

Proprietà tribologiche di strati superficiali e rivestimenti nanostrutturati

L. Ceschini, E. Lanzoni

Il comportamento tribologico dei materiali metallici può essere sensibilmente migliorato, in termini di resistenza ad usura, mediante trattamenti superficiali o rivestimenti duri. La durezza dipende non solo dalla composizione, ma anche dalla microstruttura e quindi ad esempio dalla dimensione dei grani e/o di precipitati o fasi disperse. Le tecniche di ingegneria delle superfici hanno attualmente numerose possibilità per controllare questi parametri ed è pertanto relativamente facile produrre strati superficiali e rivestimenti nanostrutturati. In questo lavoro sono prese in rassegna le diverse tecniche di ingegneria delle superfici idonee a produrre rivestimenti o strati superficiali nanostrutturati e sono presentati e discussi i risultati sperimentali inerenti il loro comportamento tribologico, sia in termini di coefficiente d'attrito che di resistenza all'usura.

Parole chiave: tribologia, rivestimenti, nanomateriali, trattamenti superficiali

INTRODUZIONE

Nella maggior parte delle applicazioni ingegneristiche il materiale per la costruzione di un componente meccanico viene scelto in base alle sue proprietà massive, affidando poi ad un eventuale trattamento o rivestimento il compito di migliorarne le caratteristiche superficiali.

Questo approccio, dettato dall'esigenza di soddisfare requisiti sempre più stringenti a costi accettabili, ha portato ad un formidabile sviluppo della tecnologia delle superfici, sia sul fronte dei processi cosiddetti tradizionali, come i trattamenti termochimici e di conversione, che su quello dei processi innovativi come la deposizione da fase vapore e l'impiantazione ionica.

Molti di questi processi sono caratterizzati da una grande flessibilità operativa e questo consente di "modulare" la microstruttura degli strati modificati o dei rivestimenti depositati entro limiti piuttosto ampi: così, appare relativamente più facile realizzare uno strato superficiale che ottenere un materiale nanostrutturato.

D'altra parte, sono normalmente nanostrutturati non solo i rivestimenti depositati mediante PVD assistita da plasma o fascio ionico, ma anche il Ni chimico a medio tenore di P e lo stesso Cr a spessore, e possono essere resi tali quasi tutti i rivestimenti che si ottengono per deposizione atomistica.

STRATI SUPERFICIALI

Molte leghe metalliche possono essere indurite superficialmente mediante un trattamento di rifusione superficiale con fasci di alta energia (LASER, EB); la successiva solidificazione è talmente rapida ($>10^5$ K/s) da produrre uno strato amorfo o, più generalmente, nanocristallino. Lo stesso risultato può essere ottenuto con trattamenti superficiali di tipo meccanico (pallinatura ad ultrasuoni, attrito meccanico,...). L'effetto di un trattamento di pallinatura ad ultrasuoni (30

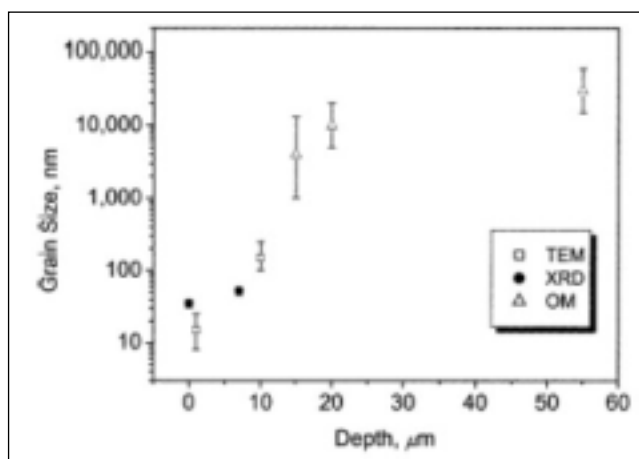


Fig. 1 - Variazione delle dimensioni dei grani con la profondità, a partire dalla superficie, del campione sottoposto a SMAT, determinate mediante analisi XRD e microscopiche (TEM e OM) [1].

Fig. 1 - Variation of the grain size with the depth from the top treated surface in the SMATed sample, determined by means of XRD analysis, TEM and OM observations [1].

min a 20 Hz con sfere d'acciaio del diametro di 8 mm) su un acciaio commerciale a basso (0.11%) tenore di C è ben evidenziato dai dati di Fig.1, ottenuti sia con osservazioni TEM e OM che mediante analisi XRD [1]; la zona corticale ha subito un sensibile affinamento dei grani ed è possibile individuare una regione subsuperficiale nanostrutturata di spessore uguale a circa 10 μm.

La microdurezza, determinata sulla sezione con un penetratore Berkovich sotto un carico massimo di 20 mN, varia nel modo indicato in Fig.2; mentre il sostrato ha una durezza di circa 1.15 GPa, lo strato nanostrutturato raggiunge valori nell'intorno di 3 GPa. Da prove di strisciamento a secco ($T=20$ °C, $H_f=45\%$) a moto alterno (distanza=15 mm, frequenza=50 cicli/min, durata=60 min) contro una punta sferica ($\rho=50$ μm) di diamante, risulta che il coefficiente d'attrito dei campioni trattati (lastrine dello spessore di 1,5 mm) è costantemente inferiore a quello del metallo base (Fig.3-a). Gli stessi campioni mostrano anche una maggiore resistenza

L. Ceschini, E. Lanzoni
Istituto di Metallurgia - Università di Bologna

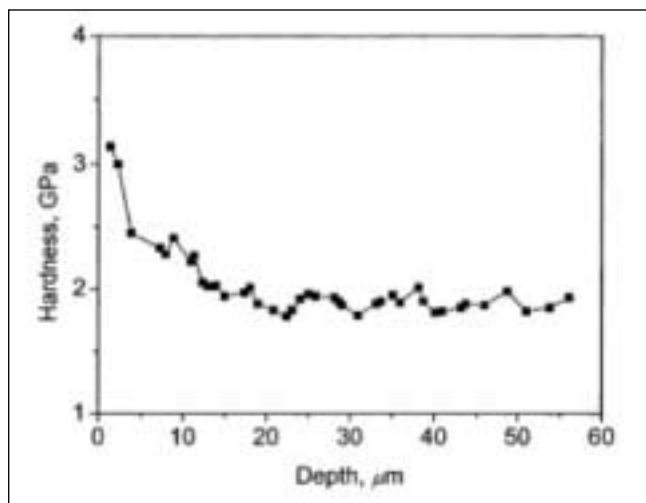


Fig. 2 – Variazione della durezza in funzione della profondità del campione sottoposto a SMAT [1].

Fig. 2 – Change in the hardness with the depth in the SMATed sample [1].

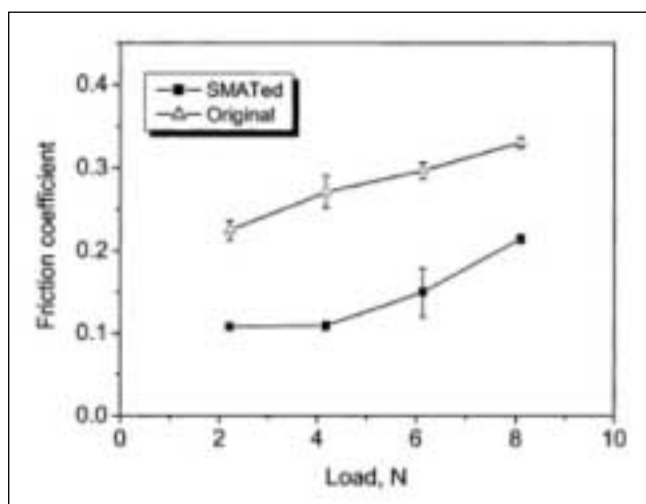


Fig. 3a – Andamento del coefficiente d'attrito in funzione del carico per il campione sottoposto a SMAT ed un campione non trattato [1].

Fig. 3a – Variations of the friction coefficient with the load for the SMATed and the original samples [1].

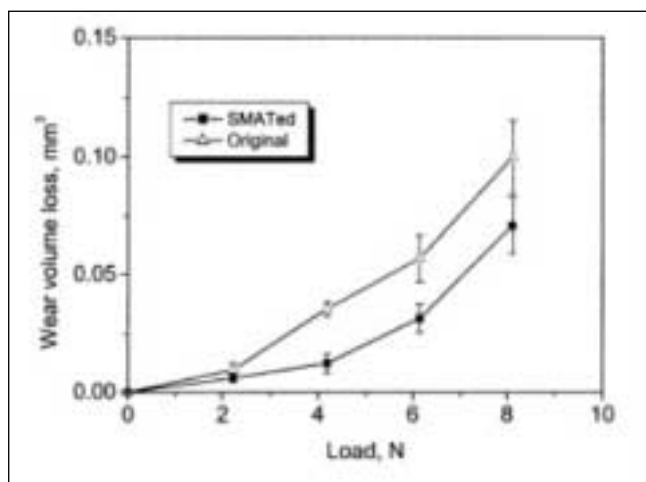


Fig. 3b – Usura volumetrica in funzione del carico del campione sottoposto a SMAT a confronto con un campione non trattato [1].

Fig. 3b – Variations of the wear volume loss with the load for the SMATed and the original samples [1].

	304SS	Sand-blasted 304SS	Sandblast-annealed 304SS
Maximum depth (nm)			
Force 20 (mg)	5.998	6.027	4.393
Force 30 (mg)	11.506	9.771	7.219
Force 50 (mg)	18.853	15.744	14.653
Volume loss (x 10 ⁻⁶ nm ³)			
Force 20 (mg)	6.35	6.42	4.47
Force 30 (mg)	7.99	7.23	5.36
Force 50 (mg)	16.91	13.42	9.25

Tabella I – Usura volumetrica e profondità della pista di usura determinate con prove nanotribometriche [2].

Table I – Volume losses and the maximum depths of different specimens determined during nano-wear test [2].

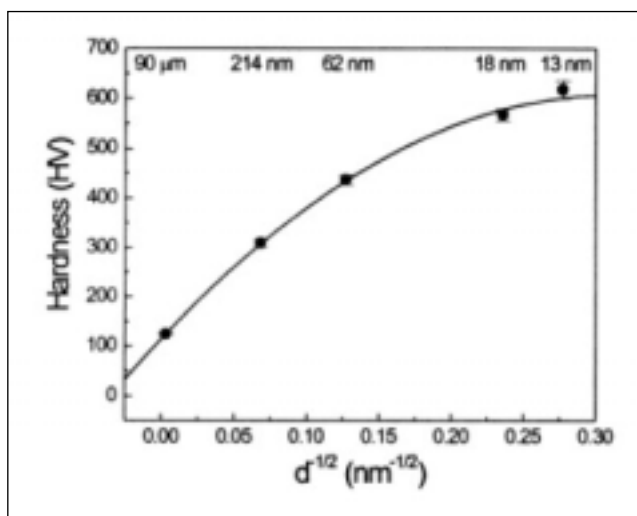


Fig. 4 – Variazione della durezza in funzione delle dimensioni dei grani [3].

Fig. 4 – Hardness change with average grain size [3].

all'usura, specie ai carichi più elevati (Fig.3-b). Osservando al SEM la morfologia delle piste di usura si può osservare che a bassi carichi (2, 4 N) la lega indurita superficialmente si usura attraverso meccanismi di microsolcatura e microtaglio, mentre a carichi superiori (es. 6 e 8 N) diventano più importanti i meccanismi di fatica superficiale e di delaminazione, con un significativo incremento del tasso di usura.

Il miglioramento delle proprietà tribologiche viene attribuito ad un effetto di indurimento per riduzione delle dimensioni dei grani, in accordo con la relazione di Hall-Petch.

