitudinale
	diametro della provetta	[mm]	10
	temperatura di esecuzione	[°C]	25
	Rp _{0,2}	[N/mm ²]	295
	Rm	[N/mm ²]	470÷630
	A%	[%]	19
	Z%	[%]	-
Prova di impatto	orientamento	-	tangenziale
	temperatura	[°C]	-50
	resilienza con intaglio a V [KV]	[J]	minimo 27

Tabella 3.3: caratteristiche meccaniche richieste da specifica

3.4 Fucinatura, ossitaglio e trattamento termico di bonifica: analisi di processo

3.4.1 Fucinatura

La fucinatura è stata eseguita con una pressa a stampo aperto di potenza nominale 5000ton in ricalcatura, impianto in dotazione alla Forges S.p.A..

Le operazioni di fucinatura avevano come obiettivo la realizzazione di una piastra delle dimensioni #1290x290x2450mm. Il lingotto scelto è stato un lingotto poligonale P11000 della acciaieria ASO Siderurgica di Ospitaletto (BS). Le fasi di fucinatura hanno compreso una prima ricalcatura fino ad ottenere un tondo di altezza circa 1100mm e ϕ 1250mm, successivamente si è proceduto ad effettuare mediante stiratura la realizzazione del profilo desiderato.

Il rapporto di riduzione della ricalcatura è stato di 1.63 e per la stiratura è stato di 3.28, pertanto complessivamente il rapporto di riduzione totale è stato di 5.34. La piastra fucinata aveva una massa di approssimativamente 7200Kg.

Le operazioni di fucinatura sono state eseguite in un intervallo di temperatura tra i 1190°C ed i 970°C e tutto il processo è durato circa 25 min.

3.4.2 Ossitaglio

Le operazioni di ossitaglio sono state commissionate a terzista che ha utilizzato un cannelo ossiacetilenico per grossi spessori. Va detto che la finitura superficiale del taglio, sia pur presentando elevata asperità superficiale, non presentava zone a spiccata alterazione da effetto termico poichè i punti di ingresso ed uscita, notoriamente critici sono stati mantenuti debitamente distanti dai particolari da fornire.

3.4.3 Trattamento termico di bonifica

Sul forgiato prodotto è stato eseguito un trattamento termico di bonifica consistente in una prima fase di austenitizzazione seguita da una tempra in acqua e da un successivo rinvenimento.

L'austenitizzazione è stata effettuata alla temperatura di 950°C raggiunta con un gradiente di 60°C/h e mantenuta per 4 h. La tempra è stata eseguita in acqua al fine di ottenere una struttura il più possibile martensitica. Il successivo rinvenimento è stato effettuato alla temperatura di 590°C raggiunta con un gradiente di 60°C/h e mantenuta per 9 h. Il raffreddamento seguente è stato condotto in aria calma.

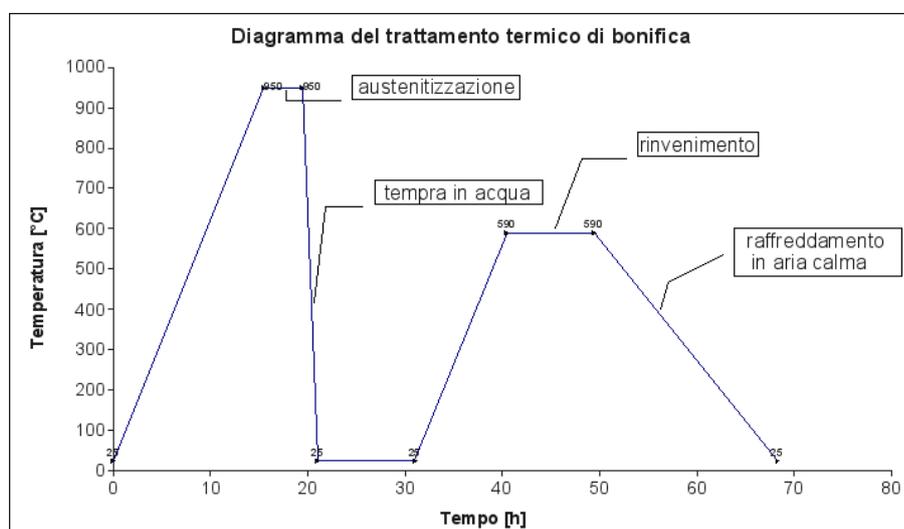


Figura 3.2: Schema del trattamento termico di bonifica

3.5 Caratterizzazione meccanica e metallografica di un fucinato ottenuto attraverso il ciclo alternativo studiato

Il fucinato che ha seguito il ciclo di lavorazione B è stato caratterizzato mediante diverse prove meccaniche di trazione e resilienza. Si è scelto di utilizzare provini con orientamento longitudinale rispetto alla disposizione delle fibre nel forgiato coincidente con l'asse longitudinale della piastra fucinata. Il prelievo dei saggi è stato effettuato a metà larghezza ed in due posizioni: a metà spessore e ad un quarto dello spessore della piastra. La posizione lungo l'asse longitudinale era vincolata dalla morfologia dei particolari da ossitagliare, si è scelto di analizzare il materiale nelle condizioni peggiorative ovvero in prossimità del taglio ossiacetilenico.

La figura 3.3 riporta le posizioni di prelievo dei talloni di prova.

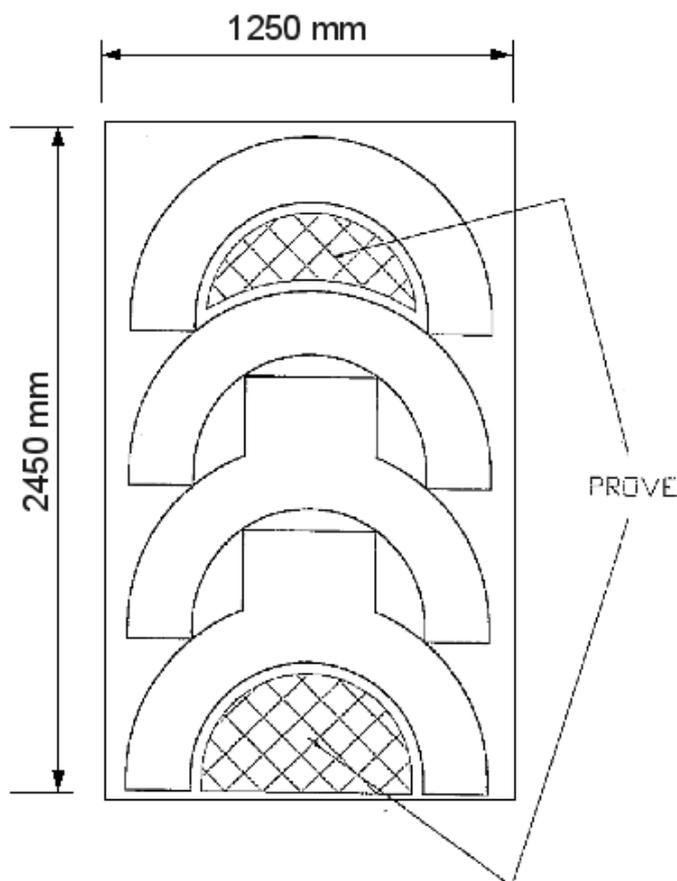


Figura 3.3: Disegno schematico del fucinato con i particolari da ossitagliare e le posizioni dei talloni di prova