Effetto analogo è stato recentemente osservato anche su dischetti di acciaio AISI 304 sottoposti a sabbatura ad alta pressione (200 kPa) con particelle di SiO₂ (50-70 mesh) per 10 min e poi ricotti per 60 min a 350 °C [2]. Con questo doppio trattamento la zona corticale subisce dapprima un forte incrudimento e poi diventa nanocristallina a seguito del riassetto delle dislocazioni e della trasformazione dei relativi impilaggi in bordi di subgrano; la zona trasformata ha una profondità di circa 70 μm ma l'indurimento è sensibile (da 200 a 400-500 HV_{0,005}) solo entro i primi 10-15 μm, dove i grani hanno dimensioni dell'ordine di 20 nm.

Prove di strisciamento condotte a livello sia triboscopico (mediante AFM) che tribometrico (prove sfera ceramica su disco trattato, a 2 N) hanno dimostrato che la nanocristallizzazione produce un significativo incremento della resistenza ad usura anche in ambiente corrosivo (NaCl al 3.5%), grazie alla maggiore stabilità delle pellicola di passivazione (Tab. I).

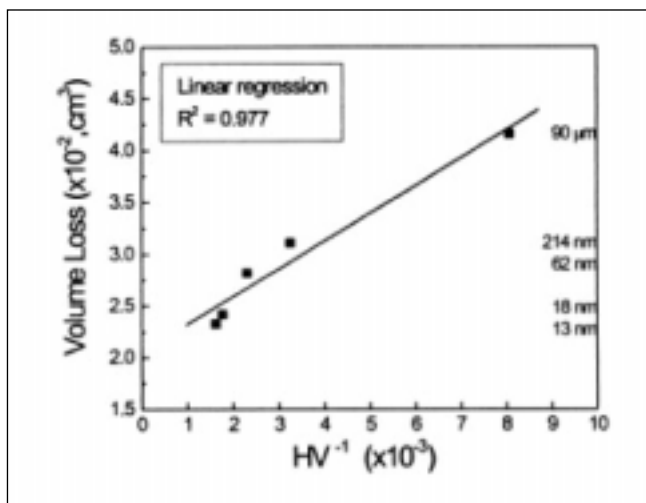


Fig. 5 – Usura volumetrica in funzione dell'inverso della durezza Vickers [3].

Fig. 5 – Volume loss as a function of inverse Vickers hardness [3].

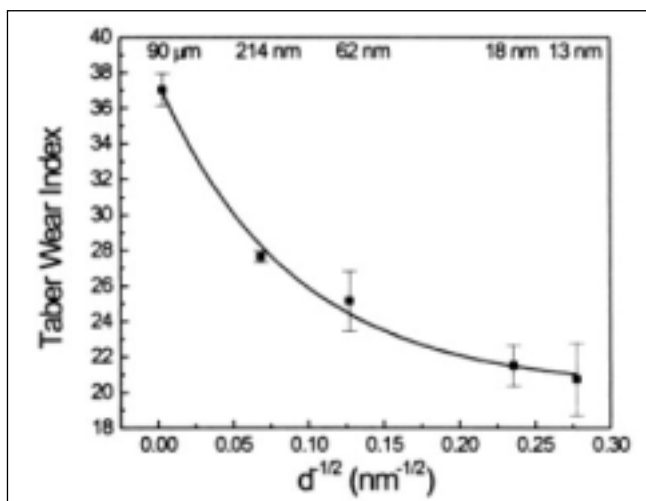


Fig. 6 – Indice di usura TABER in funzione delle dimensioni dei grani [3].

Fig. 6 – Taber wear index as a function of average grain size [3].

RIVESTIMENTI DEPOSITATI DA SOLUZIONE ACQUOSA

La validità della relazione di Hall-Petch sembra confermata per altri tipi di strati come, per esempio, un rivestimento di Ni dello spessore di 40-50 μm depositato a corrente pulsata da un bagno di Watts additivato con saccarina; in questo caso, le dimensioni dei grani vengono controllate modificando la composizione del bagno e i parametri elettrici [3].

La durezza di questi rivestimenti cresce in funzione di $d^{-0.5}$ anche se la pendenza non è rigorosamente lineare, specie quando si entra nel campo delle nanostrutture (Fig.4). Come risulta dal diagramma di Fig.5, la loro perdita di peso, determinata con il tribometro TABER (ruota CS-17) dopo 10.000 cicli, è inversamente proporzionale alla microdurezza, come previsto dalla legge di Holm-Archard, con un coefficiente di correlazione piuttosto buono ($R^2=0.977$). La maggiore resistenza all'usura dei rivestimenti nanostrutturati può essere attribuita alle ridotte dimensioni dei grani, come chiaramente dimostrato dal diagramma di Fig.6; per esempio, l'usura di un rivestimento con cristalli di dimensioni medie pari a 13 nm è del 44% inferiore a quella di Ni policristallino (dimensioni dei grani ≈ 90 μm).

La morfologia delle piste di usura mostra che tutti i campioni vengono solcati dalle particelle di Al₂O₃ di cui è impre-

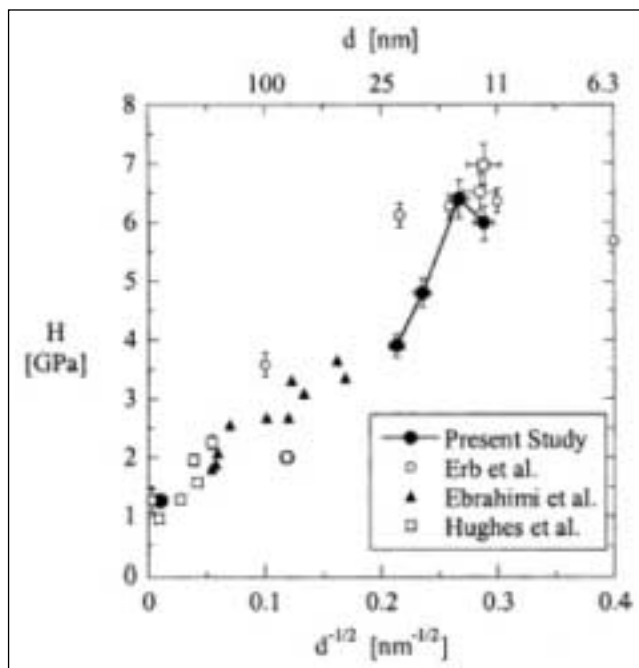


Fig. 7 – Variazione della durezza in funzione della radice quadrata inversa delle dimensioni dei grani (relazione di Hall-Petch) di rivestimenti di Ni elettrolitico; risultati di diversa provenienza [4].

Fig. 7 – Hall-Petch plot of hardness against the inverse squareroot of grain size for electroplated Ni coatings; experimental results from different authors [4].

gnata la ruota abrasiva ma, al crescere della durezza, cioè al diminuire delle dimensioni dei grani, diminuisce il grado di deformazione plastica ed il conseguente peso dei meccanismi di rottura per fatica a basso numero di cicli.

Rivestimenti nanostrutturati di Ni elettrolitico possono essere depositati in DC da bagno di Watts (additivato con saccarina e Na-laurilsolfato) variando semplicemente il pH; passando, per esempio, da pH 2.04 a pH 5.5 le dimensioni dei cristalliti scendono da 22 a 12 nm, mentre la durezza sale da 3.9 a 6.0 GPa. Si consideri che Ni massivo ricotto con grani di circa 15 μm ha una durezza di 1.2 GPa [4].

Il diagramma di Fig.7, relativo a rivestimenti di Ni elettrolitico depositati in varie condizioni sperimentali, sembra confermare che fino a dimensioni dei grani superiori a circa 20 nm vale la relazione di Hall-Petch, mentre per dimensioni inferiori, per esempio nell'intervallo tra 14 e 12 nm, sembra piuttosto valere una relazione inversa; in altri termini, la durezza passa attraverso un massimo (~6.4 GPa) a $d \approx 14$ nm. A questo valore corrisponde anche la massima resistenza all'usura, come sembra dimostrare una serie di prove di nano-scratch con indentatore Berkovich, a carichi crescenti tra 20 e 1.5×10^5 μN. A parte la necessità di ulteriori verifiche, le ragioni di questa apparente anomalia sono al momento sconosciute.

E' noto che la durezza dei rivestimenti di Ni depositati per riduzione elettrolitica (ECD) o chimica (ACD) viene sensibilmente incrementata dalla codeposizione di atomi di P grazie alla combinazione di due effetti: rinforzo per soluzione ed affinamento del grano [5]. In effetti, un rivestimento di lega Ni-2%P elettrodepositato può considerarsi nanostrutturato ($d \approx 9$ nm) e ha una durezza di poco inferiore a 700 HV_{0.1} (Fig.8a): l'indice TABER (TWI) ha un andamento quasi speculare, a dimostrazione che anche in questo caso la resistenza all'usura è direttamente proporzionale alla durezza (Fig.8b).

I rivestimenti di lega Ni-P possono essere ulteriormente induriti mediante un trattamento termico a 250-400 °C per

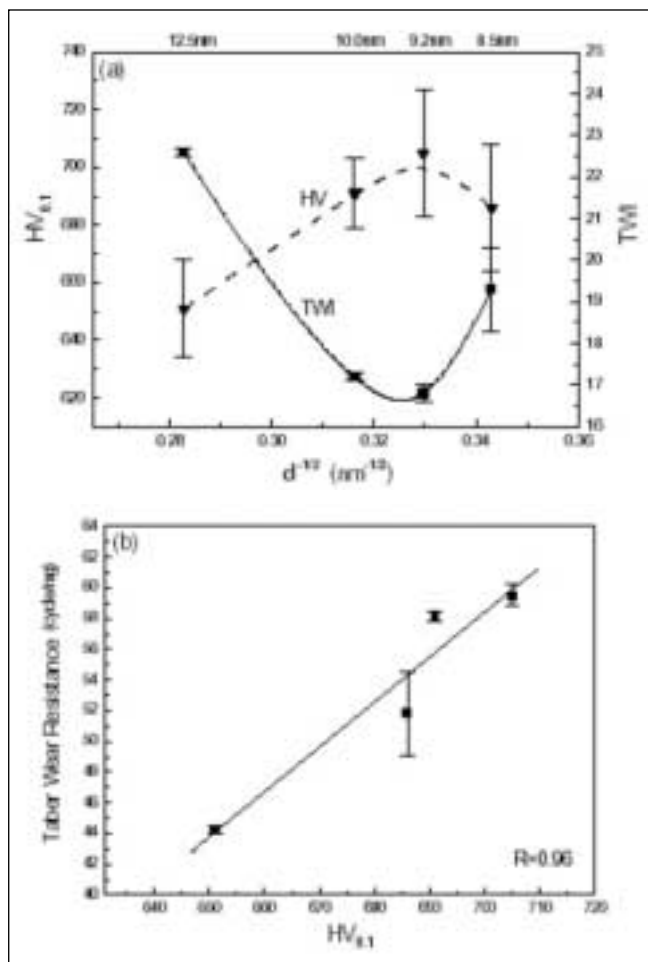


Fig. 8 – (a) Durezza e indice di usura TABER (TWI) in funzione delle dimensioni dei grani; (b) Resistenza all'usura abrasiva TABER in funzione della durezza (rivestimento nanocristallino di lega Ni-P depositato per via elettrolitica) [5].

Fig. 8 – Hardness and TWI as a function of grain size (a) and Taber abrasive wear resistance versus hardness (b) of as-plated nanocrystalline Ni-P coatings [5].

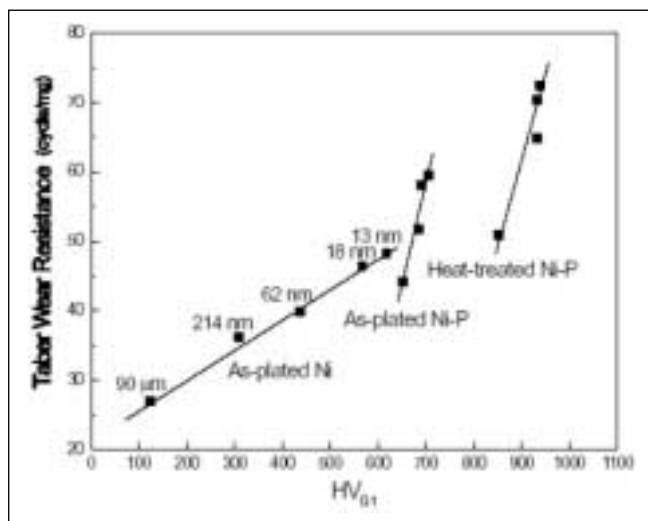


Fig. 9 – Relazione tra durezza e resistenza all'usura TABER di tutti i rivestimenti nanocristallini di lega Ni-P [5].

Fig. 9 – Relationship between hardness and Taber wear resistance for all Ni-P nanocrystalline coatings [5].

tempi dell'ordine di 1 h. Grazie alla formazione di finissimi precipitati di un fosfuro di Ni, generalmente Ni₃P, all'interno di una matrice di Ni nanocristallino la durezza raggiunge

valori dell'ordine di 1000 HV, con un ulteriore sensibile incremento di resistenza all'abrasione.

In Fig.9 viene sintetizzata l'influenza delle dimensioni dei grani, della sintesi della presenza di atomi P e della precipitazione di Ni_xP_y sulla durezza e sulla resistenza all'usura. La proporzionalità tra microdurezza e indice TABER appare del tutto evidente, ma è altrettanto chiaro che i rinforzi per soluzione e precipitazione sono molto più efficaci di quello per affinamento del grano. Anche in questo caso, un affinamento spinto al di sotto di 10 nm sembra essere controproducente.

Agli stessi effetti va senz'altro attribuita la notevole durezza raggiunta dai rivestimenti di lega Ni-W-P e Co-W-P dopo breve trattamento termico a circa 400 °C; per questa ed altre caratteristiche favorevoli come la notevole tenacità e la buona resistenza a corrosione, questi rivestimenti vengono proposti come alternativa "ecologica" al Cr duro [6].

Ma già oggi una valida alternativa, almeno nelle applicazioni meno severe, sono i rivestimenti compositi costituiti da una dispersione di fini (3-5 μm) particelle ceramiche (es. SiC, Al₂O₃, B4C) in una matrice di Ni o meglio di una lega Ni-P.

Quando la frazione volumetrica di queste particelle è compresa tra il 20 e il 25%, la durezza e la resistenza all'usura del rivestimento sono spesso superiori a quelle del Cr a spessore, anche se il coefficiente d'attrito è mediamente più elevato; inoltre, essi risultano più abrasivi nei confronti del materiale antagonista. Al primo di questi inconvenienti si rimedia facendo codepositare nella matrice metallica delle particelle di un lubrificante solido come, per esempio, PTFE, grafite e h-BN, con risultati piuttosto soddisfacenti. Per limitare l'usura dell'antagonista basterebbe ridurre il diametro delle particelle ceramiche a valori dell'ordine di 1 μm o inferiori; tuttavia, è molto difficile produrre e mantenere in sospensione stabile particelle di dimensioni nanometriche. Qualche successo è stato recentemente ottenuto utilizzando come dispersoide dei nanotubi di C di lunghezza pari a qualche μm, con l'obiettivo di realizzare un rivestimento insieme duro ed autolubrificante [7].

Con una tecnica di elettrodeposizione piuttosto sofisticata, data la complessità del sistema, sono stati recentemente prodotti dei rivestimenti nanocompositi n-WC-Co/Ni da una sospensione di particelle n-WC-Co in un bagno di Ni solfammato [8]. Dalle osservazioni al TEM risulta che le particelle di WC, di dimensioni comprese tra 10 e 30 nm, sono disperse nella matrice di Ni-Co anche come agglomerati di dimensioni dell'ordine di 100 nm; in ogni caso, la loro percentuale volumetrica non è mai superiore al 27%, limite caratteristico della codeposizione da soluzioni acquose. D'altra parte, la durezza del rivestimento composito aumenta sensibilmente solo fino a percentuali di dispersoide comprese tra il 10 e il 15% vol, quali si ottengono con sospensioni relativamente diluite; evidentemente, aumentando il carico di particelle nel bagno, viene favorita la codeposizione di aggregati, assai meno efficaci ai fini del rinforzo. In presenza di P sciolto nella matrice, la microdurezza del rivestimento composito passa da 410 a 600 HV e, dopo breve trattamento termico a 400 °C, raggiunge valori prossimi a 800 HV. C'è comunque un limite alla codeposizione di P e di n-WC-Co insieme; infatti, al crescere della concentrazione di P-derivato nel bagno, diminuisce rapidamente la quantità di particelle inglobate.

Il comportamento tribologico di rivestimenti depositati su lastrine di Inconel 718 è stato studiato mediante prove di strisciamento a secco e a T ambiente contro un sfera d'acciaio stazionaria a tre carichi diversi (9.8, 4.9 e 2.45 N) per percorsi variabili tra 500 e 1000 m.

Dai dati riportati in Tab.II risulta che ogni contributo all'indurimento della matrice di Ni comporta anche un incremento di resistenza all'usura senza peraltro influenzare in misura significativa il coefficiente d'attrito. Il compromesso otti-

Tabella II – Durezza e comportamento tribologico di rivestimenti elettrolitici di Ni, Ni-P e Ni-P/n-WC-Co [8].

Table II – Comparison of coating properties for various grade of electroplated coatings [8].

Coating composition	Hardness (kg/mm ²)	Wear rate (x10 ⁻⁵ mm ³ /Nm)	Friction coefficient
Ni only	210	8.2	0.44
Ni + Ni _x P _y two phases	500	3.3	0.5
Ni + 12% n-WC/Co + 5% Ni _x P _y	630	0.40	0.35

Coating processing techniques	WC (vol.%)	Hardness (VHN)	Wear rate (x10 ⁻⁵ mm ³ /Nm)	Friction coefficient	Surface roughness (µm)
Electroplated n-WC/Co	25-30	650-850	0.4	0.31	~0.7
Thermal sprayed WC/Co	88	~1050	0.1	0.5	~3

Tabella III – Confronto tra due rivestimenti compositi WC/Co ottenuti per elettrodeposizione e per spruzzatura termica [8].

Table III – A comparison of electro-deposited and thermal sprayed WC/CO coatings [8].

male sembra essere un rivestimento al 12% vol di n-WC-Co in una matrice Ni-5%Ni_xP_y. Questo rivestimento è meno duro e si usura più facilmente di uno strato composito WC/Co spruzzato termicamente ma è molto più liscio ed ha un coefficiente d'attrito inferiore (Tab.III).

Negli studi riguardanti il comportamento tribologico dei rivestimenti compositi a base di Ni chimico è stato abbastanza trascurato il ruolo di un cambiamento di composizione della matrice, principale parametro di controllo della sua microstruttura. Solo recentemente sono stati messi a confronto rivestimenti a basso (2-4 %), medio (4.5-7 %) ed alto (8.5-12 %) tenore di P, con circa il 20% in vol. di particelle di SiC del diametro di 3-4 µm. [9] Le prove sono state effettuate su campioni sia come depositati che ricotti per 1, 4 e 24 h a 220 °C, temperatura scelta per non influenzare troppo lo stato strutturale del sostrato in lega Al-Mg (6063). I rivestimenti sono stati fatti strisciare a moto alterno contro una carta abrasiva al SiC da 320 grit, sotto carichi variabili da 0.98 a 19.6 N. Da queste prove risulta che l'usura dei rivestimenti così come depositati cresce in funzione del carico applicato ed è maggiore in quello ad alto tenore di P. I rivestimenti compositi hanno una maggiore resistenza (l'incremento è di circa il 50% a 4.9 N) e l'effetto del tenore di P è meno rilevante; tuttavia, quello a basso tenore di P è ancora il migliore. D'altra parte è noto che la durezza della matrice di Ni-P aumenta al diminuire della percentuale di P.

La resistenza all'abrasione (carico = 4.9 N) del rivestimento a basso tenore di P migliora nettamente già dopo 1h di riscaldamento a 220 °C mentre quella del rivestimento ad alto tenore di P resta sostanzialmente invariata. Tutto questo dipende dal fatto che il rivestimento a basso tenore di P assume una struttura nanocristallina mentre quello ad alto tenore di P resta sostanzialmente amorfo. Analogo discorso vale per i rivestimenti compositi, anche se gli effetti del trattamento termico appaiono meno marcati; tutte le variazioni più significative intervengono nelle prime 2 h e la resistenza all'abrasione è ben correlata ai relativi incrementi di durezza.

Mediante riduzione chimica o elettrolitica è possibile depositare rivestimenti a più strati alternati di diversa natura o/e composizione passando il pezzo da rivestire tra due diversi bagni o sottoponendolo ad una corrente catodica pulsata in un unico bagno di elettroliti misti. Con la prima tecnica si possono ottenere strati ben distinti tra loro ma è piuttosto difficile limitare il loro spessore a pochi nm, senza contare tutti i problemi impiantistici che essa comporta: la seconda è molto più praticabile e consente di controllare meglio lo spessore degli strati, ma questi sono quasi sempre costituiti da una lega dei due metalli depositati e la loro interfaccia di separazione è più o meno sfumata. In ogni caso, il rivestimento multistrati sembra avere caratteristiche migliori di uno strato monolitico della stessa composizione.

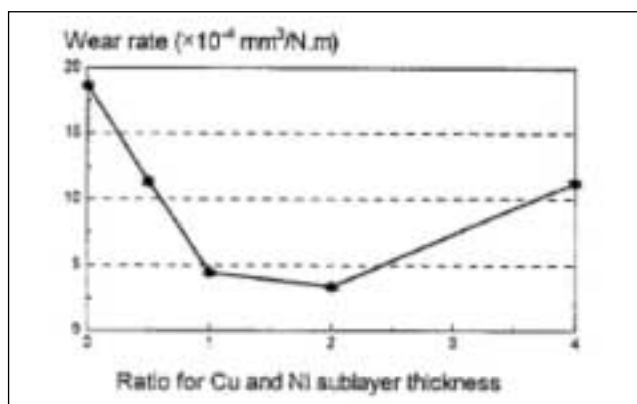


Fig. 10a – Velocità di usura di multistrati Ni/Cu in funzione del rapporto tra gli spessori dei sottostrati di Cu e Ni [11].

Fig. 10a – Wear rate of multilayers studies vs. the different ratios for copper and nickel sublayers thickness [11].

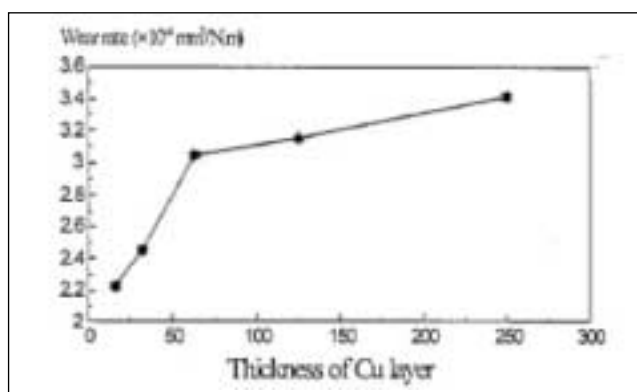


Fig. 10b – Velocità di usura di multistrati Ni/Cu a rapporto 2:1 tra lo spessore dei sottostrati di Cu e Ni in funzione dello spessore dei sottostrati [11].

Fig. 10b – Wear rate of the multilayers with the ratio 2:1 for Cu and Ni sublayer thickness studied vs. different single-layer thickness [11].