I risultati ottenuti hanno confermato la conformità del prodotto e sono riassunti in tabella

ANALISI COMPARATIVA DI PROCESSI PER LA PRODUZIONE DI PARTICOLARI IN ACCIAIO DA COSTRUZIONE AD USO NELL'INDUSTRIA MECCANICA, VALUTAZIONE MICROSTRUTTURALE E CONSIDERAZIONI DI CARATTERE PRODUTTIVO

Tipo di prova		U.M.	Valori a 1/4T	Valori a 1/2T
Trazione assiale	orientamento	-	longitudinale	longitudinale
	diametro della provetta	[mm]	10	10
	temperatura di esecuzione	[°C]	25	25
	Rp _{0,2}	[N/mm ²]	296	283
	Rm	[N/mm ²]	500	493
	A%	[%]	32	30
	Z%	[%]	63	55
Prova di impatto	orientamento	-	tangenziale	tangenziale
	temperatura	[°C]	-50	-50
	resilienza con intaglio a V [KV]	[J]	45-40-60	38-40-43
Durezza	durezza Brinell 10/3000	[HB]	236-234-236	236-234-236

Tabella 3.4: Risultati dalla caratterizzazione meccanica

Oltre alla caratterizzazione meccanica si è proceduto anche alla caratterizzazione mediante metallografia del fucinato.

Per caratterizzare il fucinato si è ritenuto interessante analizzare una sezione longitudinale di sfrido che presentava da un lato la superficie a contatto con il fluido temprante e dall'altro la zona termicamente alterata dal taglio ossiacetilenico.

Di seguito si riportano alcune immagini della sezione esaminata.



Figura 3.4: la sezione esaminata, al centro i provini preparati per l'osservazione metallografica

3.5. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E METALLOGRAFICA DI UN FUCINATO OTTENUTO ATTRAVERSO IL CICLO ALTERNATIVO STUDIATO



Figura 3.5: la sezione esaminata con le prove di durezza

Misura	HB 10/3000
1	179
2	176
3	169
4	162
5	158
6	152
7	155
8	153
9	153
10	153
11	154
12	152
13	152
14	153
15	153
16	155

Tabella 3.5: Profilo di durezza sulla sezione esaminata

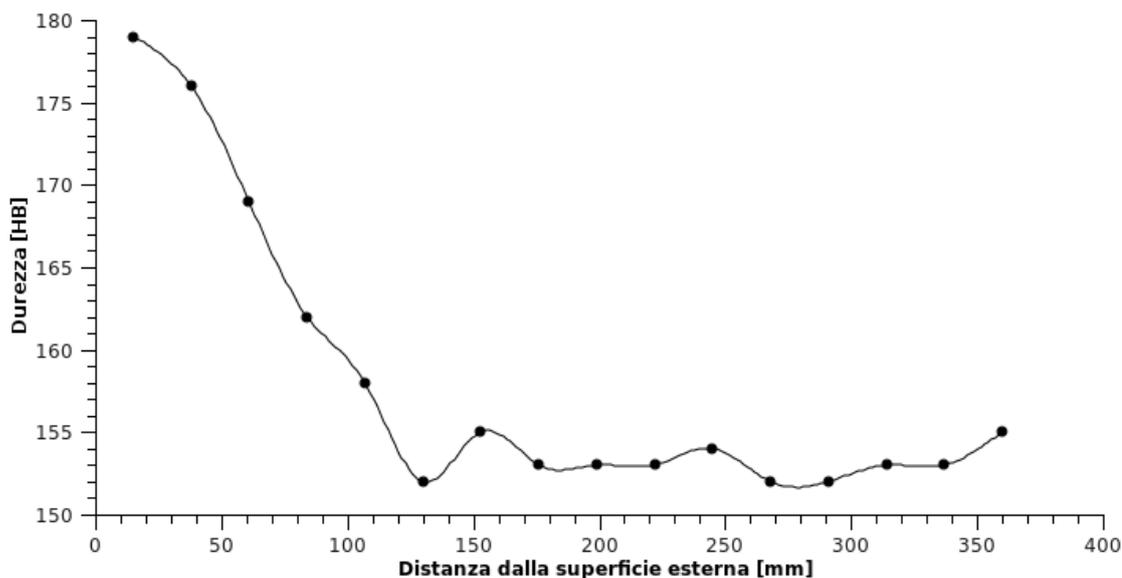


Figura 3.6: Profilo di durezza sulla sezione esaminata

In tabella 3.5 si riporta l'andamento della durezza rilevato mediante prova di durezza Brinell HBW 10/3000, e in figura 3.6 ne viene riproposto l'andamento graficamente.

Il profilo trovato, da un lato conferma la scarsa temprabilità a cuore tipica dell'acciaio TStE 355, dall'altro mostra come la ZTA sia molto limitata e presenti effetti quasi trascurabili se si attuano dei sovrametalli adeguati in fase di progettazione.

L'osservazione metallografica conferma quanto rilevato mediante profilo di durezza, ovvero una sostanziale variazione della struttura al procedere in direzione longitudinale verso l'interno del pezzo. In particolare si nota un passaggio da una struttura martensitica ad una struttura ferritica con isole bainitiche ad una ferritica con



Figura 3.7: struttura campione 1

3.5. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E METALLOGRAFICA DI UN FUCINATO OTTENUTO ATTRAVERSO IL CICLO ALTERNATIVO STUDIATO