Da prove effettuate su multistrati di leghe Fe-Cu e Au-Ni di composizione modulata secondo un periodo λ di circa 500 nm, risultano incrementi di circa tre volte del carico di rottura, mentre il modulo elastico può aumentare da due a cinque volte [10].

Per quanto riguarda le proprietà tribologiche, studi condotti su un rivestimento dello spessore di 8 µm a strati Ni/Cu di spessore variabile tra 8 e 300 nm elettrodepositati a corrente pulsata su un sostrato di bronzo al Be hanno evidenziato che [11]:

- a) le dimensioni dei grani, ad orientazione preferenziale (111), diminuiscono al diminuire dello spessore dei singoli strati;
- b) nello strisciamento a moto alterno (ampiezza=5.5 mm; v=1.67 mm/s; carico=3 N) contro una sfera di acciaio da cuscinetti (diametro 3 mm) il coefficiente d'attrito è pressoché indipendente dallo spessore del doppio strato Ni/Cu ($\mu=0.3-0.4$);
- c) per ragioni ancora da chiarire, la microdurezza e la resistenza all'usura passano attraverso un massimo quando lo strato di Cu ha uno spessore doppio rispetto a quello di Ni (Fig.10a);
- d) la velocità di usura diminuisce al crescere del numero di sottostrati specie quando il loro spessore scende al di sotto di 50 nm (Fig.10b): quando, per esempio, lo spessore del sottostrato di Cu è uguale a 16 nm, la resistenza all'usura è 7 volte superiore a quella di uno strato monolitico di Ni.

Questo significativo miglioramento viene attribuito sia alle ridotte dimensioni dei grani, con il conseguente incremento di durezza, sia al grande sviluppo interfacciale, che ostacola lo scorrimento delle dislocazioni; quest'ultimo effetto appare particolarmente efficace al di sotto di un certo valore critico di λ , forse in corrispondenza ad un radicale cambiamento del meccanismo di usura. In effetti, la forma appiattita dei detriti fa ritenere che i multistrati a basso valore di λ vengano usurati per fatica e delaminazione piuttosto che per microscalfatura o/e microtaglio.

Per elettrodeposizione a corrente pulsata è possibile depositare anche dei rivestimenti multistrato Ni/Cr di spessore totale fino a 50 μm da bagni misti di Ni-II e Cr-III; aumentando la frequenza degli impulsi, lo spessore dei singoli strati, Ni praticamente puro ed una lega Cr-Ni, può essere portato al di sotto di 500 nm. Dopo trattamento termico a 350-400 °C un rivestimento a $\lambda=0.5 \mu\text{m}$ indurisce fino a valori confrontabili con quelli del Cr a spessore e si propone quindi come rivestimento antiusura alternativo [12].

Altrettanto si può dire dei rivestimenti multistrato Ni-W-P depositati da un bagno di NiSO_4 , Na_2WO_3 e H_3PO_3 a pH=5.5; operando in corrente pulsata su catodo rotante (gli anodi sono di Ti rivestito con IrO_2) si ottiene una successione di strati alterni della seguente composizione: Ni-8%P-15%W e Ni-5%P-45%W [13].

Lo strato più ricco in W, depositato a più alta ddc catodica, ha uno spessore triplo rispetto a quello più ricco in Ni. Così come depositati, gli strati risultano amorfi anche alla diffrazione elettronica ed appaiono ben separati tra loro. Lo stato amorfo è stabile fino a circa 300 °C; a T superiori esso si trasforma in un miscuglio di particelle di Ni_3P disperse in una matrice di lega Ni-W.

Le dimensioni dei precipitati e dei grani di matrice sono tanto maggiori quanto più alta è la T di trattamento; a 400 °C, per esempio, solo gli strati a basso tenore di W risultano completamente cristallizzati in grani di dimensioni dell'ordine di 15 nm e la struttura a strati viene preservata. Tra 400 e 600 °C la cristallizzazione si completa e la stratificazione

scompare, anche se ne resta memoria nella forma allungata di alcuni grani.

I multistrati a basso valore di λ hanno una microdurezza iniziale più elevata [14]; in seguito a trattamento termico, si raggiungono valori prossimi a 1000 HV nell'intervallo tra 400 e 500 °C, mentre si scende a circa 250 HV a 800 °C e l'influenza di λ diventa marginale. Questo vale anche per il comportamento tribologico in condizioni di strisciamento lubrificato (olio Energol GRXP 100 additivato con fosfati organici) di perni a calotta sferica (diametro 6mm) rivestiti (spessore = 25 μm) contro un disco di acciaio bonificato a 57.5 HRC [13]. In condizioni di lubrificazione limite, l'usura dei rivestimenti cresce in funzione del carico (fatto variare tra 20 e 110 N) anche se in maniera non lineare e diminuisce, sia pure in misura più modesta, al crescere della velocità di strisciamento (tra 14 e 90 cm/s). Dopo la fase di rodaggio, relativamente breve, il coefficiente d'attrito scende su valori quasi stazionari compresi tra 0.035 e 0.1.

Sembra quindi che, almeno in queste condizioni, il comportamento tribologico non sia apprezzabilmente influenzato da una riduzione del valore di λ .

RIVESTIMENTI SPRUZZATI A CALDO

Allo stato attuale, i rivestimenti WC-Co spruzzati a caldo vengono considerati la più valida alternativa al Cr a spessore soprattutto nelle applicazioni tribologiche più severe. Anche questi rivestimenti possono essere depositati in forma nanostrutturata, utilizzando delle polveri sufficientemente fini. Ma è proprio questa una delle principali complicazioni del processo; infatti, con le attuali tecniche di macinazione e di trattamento termomeccanico è possibile ottenere con una certa facilità solo particelle di dimensioni comprese tra 200 e 500 nm. Prima della spruzzatura, queste vengono poi agglomerate in modo da ottenere dei granelli di dimensioni variabili tra 10 e 50 μm .

Le polveri di WC-Co da spruzzatura convenzionale contengono notevoli quantità di W_2C e di fasi amorfe come $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$; questi costituenti, indicati con il nome generico di "non-WC-Co" sono sostanzialmente fragili e abbassano quindi la resistenza all'usura dello strato. Con le tecniche di preparazione più recenti è possibile ridurre al minimo la presenza di fasi "non WC-Co"; tuttavia, significative quantità di W_2C , W_3C e W si formano anche nel corso della spruzzatura. Questo vale in modo particolare per le polveri più fini che sono dotate di maggiore reattività.

Selezionando accuratamente la granulometria delle polveri e regolando opportunamente i parametri di spruzzatura ed, in particolare il rapporto combustibile/ O_2 , sembra comunque possibile depositare mediante HVOF dei rivestimenti quasinanostrutturati molto compatti (porosità $\approx 2\%$ vol) e con percentuali di W_2C inferiori al 5%.

Dai dati riportati in Tab.IV [15] risulta chiaramente che le proprietà meccaniche di questi strati dipendono strettamente dalla granulometria delle polveri e dai parametri di deposi-

Sample	Particle size (μm)	Fuel-oxygen ratio	HV _{1kg} (kg/mm^2)	Sliding wear rate ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)	Abrasive wear rate ($\times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
SH62	20	$\text{H}_2/\text{O}_2=2.8$	1000	0.28	1.50
MH62	32	$\text{H}_2/\text{O}_2=2.8$	830	0.32	1.20
LH62	39	$\text{H}_2/\text{O}_2=2.8$	740	0.30	1.00
MH75	32	$\text{H}_2/\text{O}_2=3.5$	1020	0.38	1.10
MP32	32	$\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=0.24$	1240	0.19	0.78
MP40	32	$\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=0.30$	1160	0.20	0.90
MP48	32	$\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=0.37$	1120	0.36	1.10

Tabella IV – Durezza, usura da strisciamento e usura abrasiva di rivestimenti compositi WC-18%Co quasi-nanostrutturati [15].

Table IV – Hardness, sliding wear and abrasive wear of near nanostructured WC-18%Co coatings [15].

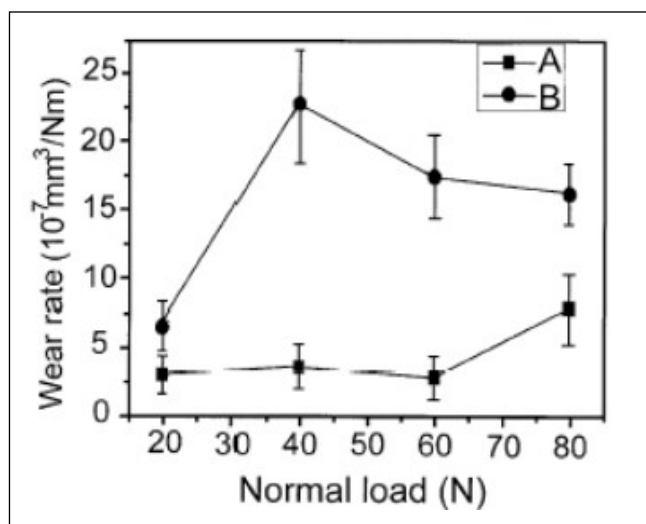


Fig. 11 – Velocità di usura in funzione del carico di rivestimenti WC-Co nello strisciamento contro Al_2O_3 : (A) rivestimento nanostrutturato, (B) rivestimento convenzionale [17].

Fig. 11 – Variations of wear rate with the load for WC-Co coatings to slide against alumina under dry friction condition. (A) Nanostructured WC-Co coating; (B) conventional WC-Co coating [17].

zione; utilizzando, per esempio, polveri più fini e propilene come gas combustibile si raggiungono temperature più elevate e si ottengono rivestimenti di maggiore durezza.

In generale, la resistenza all'usura da strisciamento a secco contro una sfera di Si_3N_4 (carico=9.8 N, $v=30$ mm/s) e all'usura abrasiva da parte di una carta al SiC da 120 grit (carico=7 N; percorso=38 m) è tanto maggiore quanto più elevata è la durezza; la presenza o la formazione di cricche interlamellari possono tuttavia introdurre delle significative deviazioni da questo comportamento [16].

Da prove di indentazione Vickers con un carico di 1000 g risulta che il rivestimento nanostrutturato è molto meno suscettibile di criccatura interlamellare di quanto non lo sia il rivestimento convenzionale: non è stato tuttavia accertato quanto questa differenza incida sui valori di resistenza all'usura. Il migliore rivestimento è quello indicato con la sigla MP32.

Con la spruzzatura a plasma sotto vuoto polveri nanostrutturate di WC-9Co (dimensioni medie di WC \approx 35 nm) prodotte a loro volta per trattamento termomeccanico di polveri WC-12Co commerciali (dimensioni medie di WC \approx 10 μ m), sembra più facile controllare la formazione di fasi "non-WC/Co" [17].

Da prove di strisciamento a moto alterno (ampiezza=1,4 mm; frequenza=30 Hz; durata=20 min) sotto carichi diversi (20, 40, 60 e 80 N) contro una sfera di corindone (diametro=10 mm) in assenza di lubrificazione ($T=10$ °C; $H_r=60-70\%$) risulta che il coefficiente d'usura degli strati nanostrutturati è costantemente inferiore a quello degli strati convenzionali, specie ai carichi intermedi; per esempio, tra 40 e 60 N il rapporto è circa 1/6 (Fig.11). I coefficienti d'attrito sono molto simili e tendono a diminuire (da 0.46 a 0.32) al crescere del carico.

La superiorità dei rivestimenti nanostrutturati viene attribuita alla loro maggiore durezza (18 contro 12 GPa) abbinata ad una maggiore tenacità e ad una struttura più omogenea. In pratica, essi si usurano per fine solcatura come un materiale metallico rinforzato per dispersione e sono soggetti a microscagliatura solo ai carichi più elevati; viceversa, il rivestimento convenzionale viene usurato per rimozione selettiva della fase legante con conseguente sradicamento e parziale frattura delle particelle di WC.