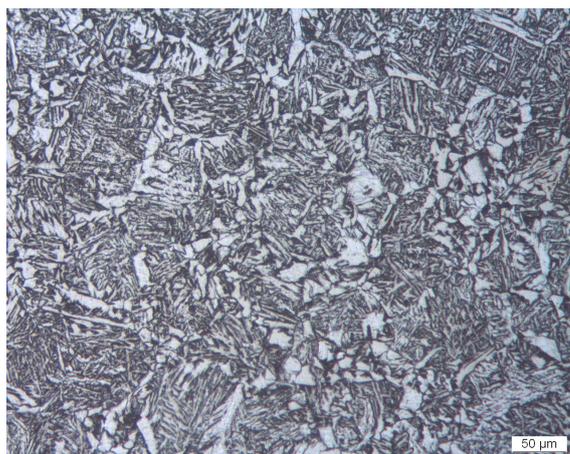


Figura 3.8: struttura campione 1

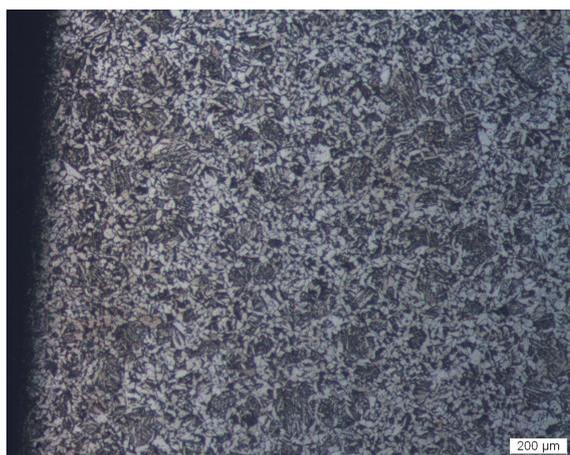


Figura 3.9: struttura campione 2

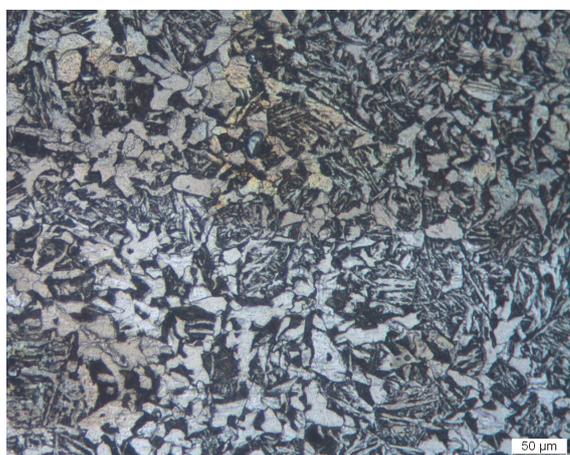


Figura 3.10: struttura campione 2

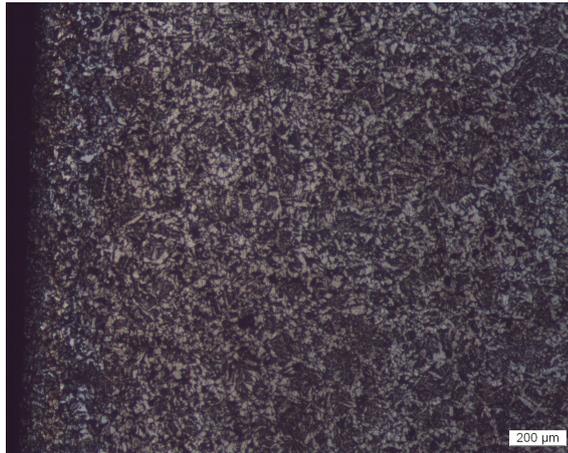


Figura 3.11: struttura campione 3



Figura 3.12: struttura campione 3

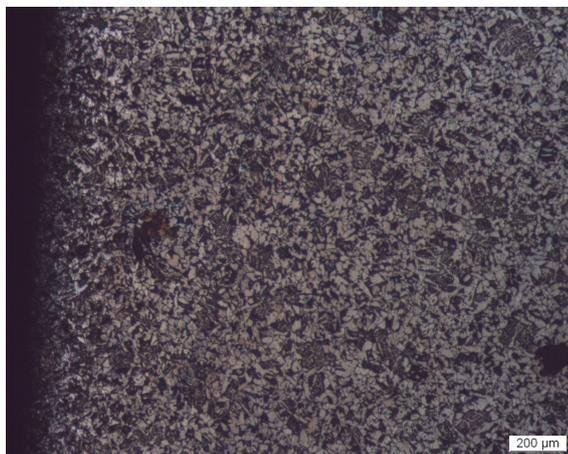


Figura 3.13: struttura campione 4

3.5. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E METALLOGRAFICA DI UN FUCINATO OTTENUTO ATTRAVERSO IL CICLO ALTERNATIVO STUDIATO

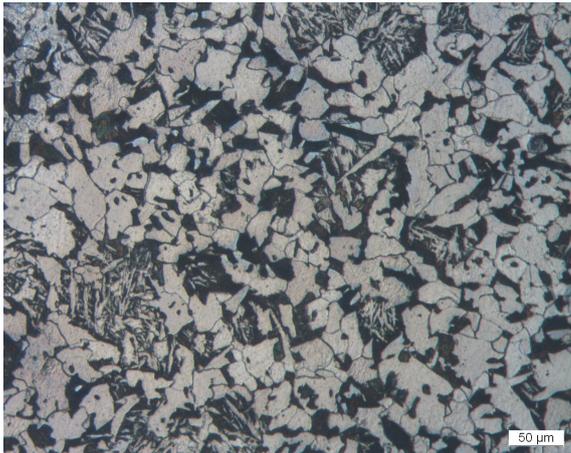


Figura 3.14: struttura campione 4



Figura 3.15: struttura campione 5

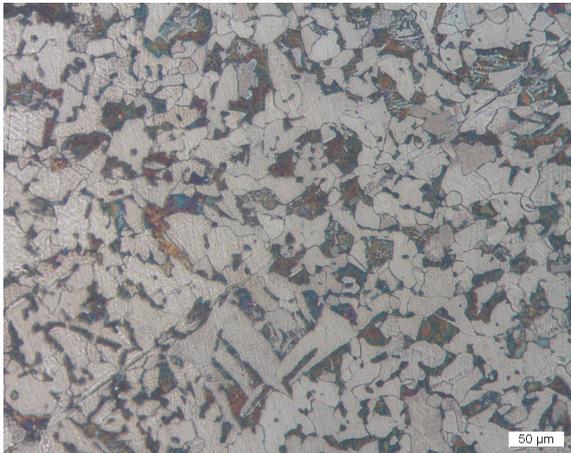


Figura 3.16: struttura campione 5

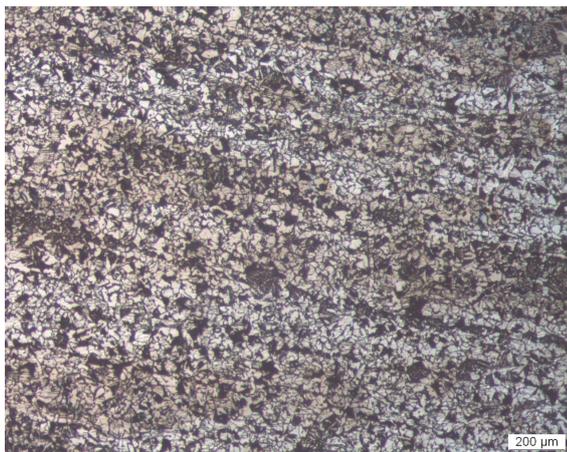


Figura 3.17: struttura campione 6

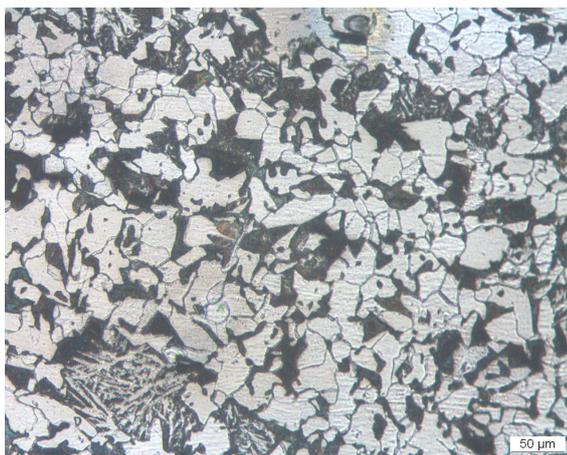


Figura 3.18: struttura campione 6

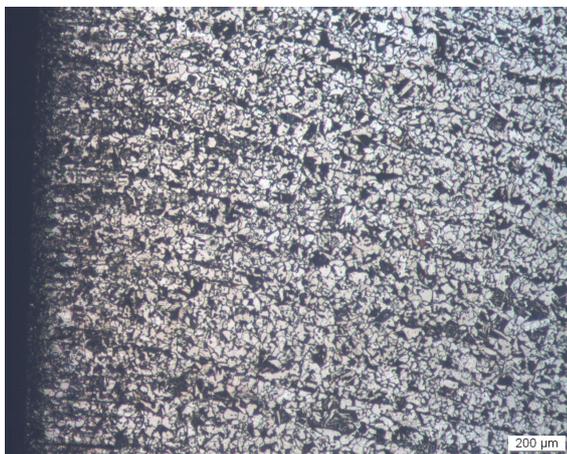


Figura 3.19: struttura campione 7 lato interno

3.5. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E METALLOGRAFICA DI UN FUCINATO OTTENUTO ATTRAVERSO IL CICLO ALTERNATIVO STUDIATO

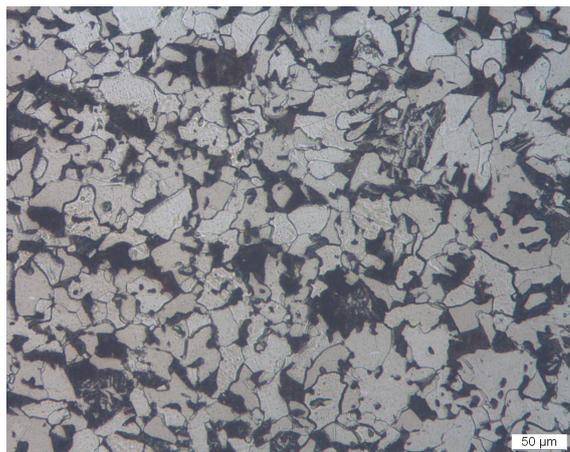


Figura 3.20: struttura campione 7 lato interno

Struttura presentata dalla figura 3.20 è di tipo ferritico-perlitica con isole bainitiche.

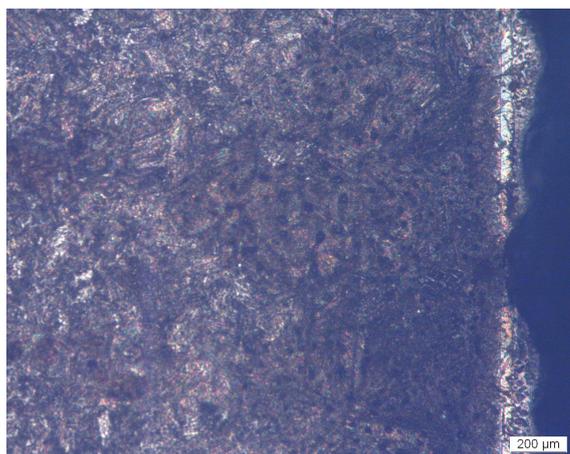


Figura 3.21: struttura campione 7 in prossimità della zona ossitagliata a destra

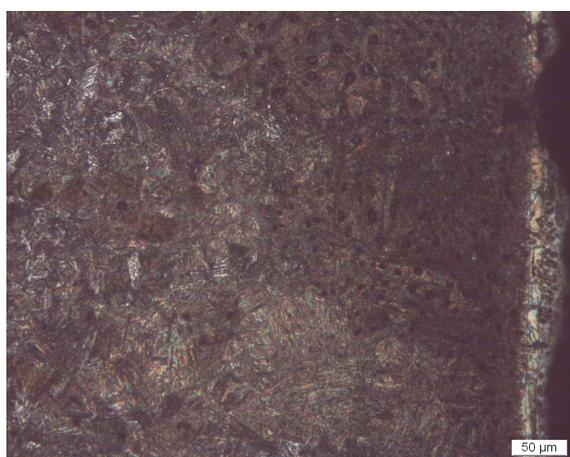


Figura 3.22: struttura campione 7 in prossimità della zona ossitagliata a destra

Si nota come in prossimità della zona ossitagliata la struttura diventi martensitica.

3.6 Considerazioni conclusive

L'analisi effettuata ha permesso di validare un processo alternativo considerando che sia a livello meccanico i particolari prodotti hanno rispettato i vincoli delle specifiche. Attenzione deve essere prestata a prevedere dei sovrametalli maggiorati in prossimità della zona termicamente alterata dall'ossitaglio.

3.7 Bibliografia

- [1] International Technology Research Institute World Technology (WTEC) Division. Wtec panel report on environmentally benign manufacturing. Technical report, International Technology Research Institute, 2001.
- [2] J. Miettinen. Thermodynamic-kinetic simulation of constrained dendrite growth in steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(2):365–379, 2000.

Capitolo 4

Analisi e definizione di ciclo termico su particolare fucinato

4.1 Introduzione

Considerazioni di carattere tecnologico-produttivo sull'utilizzo di fucinati in acciaio da bonifica per la produzione di particolari ad uso nell'industria meccanica pesante. Il caso di un rullo per calandra in 42CrMo4.

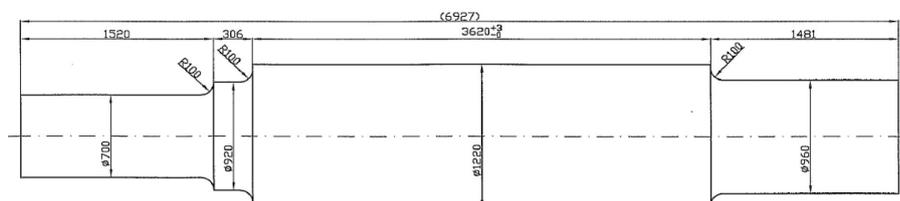


Figura 4.1: Disegno del fucinato sgrassato

4.2 L'acciaio 42CrMo4, composizione chimica e caratteristiche meccaniche

Nella seguenti tabelle sono riportate l'analisi chimica richiesta secondo EN10250 e l'analisi chimica dichiarata dall'acciaieria fornitore.

Analisi chimica secondo standard	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
valori minimi	0.380	0.000	0.600	0.000	0.000	0.900	0.150
valori massimi	0.450	0.400	0.900	0.035	0.035	1.200	0.300

Tabella 4.1: Analisi chimica secondo standard EN 10250

4.3. ANALISI METALLURGICA E TECNOLOGICA DI PROCESSO

Elementi	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	V	W	Sn
Analisi Chimica di Colata	0.410	0.270	0.710	0.008	0.001	1.040	0.180	0.130	0.032	0.010	0.090	0.023	0.0047	0.005

Tabella 4.2: Analisi chimica della colata

Oltre all'analisi chimica sono imposte le condizioni relative alla accettabilità per l'esame mediante ultrasuoni da condursi secondo la classe 2 della EN 10228-3.

	Tipo di prova	U.M.	Valori richiesti
Trazione assiale	orientamento	-	tangenziale
	diametro della provetta	[mm]	10
	temperatura di esecuzione	[°C]	25
	Rp _{0,2}	[N/mm ²]	490
	Rm	[N/mm ²]	690÷805
	A%	[%]	14
	Z%	[%]	-
Prova di impatto	orientamento	-	tangenziale
	temperatura	[°C]	25
	resilienza intaglio a KV	[J]	minimo 25
Durezza	durezza Brinell 10/3000	[HB]	220÷240

Tabella 4.3: caratteristiche meccaniche richieste da specifica committente

4.3 Analisi metallurgica e tecnologica di processo

4.3.1 La materia prima utilizzata e la fucinatura

La produzione del particolare è stata realizzata partendo da un lingotto poligonale P8000 prodotto dalla acciaieria austriaca Breitenfeld Edelstahl del peso di circa 81ton.