Analoghe considerazioni valgono per rivestimenti compositi

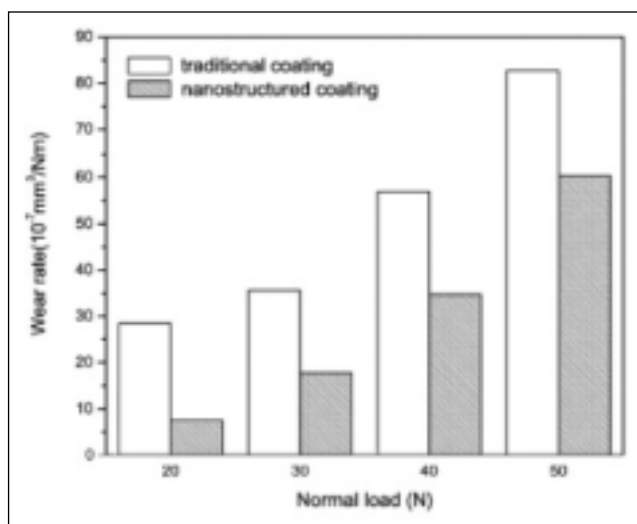


Fig. 12 – Velocità di usura di rivestimenti di ZrO_2 in funzione del carico [19].

Fig. 12 – Variations of wear rate with the load for ZrO_2 coatings [19].

Cr_3C_2 /Ni-Cr depositati per spruzzatura mediante HVOF [18]. Anche in questo caso, per avere un rivestimento nanostrutturato è necessario sottoporre le polveri standard ad un laborioso ciclo di macinazione, agglomerazione e densificazione. Il rivestimento ottenuto con queste polveri appare più denso ed omogeneo, oltre che meno rugoso: la sua struttura è essenzialmente "bimodale", con particelle di CrC di dimensioni superiori ad 1 μ m e nano-particelle di carburo disperse in una matrice di lega Ni-Cr. Grazie alla maggiore quantità di carburi, il rivestimento CrC75/NiCr25 è più duro del rivestimento CrC60/NiCr40, ma non quanto il rivestimento convenzionale; questo può essere dovuto al maggiore grado di decarburazione delle nano-particelle nel corso della spruzzatura.

Nelle prove di strisciamento a secco contro un perno a calotta sferica (diam. 6 mm) di WC/6Co sotto un carico di 40 N ($v=0.1$ m/s) il rivestimento a più basso tenore di carburi si comporta comunque meglio (velocità di usura e coefficiente d'attrito inferiori) grazie alla sua maggiore compattezza e alla conseguente minore tendenza alla delaminazione.

Di una drastica riduzione delle dimensioni cristalline sembrano invece trarre particolare vantaggio alcuni rivestimenti ceramici come, per esempio, un rivestimento ZrO_2 -3%mol Y_2O_3 (Y-PSZ) dello spessore di ~ 300 μ m depositato su acciaio AISI316 per spruzzatura a plasma di particelle di dimensioni comprese tra 70 e 110 nm granulate per essiccaamento a spruzzo [19].

Nello strisciamento a moto alterno contro un perno a calotta sferica di acciaio AISI316 (carichi: 20, 30, 40 e 50 N; distanza=1 mm; frequenza=25 Hz; durata=15 min) lubrificato con acqua distillata il rivestimento nanostrutturato si usura molto meno rapidamente di quello convenzionale (Fig.12) specie ai carichi più bassi, mentre il coefficiente d'attrito è costantemente inferiore. A sua volta, il materiale antagonista si usura meno strisciando contro il rivestimento nanostrutturato, anche se quest'ultimo ha una durezza superiore (ca. 1.6 volte). L'osservazione al SEM delle piste di usura mostra che l'usura procede essenzialmente attraverso un meccanismo di microfrattura superficiale e, da questo punto di vista, i rivestimenti nanostrutturati sono favoriti da una maggiore finezza e compattezza strutturale. D'altra parte, anche nella Y-PSZ massiva il fattore più importante ai fini dell'usura è la finezza del grano cristallino.

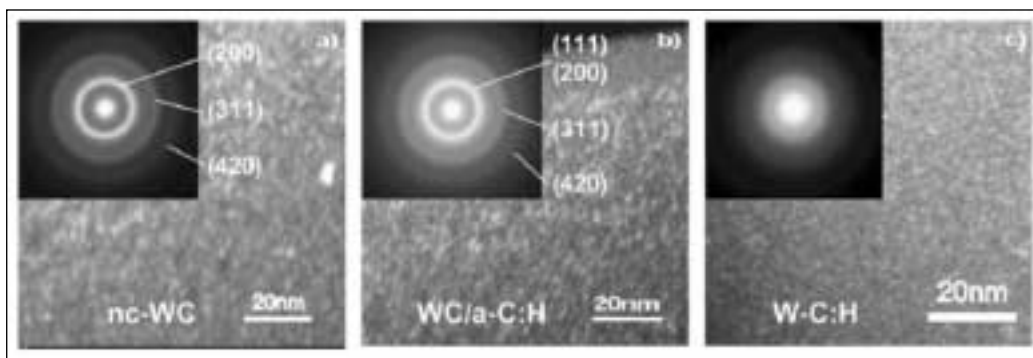


Fig. 13 – Micrografie TEM e diffrattogrammi SA di: (a) WC nanocristallino, (b) WC/a-C:H nanocomposito, (c) W-C:H amorfo [20].

Fig. 13 – TEM dark-field micrographs and electron diffraction patterns of: nanocrystalline WC (a); nanocomposite WC/a-C:H (b); and amorphous W-C:H (c) coatings [20].

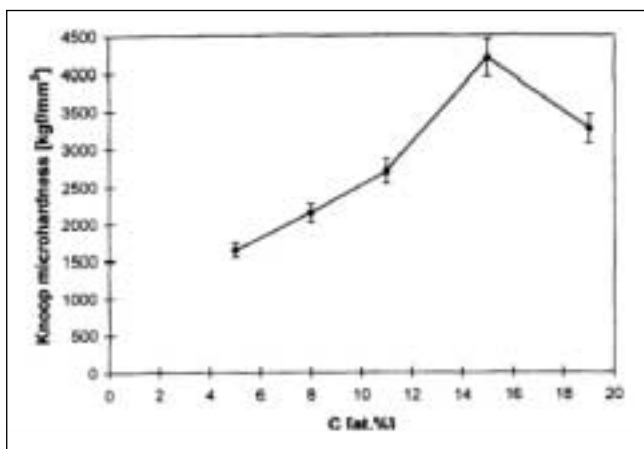


Fig. 14 – Microdurezza Knoop (25 g) di rivestimenti compositi WC/a-C:H in funzione del contenuto di C [21].

Fig. 14 – Knoop microhardness (25 gr) vs carbon concentration [21].

RIVESTIMENTI DEPOSITATI DA FASE VAPORE

La deposizione da fase vapore ed, in particolare, quella per via fisica (PVD) è la tecnica di gran lunga più versatile dal punto di vista della varietà microstrutturale dei rivestimenti. Con i moderni impianti a sputtering, ad arco o a sorgenti miste è possibile infatti depositare strati omogenei ad uno o più componenti, strati compositi e multistrati amorfi nano- o micro-cristallini, variando semplicemente i parametri di deposizione. L'unico limite è lo spessore che, salvo poche eccezioni, non supera valori dell'ordine di qualche mm.

Per quanto riguarda la microstruttura, anche i classici rivestimenti antiusura per utensili da taglio (TiN, TiCN, TiAlN,...) possono essere inclusi nella categoria dei materiali nanostrutturati; infatti, essi vengono depositati a T relativamente bassa su sostrati posti a potenziale negativo, cioè in condizioni di intenso bombardamento ionico, e questo agevola la formazione di strutture del tipo a "zona T", molto compatte e costituite da cristalliti di dimensioni inferiori a 0.5 μm.

Nell'accezione più moderna, il termine "nanostrutturato" viene tuttavia riservato ai rivestimenti compositi particellari o laminati, in cui le varie fasi hanno dimensioni o spessori non superiori a qualche centinaio di nm e possono influenzare in maniera sinergica le proprietà dello strato.

Compositi a fasi disperse

Con le tecniche PVD è possibile depositare un rivestimento nanostrutturato a base di WC o altri carburi senza bisogno di preparare delle polveri ultrafini, operazione assai difficile e delicata; infatti, i cristalli di WC si formano "in situ" per combinazione dei relativi atomi o per condensazione del relativo vapore, generati all'interno della camera di deposizione. Per esempio, utilizzando un catodo di W e un plasma di

Ar/C₂H₂ sono stati depositati mediante Magnetron Sputtering (MS) reattivo pulsato a T≈423 K dei rivestimenti dello spessore di 3÷3.5 μm costituiti da un miscuglio di WC e a-C:H su sostrati di acciaio 100Cr6 (61 HRC) e di HSS (64 HRC) [20]. Variando il flusso di C₂H₂ nella miscela gassosa, cambia la percentuale di C nello strato (dal 41.3 al 90.4%at); è così possibile ottenere un rivestimento di β-WC_{1-x} nanocristallino (d=2÷4 nm) o di W-C:H amorfo, passando attraverso una serie di nanocompositi WC/a-C:H (Fig.13). La durezza H_p di questi strati varia in funzione del tenore di C e raggiunge i massimi valori (≈40GPa) quando essi sono costituiti da WC nanocristallino; mancano quindi gli effetti di indurimento per dispersione osservati in altri sistemi come, per esempio, TiC/a-C:H e TiC/a-C, forse a causa del carattere amorfo della matrice carboniosa.

Tuttavia, i rivestimenti nanocompositi in cui questa occupa un volume di circa il 20% hanno minore tendenza a criccare nella prova di "scratch" e mostrano quindi una maggiore tenacità.

Il coefficiente d'attrito nello strisciamento contro una sfera d'acciaio 100Cr6 diminuisce progressivamente da oltre 0.6 a meno di 0.2 al crescere della quantità di matrice a-C:H; il valore minimo (μ≈0.1) compete ad un miscuglio W-C:H al 90.4%at di C, che è praticamente un Me-DLC. Questo è caratterizzato anche dal più basso coefficiente d'usura (k = 1.1x10⁻⁷ mm³/Nm) e dalla minore aggressività nei confronti del materiale antagonista.

Con una tecnica analoga sono stati depositati su acciaio AISI 316 dei rivestimenti W_{1-x}C_x dello spessore di 3 μm [21] caratterizzati da un primo strato di W (0.2÷0.4 μm) avente funzione di ancoraggio e da uno strato intermedio a rapporto C/W crescente (0.8 μm). Per x compreso tra 0.05 e 0.19 il rivestimento è essenzialmente costituito da α-W, sia pure con tracce significative di WC; pertanto, la maggior parte degli atomi C si trova in soluzione solida interstiziale. Al crescere del tenore di C, la struttura diventa più fine e compatta; a questo affinamento strutturale, oltre che al crescente effetto di rinforzo per soluzione, si deve un rapido incremento di durezza fino ad un valore di circa 40 GPa per la composizione W_{0.85}C_{0.15} (Fig.14). L'adesione è tuttavia migliore quando x<0.08. D'altro canto, la formazione di C grafite quando x>0.20 è accompagnata da una sensibile diminuzione di durezza.

Con una tecnica mista di MS in plasma di Ar e ablazione mediante LASER pulsato da un "target" di grafite è possibile depositare rivestimenti compositi W_{1-x}C_x, con x compreso tra 0.3 e 0.9, a matrice non-idrogenata e ad alto contenuto di legami sp³, cioè molto vicina a C diamante [22]. La microstruttura di questi strati dipende soprattutto dalla T di deposizione; a T ambiente si ottiene una maggiore quantità di particelle di β-WC sostanzialmente amorse (rivestimenti na:WC/DLC) mentre a 300°C cresce la percentuale di matrice DLC e le particelle di WC diventano nanocristalline, con dimensioni dell'ordine di 5÷10 nm (rivestimenti nc:WC/DLC). La durezza raggiunge i suoi massimi valori (30÷33GPa) nei rivestimenti nc:WC/DLC con C ≈ 40%at.