Per ragioni impiantistiche Forges S.p.A. ha acquistato il prodotto fucinato ed ha svolto al proprio interno le operazioni di trattamento termico e di controllo qualità.

4.3.2 Controlli spettroscopici ed evidenziazione di uno stato segregativo accentuato

All'arrivo in Forges l'albero è stato sottoposto a controllo mediante spettrometro portatile Spectro. Le analisi sono state effettuate ad entrambe le teste ed in tre zone sulla tavola.



Figura 4.2: l'abero fucinato e presgrossato in attesa di subire il trattamento termico



Figura 4.3: esecuzione dei rilievi mediante spettrometro portatile lato A



Figura 4.4: esecuzione dei rilievi mediante spettrometro portatile lato B



Figura 4.5: esecuzione dei rilievi mediante spettrometro portatile sulla tavola

Sulla faccia di testa $\varnothing 700$ (lato A), i valori misurati sono stati i seguenti:

L'analisi dei valori rilevati evidenzia una significativa variazione della composizione chimica come si può vedere dai grafici sotto riportati. Gli elementi che hanno presentato le variazioni maggiori sono stati C, Mn, Mo e Cr.

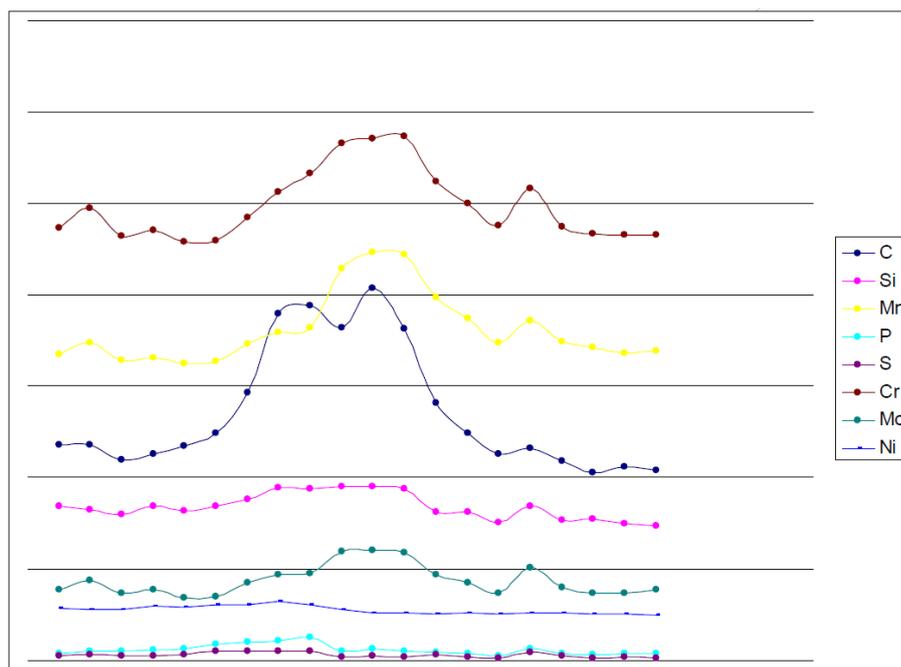


Figura 4.6: diagramma della variazione di composizione chimica sul diametro dei singoli elementi (lato A)

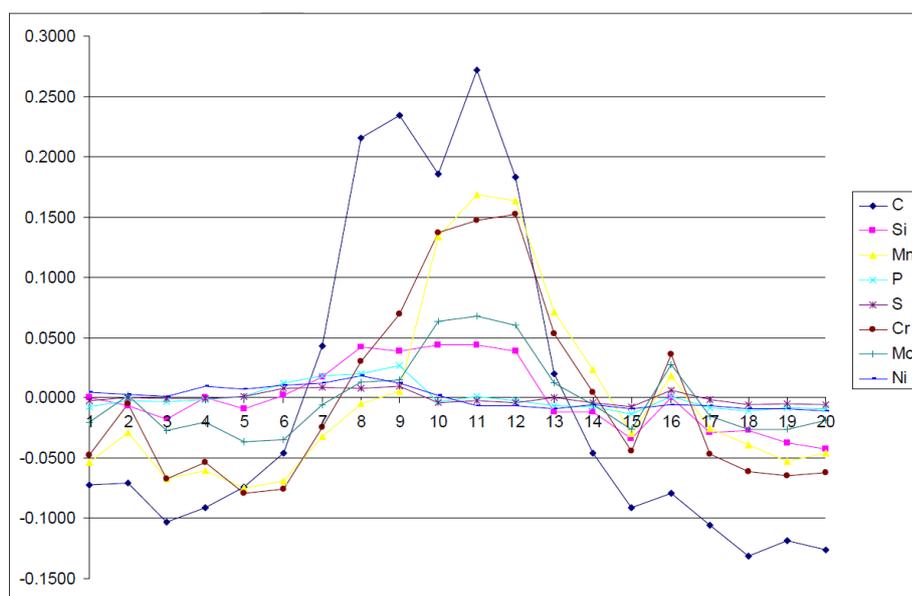


Figura 4.7: diagramma della variazione della composizione chimica assoluta degli elementi rispetto al valor medio (lato A)

4.3. ANALISI METALLURGICA E TECNOLOGICA DI PROCESSO

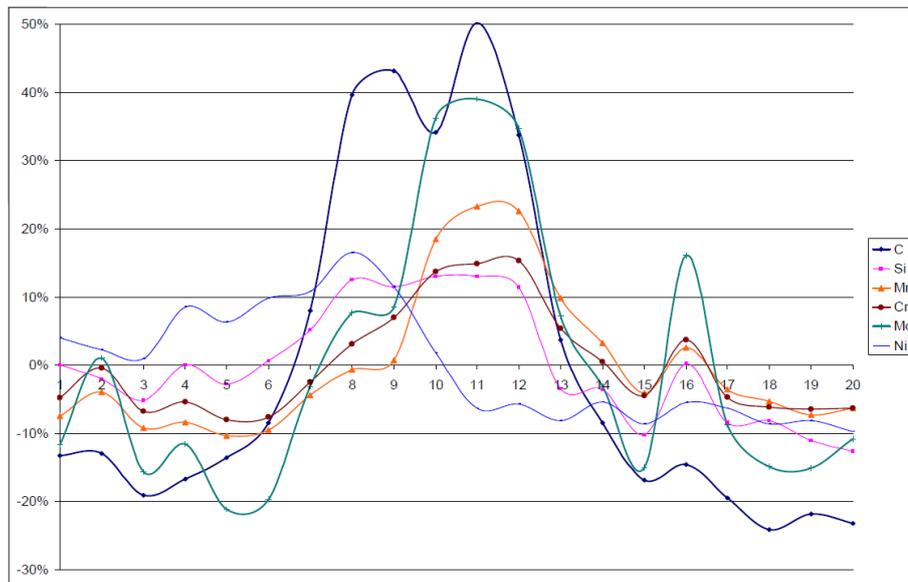


Figura 4.8: diagramma della variazione di composizione chimica rispetto al valor medio espressa in percentuale (lato A)

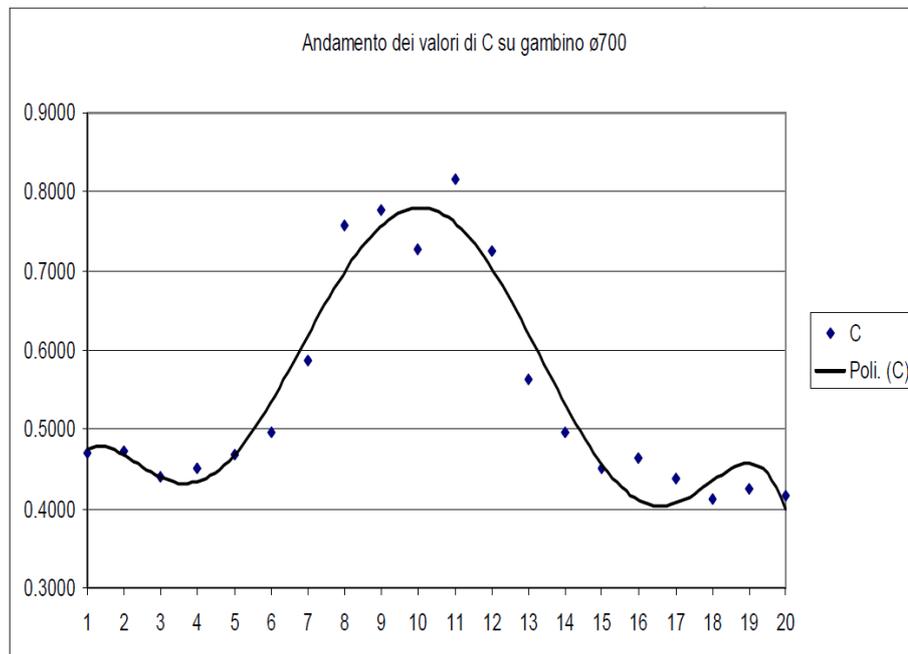


Figura 4.9: andamento del carbonio (lato A)

All'estremità opposta il forgiato non presenta significativi effetti segregativi come si può evincere dai seguenti grafici.

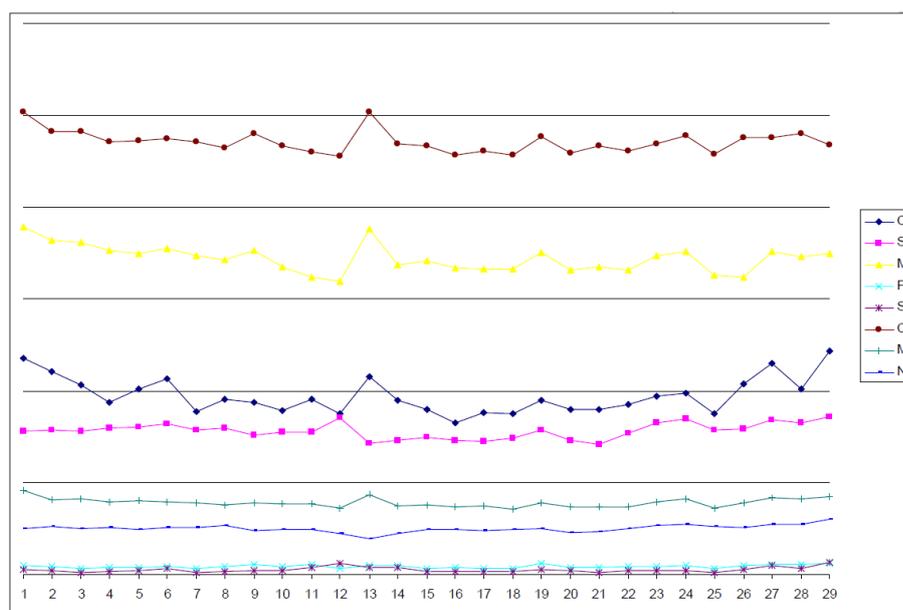


Figura 4.10: diagramma della variazione di composizione chimica sul diametro dei singoli elementi (lato B)

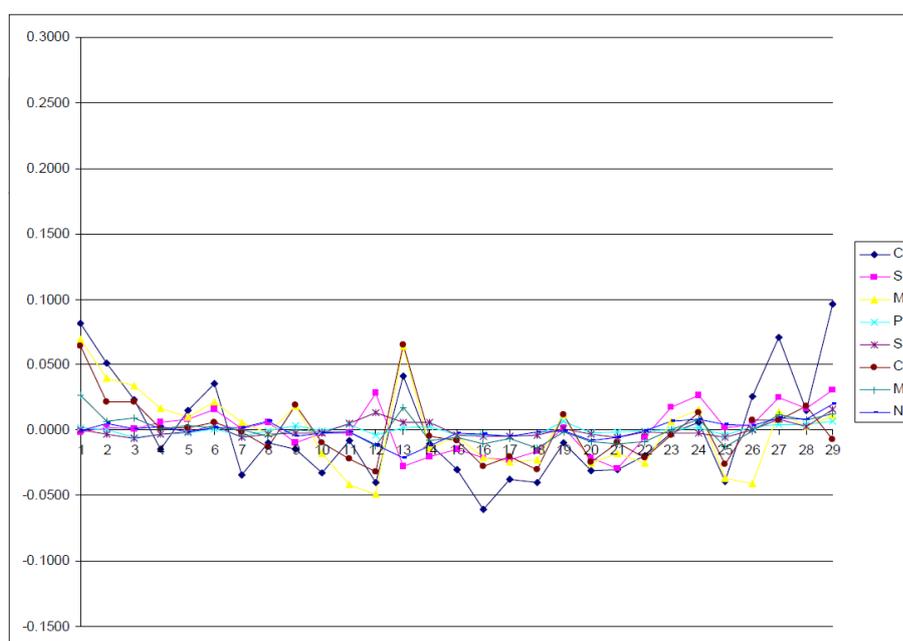


Figura 4.11: diagramma della variazione della composizione chimica assoluta degli elementi rispetto al valor medio (lato B)

4.3. ANALISI METALLURGICA E TECNOLOGICA DI PROCESSO

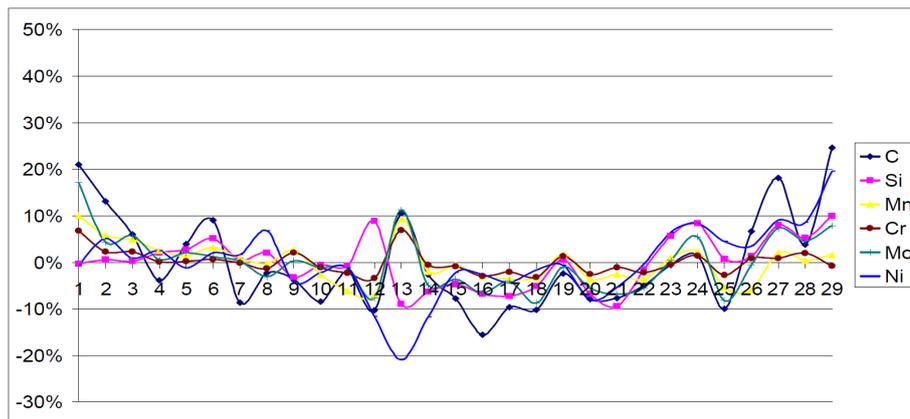


Figura 4.12: diagramma della variazione di composizione chimica rispetto al valor medio espressa in percentuale (lato B)

Infine i rilevamenti effettuati su tre posizioni sulla tavola hanno fornito risultati pressochè costanti come si evince dai seguenti grafici.