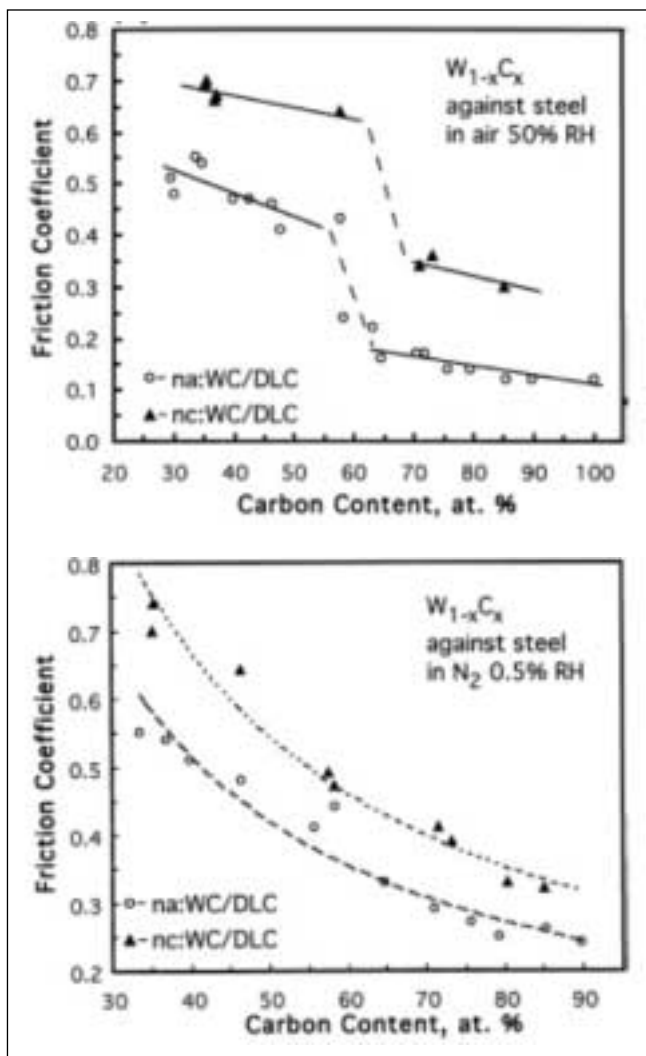


Fig. 15 – Variazione del coefficiente d’attrito in funzione del contenuto di C di rivestimenti compositi nc:WC/DLC e na:WC/DLC nello strisciamento contro una sfera d’acciaio: (a) in aria umida, (b) in N_2 secco [22].

Fig. 15 – Friction coefficient variation with carbon content for nc:WC/DLC and na:WC/DLC composites in sliding against steel balls: (a) in humid air; and (b) in dry nitrogen [22].

Nello strisciamento tra dischi di acciaio AISI 440C rivestiti (spessore=0.5 μm) e una sfera d’acciaio AISI 440C (diam.6 mm) sia in aria umida ($H_r=50\%$) che in N_2 secco (carico=100 g; $v=1$ m/s; percorso=3 km) il coefficiente d’attrito dei rivestimenti na:WC/DLC è costantemente inferiore a quello dei rivestimenti nc:WC/DLC; per entrambi, μ diminuisce sensibilmente all’aumentare della percentuale di C (Fig.15). In aria umida anche la velocità di usura diminuisce al crescere del tenore di C, a prescindere dal tipo di microstruttura. In N_2 secco, si verifica il contrario (Fig.16). C’è comunque una buona correlazione tra durezza e resistenza all’usura. Il materiale antagonista si usura più rapidamente in N_2 secco strisciando contro i rivestimenti più duri. Dall’esame microscopico delle piste di usura risulta che il comportamento tribologico dipende soprattutto dalla formazione di strati di trasferimento; in ambiente umido questi strati, di natura prevalentemente grafitica, mostrano spiccate capacità autolubrificanti. In N_2 questo avviene solo dopo un percorso più lungo, quando lo strato di trasferimento ha raggiunto una sufficiente consistenza.

Il concetto di rivestimenti Me-DLC nasce dall’esigenza di ridurre le tensioni interne dello strato in modo da aumentarne la tenacità e di migliorare nel contempo la sua adesione ai

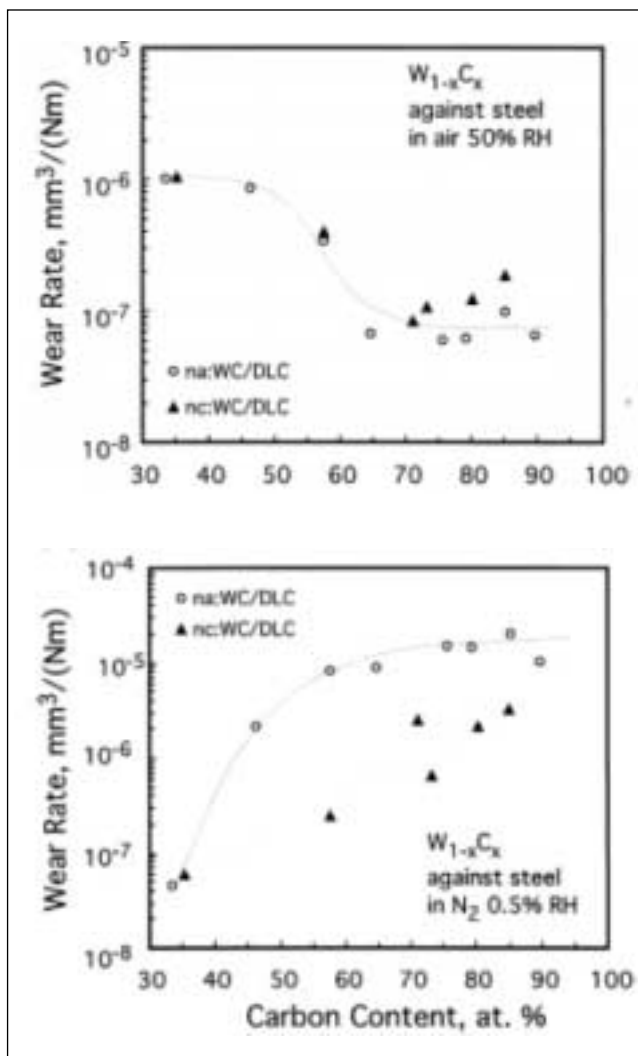


Fig. 16 – Velocità di usura in funzione del contenuto di C di rivestimenti compositi nc:WC/DLC e na:WC/DLC nello strisciamento contro una sfera d’acciaio: (a) in aria umida, (b) in N_2 secco [22].

Fig. 16 – Wear rate variations with carbon content for nc:WC/DLC and na:WC/DLC composites in sliding against steel balls: (a) in humid air; and (b) in dry nitrogen [22].

Fig. 17 – Diagramma schematico della struttura di un rivestimento composito $Ti_x\%$ -DLC a basso coefficiente d’attrito ed alta resistenza all’usura.

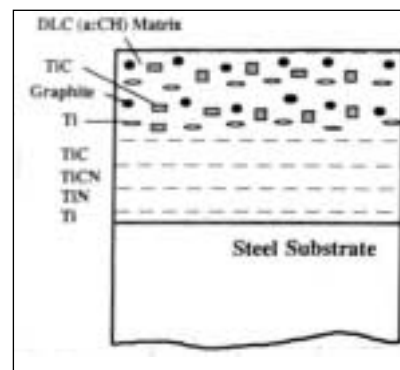


Fig. 17 – Scheme of the structure of a composite $Ti_x\%$ -DLC coating, characterized by low friction and high wear resistance.

sostrati metallici. Qualora questi non abbiano una sufficiente durezza, la capacità di supporto delle pressioni di contatto può essere incrementata mediante l’interposizione di uno o più rivestimenti duri. Uno dei primi esempi di “funzionalità graduata” è il rivestimento $Ti_{x\%}$ -DLC schematizzato in Fig.17. Esso viene depositato mediante MS assistito da fascio elettronico nella configurazione a campo magnetico chiuso da catodi di Ti e di Cr in plasma di Ar e in flusso variabile di N_2 e C_2H_2 , che fungono da gas reattivi [23]. Da no-

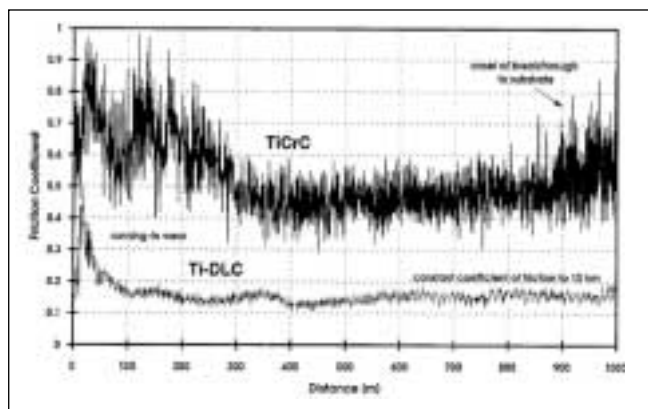


Fig. 18 – Andamento del coefficiente d'attrito di rivestimenti TiCrC e Ti_{x%}-DLC in funzione del percorso di strisciamento [23].

Fig. 18 – Variation of friction coefficients of TiCrC and Ti_{x%}-DLC coatings with sliding distance [23].

tare la presenza di un sottile ($\approx 0.2 \mu\text{m}$) strato base di Ti depositato subito dopo la fase di “etching” del sostrato per migliorare l’adesione e ridurre le tensioni interfacciali; questo accorgimento è comune a tutti i rivestimenti ceramici depositati su acciaio in funzione antiusura.

Per $x < 30\%$, la struttura dei rivestimenti Ti_{x%}-DLC è del tipo “a zona I” secondo il modello di Thornton, con grani colonari del diametro di circa $1 \mu\text{m}$ poco addensati, mentre al di sotto di $x = 10\%$ lo strato diventa nodulare e spugnoso a causa della formazione di fiocchi di grafite. Pertanto, solo i rivestimenti con x compreso tra il 30 e il 35% hanno una struttura sufficientemente compatta, che diventa del tipo “a

zona T”, con grani fibrosi del diametro di $0.2-0.3 \mu\text{m}$, se viene depositato un sottile ($0.2 \mu\text{m}$) strato intermedio di TiC. La microdurezza raggiunge i suoi valori massimi per $x = 30\%$, cioè quando tutto il Ti è disperso in forma di TiC, ma resta inferiore a quella dei rivestimenti di nitruro e carbonitruro di Ti e di Cr depositati con la stessa tecnica.

Nello strisciamento tra dischi di acciaio AISI 316 rivestito (spessori tra 3 e $4 \mu\text{m}$) ed una sfera d’acciaio sotto un carico di 10 N ($v = 0.1 \text{ m/s}$; $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; $H_f = 50 \pm 10\%$) il coefficiente d’attrito, dopo una prima fase di rodaggio, oscilla tra 0.15 e 0.2 e l’usura è pressoché trascurabile anche dopo un percorso di 10 km . I rivestimenti ceramici resistono altrettanto bene ma i coefficienti d’attrito sono nettamente superiori ($0.5-0.7$) (Fig.18), così come l’usura del materiale antagonista.