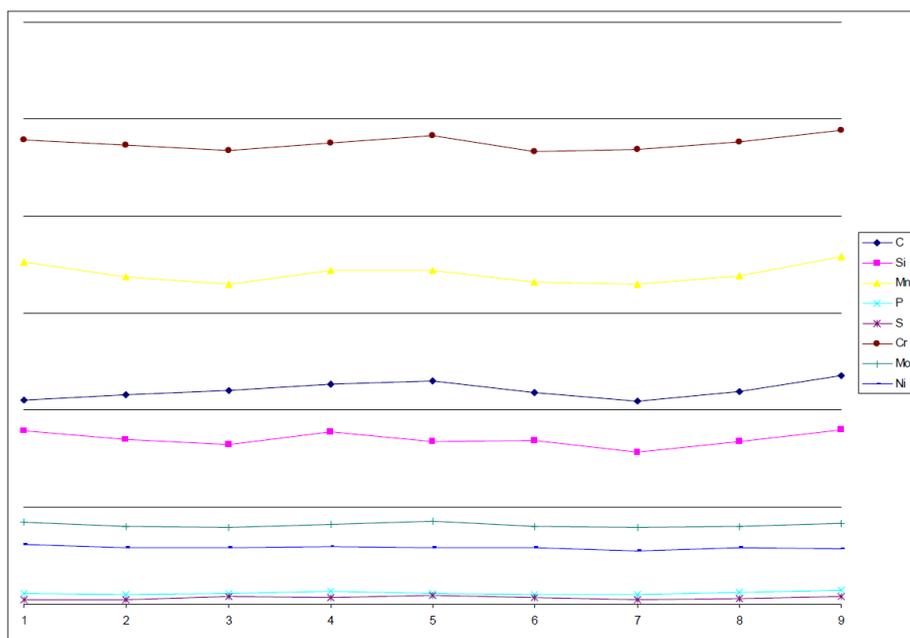


Figura 4.13: diagramma della variazione di composizione chimica sul diametro dei singoli elementi (tavola)

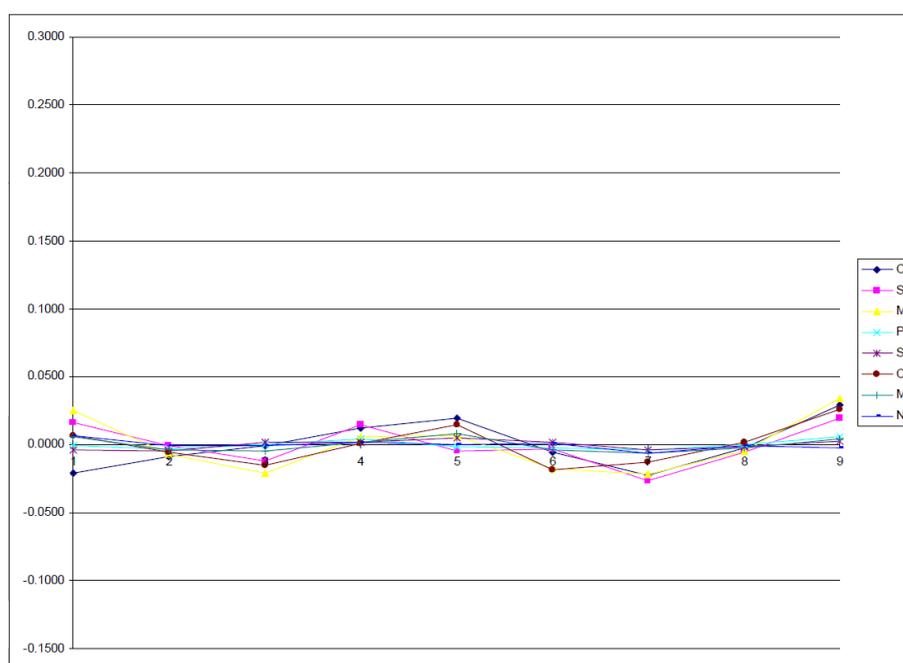


Figura 4.14: diagramma della variazione della composizione chimica assoluta degli elementi rispetto al valor medio (tavola)

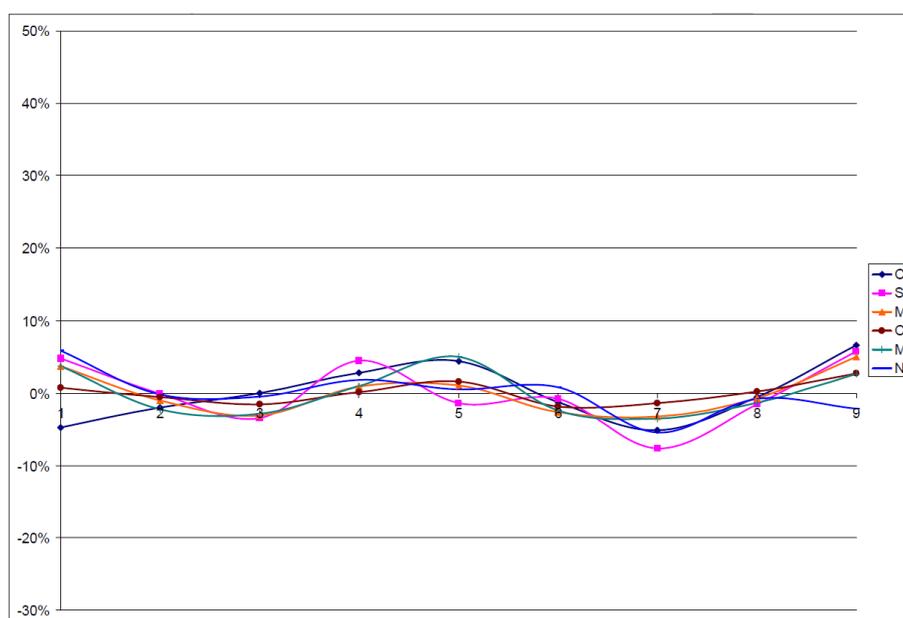


Figura 4.15: diagramma della variazione di composizione chimica rispetto al valor medio espressa in percentuale (tavola)

4.3.3 Definizione del ciclo di trattamento termico

La definizione del ciclo termico ha necessariamente dovuto prendere in considerazione gli importanti effetti segregativi riscontrati, pertanto si è fatto riferimento a diversi diagrammi CCT relativi a materiali che potessero essere assimilati a quanto fisicamente riscontrato sul fucinato.