Pertanto, i rivestimenti nanostrutturati W-DLC, Ti-DLC e, più generalmente, Me-DLC, dove Me è un metallo ad alta affinità per C, appaiono particolarmente indicati per tutte le applicazioni che coinvolgono contatti striscianti non o solo marginalmente lubrificati. Questa prospettiva è valida anche se, allo stato attuale, il comportamento tribologico di rivestimenti Me-DLC nanodispersi di diversa provenienza differisce in misura rilevante. Da prove di strisciamento contro sfere di acciaio da cuscinetti e di metallo duro risulta infatti che i coefficienti d’attrito possono differire di un fattore due, la resistenza all’usura da WC-Co di un ordine di grandezza e l’usura dell’antagonista in acciaio di quasi tre [24].

Nell’ambito dei sistemi Me/MeC/DLC, c’è comunque una configurazione già realizzata su scala industriale ed ampiamente utilizzata con crescente successo; quella a multistrato. Si tratta, in particolare, del rivestimento WC/C ideato e prodotto dalla Balzers con il nome di Balinit C. I costituenti essenziali di questo rivestimento, WC e C, vengono codeposi-

Sample ID	Substrate material	Substrate hardness HV (GPa)	Substrate roughness Ra (μm)	Coating thickness (μm)	Coating roughness Ra (μm)
S1	Stainless steel (AISI 304)	1.6	0.05	3	0.05
S2	Stainless steel (AISI 304)	1.6	0.03	2.8	0.05
T1	Tool steel (AISI D2)	6.8	0.07	2.7	0.06

Tabella V – Caratteristiche dei rivestimenti WC/C oggetto di studio [25].

Table V – Characteristics of the investigated WC/C coatings [25].

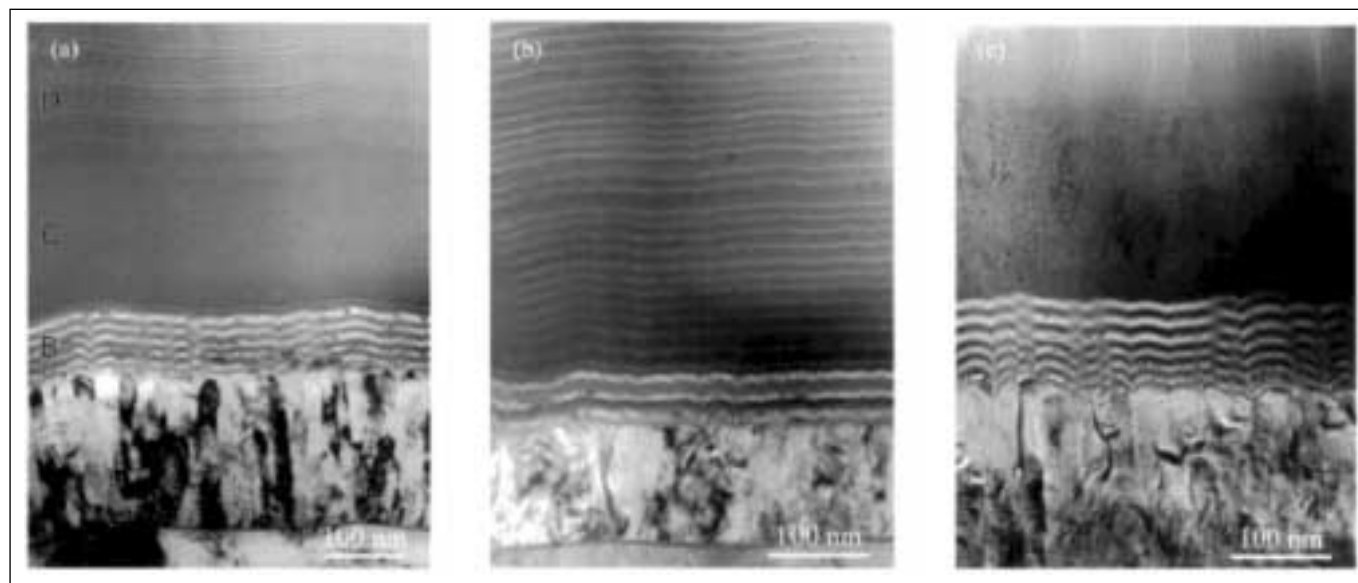


Fig. 19 – Micrografie TEM della sezione di tre diversi rivestimenti WC/C: (a) sistema S₁, (b) sistema S₂, (c) sistema T₁. I rivestimenti sono costituiti da uno strato base di Cr (A), un multistrato intermedio (B), un interstrato WC (C) (solo nei sistemi S₁ e T₁) e un multistrato WC/C (D) a diverso valore di L [25].

Fig. 19 – Cross-sectional transmission electron microscopy micrograph showing the microstructure of the three coatings investigated in this study: (a) coating system S₁; (b) coating system S₂; (c) coating system T₁. Their structure is constituted of a chromium interlayer (A), an intermultilayer (B), a WC layer (C) (only for systems S₁ and T₁), and the WC-C multilayer D [25].

Tabella VI – Rugosità superficiale, durezza, tensioni residue, carico critico di distacco e velocità di abrasione dei rivestimenti WC/C oggetto di studio [27].

Table VI – The surface roughness, hardness, residual stress, critical load and abrasive wear rate of the WC/C coatings investigated [27].

Sample	Surface roughness R_a (nm)	Hardness HV (kg mm^{-2})	Residual stress (GPa)	Critical load (N)	Abrasive wear rate ($\mu\text{m}^3 \text{mm}^{-1} \text{N}^{-1}$)
A	68±14	1632±163	-1.2±0.2	44±4	313±33
B	33±7	1530±154	-2.6±0.4	44±4	162±19
C	27±5	1781±175	-0.4±0.1	36±3	214±22
D	14±3	1660±167	-1.1±0.2	54±6	166±15
E	11±2	167±169	-1.3±0.2	46±4	155±14
TiN	12±2	2232±220	-3.8±0.6	80±7	167±16

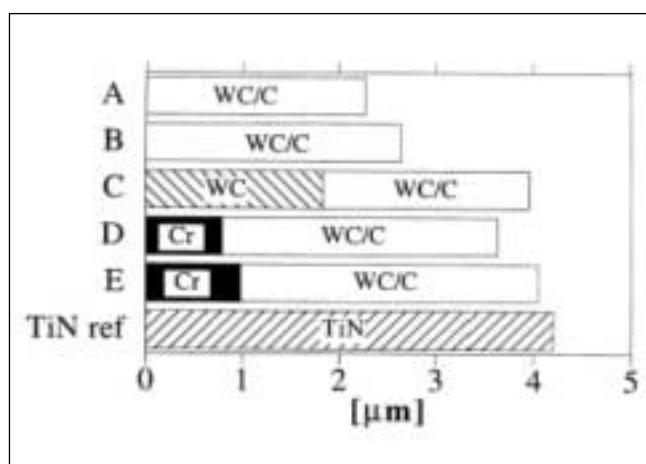


Fig. 20 – Schematizzazione dei multistrati WC/C messi a confronto. Anche nei rivestimenti A, B e C c'è un sottilissimo strato base di Cr [27].

Fig. 20 – The thickness of the coatings investigated. For coating C, the hatched area shows the thickness of the pure tungsten carbide (WC) intermediate layer, whereas for D and E the black area shows the thickness of the chromium boundary layer. The white areas represent WC/C coating material [27].

tati con una tecnica ibrida: MS e PACVD. Nell'impianto BAI 830 i componenti da rivestire ruotano su se stessi e sono montati su una piattaforma girevole in modo da passare in successione di fronte a sei sorgenti MS, una di Cr e cinque di WC sinterizzato, disposte ad anello. Prima della deposizione, il sostrato viene pulito per "etching" in plasma di Ar, riscaldato per irraggiamento fino a 300-350 °C e ricoperto per MS di un sottile strato di Cr, necessario per garantire un'adeguata adesione. Si attiva poi lo sputtering di WC in un plasma di Ar ($P=0.62 \text{ Pa}$) e C_2H_2 ($P=0.03 \text{ Pa}$) [25]. In Tab.V sono riportate le caratteristiche essenziali di tre diversi rivestimenti WC/C (S_1 , S_2 e T_1) depositati con questa tecnica su campioni di acciaio AISI 304 e di acciaio per utensili D2. Alla XRD ($\text{rad. Cu-}\alpha$) tutti i rivestimenti producono un alone tipico delle strutture amorfe; solo nel diffrattogramma del rivestimento T_1 emerge un picco attribuibile a WC cristallino. La microstruttura dei tre rivestimenti è ben evidenziata dalle micrografie TEM di Fig.19; lo strato base di Cr è interdiffuso con il sostrato fino ad una profondità di circa 5 nm ed ha una morfologia di tipo colonnare. Il diametro dei cristalliti varia tra 18 nm (campione S_2) e 24 nm (campione T_1). Il multistrato intermedio è costituito dall'alternanza di WC (lamelle scure) e di C (lamelle chiare); nei rivestimenti S_1 e T_1 il passo interlamellare è di circa 15.5 nm mentre nel rivestimento S_2 ci sono 3 strati più spessi di C separati da sottili lamelle composite WC-C. La presenza di nanoparticelle di carburo di Cr testimonia di una certa interazione con il sottostante strato di Cr. Nei rivestimenti S_1 e T_1 , tra il multistrato intermedio ed il vero strato WC/C c'è uno strato di WC dello spessore di circa 200 nm; questo strato, più cristallino nel rivestimento T_1 , migliora ulteriormente

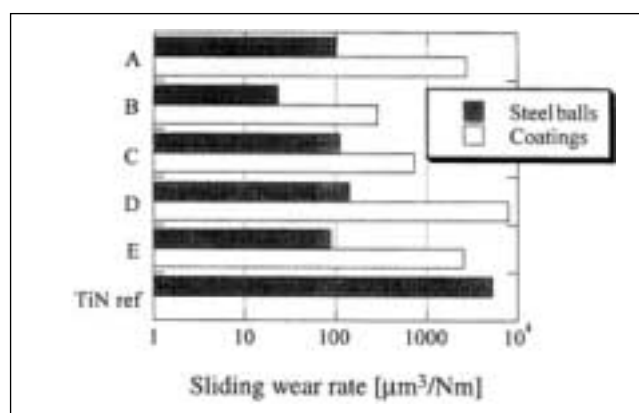


Fig. 21– Velocità di usura nello strisciamento contro una sfera d'acciaio da cuscinetti dei multistrati WC/C; la dispersione dei dati è di circa il 50% per i rivestimenti D ed E e meno del 20% per i rimanenti. I dati relativi all'usura del corpo antagonista sono meno dispersi (20% per D ed E, 10% per i rimanenti) [27].

Fig. 21 – Sliding wear rates. The experimental scatter was approximately 50% for D and E, whereas it was less than 20% for the other coatings. In the case of the wear of the steel balls, the experimental scatter was about 20% for D and E and less than 10% for all other coatings [27].

l'adesione [26] ed ha quindi un ruolo molto importante nelle applicazioni in cui sono più elevate le sollecitazioni di taglio.

Lo strato esterno WC/C è un composito laminare; nei sistemi S_1 e T_1 le lamelle alternate di WC e di C hanno, rispettivamente, uno spessore di 6 e 2 nm mentre nel sistema S_2 le lamelle WC sono più spesse (circa 13 nm), più definite e contengono dei nano-precipitati ($d=4\div 10 \text{ nm}$) di WC_{1-x} . I dati raccolti in Tab.VI si riferiscono a rivestimenti WC/C depositati a 200-250 °C su lastrine di acciaio rapido ASP 2030 trattate a 950 HV [27]. Tutti i rivestimenti WC/C (schematizzati in Fig.20) aumentano, sia pure in misura diversa, la rugosità superficiale del sostrato; in particolare, i rivestimenti A, B e C presentano numerose piccole protuberanze, che sembrano corrispondere alle particelle di carburo affioranti sulla superficie del sostrato. La loro durezza varia da 1500 a 1800 $\text{HV}_{0.05}$ ed è sempre inferiore a quella del TiN ($\approx 2200 \text{ HV}$), così come il livello di tensioni residue, comunque compressive. Il rivestimento più tenero è quello depositato a più alto flusso di C_2H_2 . Anche alla prova di "Scratch" (10 mm/min; 100 N/min) mostrano un carico critico di distacco nettamente inferiore, ma il cedimento è di tipo prevalentemente coesivo; da notare il positivo effetto dello strato di Cr nel rivestimento D.