4.4. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA E METALLOGRAFICA DEL FUCINATO

Il ciclo termico stabilito è stato pertanto il seguente:

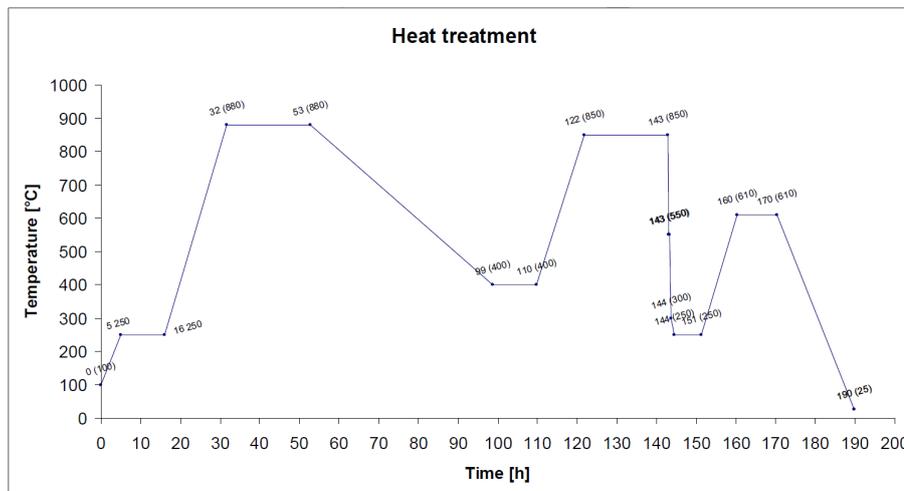


Figura 4.16: ciclo termico studiato per il particolare

4.3.4 Trattamento termico di bonifica

4.4 Caratterizzazione meccanica e metallografica del fucinato

A seguito del trattamento termico si è proceduto a caratterizzare il prodotto mediante l'esecuzione di test di trazione assiale e prove di impatto e di analisi metallografica al microscopio ottico.

Le prove sono state effettuate su materiale proveniente da un prolungamento di un mozzo separato mediante taglio prima del trattamento termico. Tale materiale è stato poi infornato ed ha seguito lo stesso trattamento termico del rullo fatta eccezione per i tempi di permanenza in fase di austenitizzazione che sono stati adeguati alla sezione.

Tipo di prova		U.M.	Valori richiesti	Valori ottenuti
Trazione assiale	orientamento	-	tangenziale	tangenziale
	diametro della provetta	[mm]	10	10
	temperatura di esecuzione	[°C]	25	25
	Rp _{0,2}	[N/mm ²]	490	574
	Rm	[N/mm ²]	690÷805	777
	A%	[%]	14	18
	Z%	[%]	-	65
Prova di impatto	orientamento	-	tangenziale	tangenziale
	temperatura	[°C]	25	25
	resilienza intaglio a KV	[J]	minimo 25	46-45-48
Durezza	durezza Brinell 10/3000	[HB]	220÷240	236-234-236

Tabella 4.4: Caratterizzazione meccanica del fucinato

L'analisi strutturale eseguita mediante metallografia ottica ha evidenziato una estrema omogeneità strutturale testimoniata dalle seguenti micrografie.

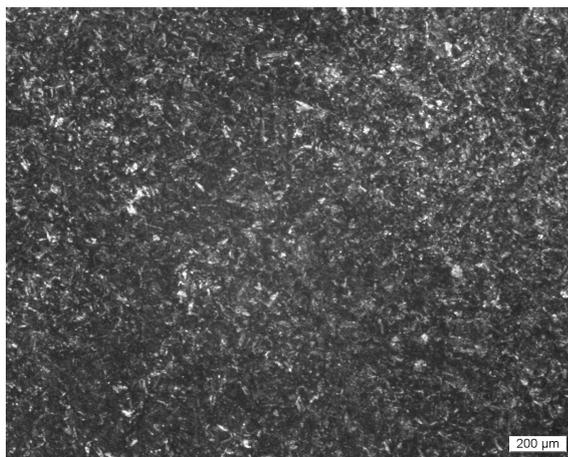


Figura 4.17: Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 50 ingrandimenti

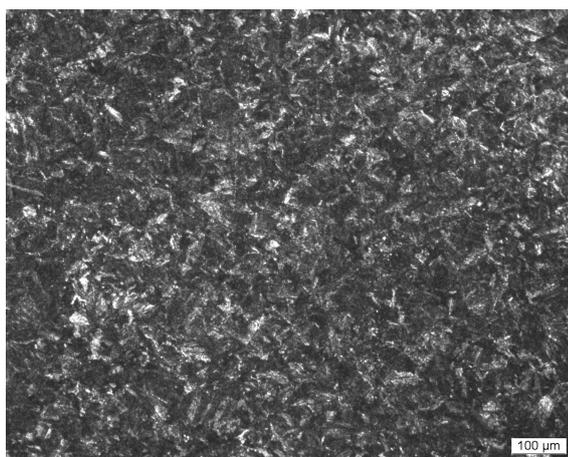


Figura 4.18: Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 100 ingrandimenti

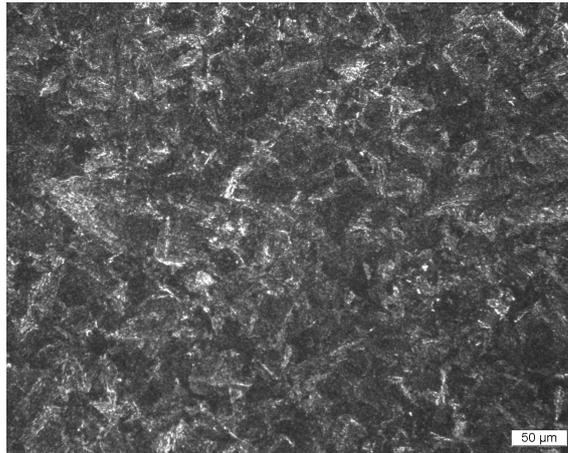


Figura 4.19: Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 200 ingrandimenti

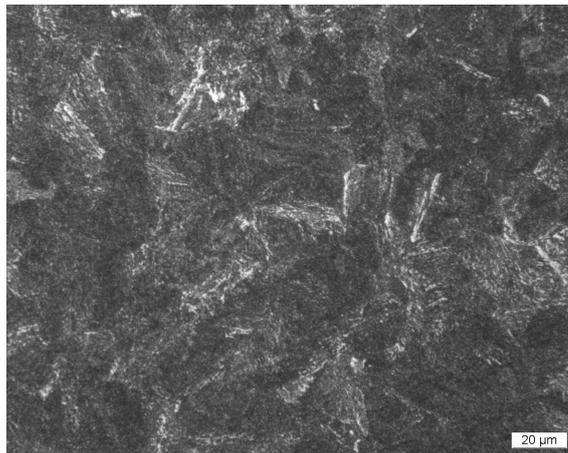


Figura 4.20: Micrografia dopo trattamento termico. Attacco Nital 2%, 500 ingrandimenti

4.5 Considerazioni conclusive

Si considera positiva l'esperienza in quanto sia a livello micrografico che per quanto concerne la caratterizzazione meccanica si è ottenuta la piena conformità a quanto richiesto dal committente e soprattutto non si è incorso in una quanto mai probabile rottura catastrofica del fucinato.

4.6 Bibliografia

- [3] B. Buchmayr and J.S. Kirkaldy. Modeling of the temperature field, transformation behavior, hardness and mechanical response of low alloy steels during cooling from the austenite region. *Journal of Heat Treating*, 8(2):127–136, 1990.

- [4] J.B. Li, C. Yang, and H. Dong. Computer simulations of phase transformation in steels. *Materials and Design*, 22(1):39–43, 2001.
- [5] J. Miettinen. Thermodynamic-kinetic simulation of constrained dendrite growth in steels. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(2):365–379, 2000.
- [6] IY Pishmintsev, YG Ejsmond, YV Yudin, DV Shaburov, and VB Zakharov. Quenching of heavy forgings in air-water mixture. *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, (3):24–28, 2003.
- [7] G.E. Totten. *Steel heat treatment Metallurgy and Technologies*. CRC, 2006.