A parte il rivestimento A, la resistenza all'abrasione dei rivestimenti WC/C da particelle di diamante del diametro di 2.5 μm sotto un carico di 20g è confrontabile con quella del TiN e nettamente superiore a quella del sostrato. Bisogna quindi ammettere che la durezza effettiva degli strati WC/C sia superiore a quella risultante dalla prova Vickers; d'altra parte, questa è stata effettuata con un carico di 50g e la

profondità dell'impronta è quasi uguale al 50% dello spessore dello strato.

Nello strisciamento a secco contro una sfera di acciaio da cuscinetti i rivestimenti WC/C si comportano meglio del rivestimento di TiN dal punto di vista del coefficiente d'attrito, ma si usurano più rapidamente; d'altra parte, il TiN risulta nettamente (circa 20 volte) più abrasivo nei confronti del materiale antagonista. Con il rivestimento B si riscontrano i valori più bassi di usura anche della sfera (Fig.21).

Negli stadi iniziali dello strisciamento contro TiN la sfera di acciaio si usura più rapidamente e i relativi detriti formano ben presto un consistente strato di trasferimento; questo stabilizza il coefficiente d'attrito su valori piuttosto elevati ($\mu \approx 0.4$) ma rende trascurabile l'usura del rivestimento. Viceversa, lo strato di detriti che si forma sui meno aggressivi rivestimenti WC/C è molto più sottile e contiene particelle di WC e WO_2 che fungono da terzo corpo abrasivo; nei rivestimenti C,D ed E si osservano anche dei fenomeni di microscagliatura.

Dal confronto tra i vari rivestimenti emerge che il comportamento tribologico dei WC/C migliora quando lo strato base di Cr è relativamente sottile e la deposizione viene effettuata ad alto flusso di C_2H_2 ; in queste condizioni, cresce il rapporto volumetrico tra le fasi DLC e WC, aumentano le tensioni residue e diminuisce la rugosità superficiale. Uno spesso strato intermedio di WC tende a peggiorare la qualità del rivestimento.

Nelle applicazioni aerospaziali molti componenti sono soggetti a strisciamento nelle più svariate condizioni ambientali, vuoto compreso. In questo caso, l'unica alternativa ai lubrificanti solidi è un rivestimento dotato di capacità autolubrificanti e di buona resistenza all'usura. In assenza di aria, il coefficiente d'attrito dei rivestimenti Me-DLC aumenta sensibilmente; per riportarlo a livelli accettabili è stato recentemente messo a punto un rivestimento che incorpora delle nanoparticelle di WS_2 [28]. Questo rivestimento, indicato con l'acronimo WDS, viene depositato con una tecnica mista di MS e ablazione a LASER pulsato (MSPLD) da sorgenti di W, C grafite e WS_2 in plasma di Ar; la sua composizione viene controllata variando la potenza degli impulsi LASER e le dimensioni del "target" di WS_2 . Nelle condizioni considerate ottimali, le particelle disperse nella matrice DLC hanno dimensioni inferiori a 10 nm. La durezza diminuisce al crescere della percentuale di WS_2 ma per composizioni comprese nell'intervallo W=20-30 %at; C=40-50 %at; S=20-30 %at essa si mantiene su valori prossimi a 8 GPa, nettamente superiori a quelli propri di WS_2 (<3 GPa).

Nello strisciamento contro una sfera di acciaio AISI440C (diam.6 mm) sotto un carico di 100 g si forma ben presto un sottile strato di trasferimento di WS_2 ed il coefficiente d'attrito assume valori nell'intorno di 0.05 sia in vuoto che in N_2 . In questi ambienti, il contributo della matrice DLC è trascurabile; infatti, con i rivestimenti a tenore di S<15%at, dove non è presente WS_2 , il coefficiente di attrito risale verso i valori tipici dei DLC non idrogenati (0.5-0.6). In aria umida i ruoli si invertono; infatti, la presenza di WS_2 tende ad innalzare il coefficiente d'attrito ma la matrice DLC grafitizza ed i suoi valori restano prossimi a 0.1. La resistenza all'usura dei rivestimenti a 20-30%at di S è particolarmente elevata ($k \approx 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) nel vuoto e in N_2 , grazie alla capacità protettiva del terzo corpo lubrificante; in aria umida, esso si usura con la stessa velocità tipica dei rivestimenti Me-DLC ($k \approx 6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

Multistrati e super-reticoli

Il concetto di multistrato ai fini di migliorare le proprietà tribologiche di un rivestimento depositato da fase vapore non riguarda solo il sistema WC/C ma può essere esteso a molte altre combinazioni di materiali ed è già ampiamente applicato.

Infatti, i rivestimenti CVD per utensili da taglio in metallo duro di ultima generazione sono costituiti da una successione di strati ceramici, da 3 a 8, di diversa natura e composizione (per lo più TiN, TiC e Al_2O_3), ciascuno dei quali contribuisce a migliorare almeno una delle proprietà essenziali per le prestazioni dell'utensile rivestito (durezza, tenacità, inerzia chimica, resistenza termica, adesione, ecc) senza tuttavia perdere la sua identità e influenzare quella degli strati adiacenti [29].

La natura e l'ordine di successione di questi strati sono determinate dalle loro specifiche proprietà, fatta salva l'esigenza che siano mutuamente compatibili. Il loro spessore è normalmente superiore a 1 μm per cui l'estensione delle interfacce in uno strato di circa 10 μm può essere del tutto trascurata rispetto al volume totale. Ciò nonostante, la loro presenza ha un peso rilevante sulla resistenza all'usura; è stato dimostrato, per esempio, che un rivestimento CVD costituito da 10 strati TiC/TiN conferisce ad utensili da tornitura e da fresatura una durata nettamente superiore a quella raggiunta con un triplo strato TiC/TiCN/TiN dello stesso spessore totale, specie ad alte velocità di taglio [30]. Tale miglioramento viene attribuito al fatto che, riducendo lo spessore dei singoli strati, si affina la struttura colonnare e diminuisce lo stato tensionale residuo, cosicché il rivestimento risulta più tenace. Inoltre, l'interfaccia di separazione tra gli strati interrompe e devia il percorso di propagazione delle cricche trasversali, riducendo quindi la loro profondità di penetrazione.

Anche molti degli attuali rivestimenti ceramici PVD sono monolitici solo nominalmente. Infatti, pur senza contare le inevitabili fluttuazioni di composizione, di densità, di tessitura e di stato tensionale dovute al fatto che la distanza dai catodi e l'angolo di incidenza delle specie reattive cambia periodicamente nel corso della deposizione, essi possono avere, oltre al sottile strato metallico di ancoraggio, uno o più strati intermedi, di composizione non indicata per ragioni di riservatezza, depositati allo scopo di affinare la struttura e ridurre lo stato tensionale. La presenza di questi interstrati influisce notevolmente sulle prestazioni del componente rivestito; per esempio, uno strato intermedio o "tampone" di Ti dello spessore di circa 0.5 μm aumenta sensibilmente la resistenza alla scagliatura per urto di un rivestimento di TiN [31].

Sono ovviamente a più strati alcuni rivestimenti speciali, come il "Balinit Hardlube" e il "Movic", dove un sottile strato a basso coefficiente d'attrito (WC/C o MoS_2) viene depositato su un rivestimento duro (TiN o TiAlN) per migliorare le prestazioni dell'utensile nelle lavorazioni a secco. In questo caso, la maggior parte dello strato superficiale tenero viene rapidamente asportata ma i suoi residui incastrati tra le asperità superficiali del rivestimento ceramico continuano ad esercitare una certa azione lubrificante anche durante la residua vita dell'utensile.

Con le tecniche CVD è assai difficile depositare strati ben distinti di spessore inferiore a 0.5 μm , mentre con i moderni impianti PVD ad arco e a MS è possibile depositare sequenze di strati dello spessore di pochi nm, cosicché un rivestimento di 5 μm può contenere fino a 2000 strati ed essere quindi nanostrutturato, almeno a livello bidimensionale. E' quindi lecito attendersi che le proprietà meccaniche e tribologiche di questi rivestimenti siano determinate non solo dal tipo di materiale depositato ma anche dalla natura e dall'estensione delle interfacce di separazione tra i singoli strati.

In realtà, più che di "estensione" si dovrebbe parlare di "volume" interfacciale, in quanto il confine tra gli strati è più o meno sfumato a seconda del tipo di materiale e della tecnica di deposizione; per esempio con materiali di tipo "metallico", come TiN, TiC e TiB_2 , lo spessore dello strato di interdiffusione è molto sottile ($\approx 1 \text{ nm}$), mentre con quelli di tipo "ceramico" esso può arrivare a 3 nm [32]. Nei rivestimenti

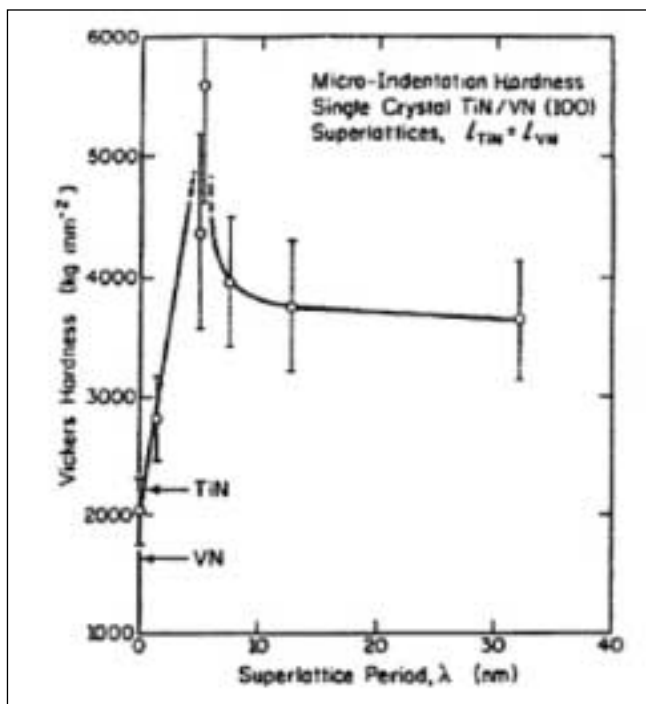


Fig. 22 – Variazione della durezza Vickers di un super-reticolo monocristallino TiN/VN in funzione del periodo l [34].

Fig. 22 – Variation of the Vickers hardness of a single crystal TiN/VN superlattice as a function of the superlattice period l [34].

di produzione industriale questo spessore risulta più elevato per il fatto che, nella maggior parte degli impianti, le sorgenti non sono schermate ed il rivestimento viene depositato facendo ruotare i sostrati in modo tale da esporli ad un flusso periodico dei diversi materiali.

Oltre a creare un consistente volume interfacciale (fino al 60% del totale in un rivestimento di 5 μm costituito da 1000 strati), la deposizione ad alto numero di strati può dare origine a fenomeni di epitassia o/e a modificazioni di tessitura, specie quando essi sono costituiti da materiali aventi lo stesso tipo di legame, e può consentire, attraverso l'alternanza con strati "metallici", di ottenere strati ceramici di tipo covalente, come AlN, SiC e B₄C, difficili da far aderire in forma monolitica sui sostrati metallici. Con la combinazione di materiali di diverso tipo si realizza anche un'integrazione di proprietà ed un affinamento del grano per interruzione della crescita colonnare.

La durezza di un multistrato costituito da materiali di tipo diverso è generalmente inferiore a quella del suo costituente più duro ma, in virtù della nanostruttura, può superare anche del 50% il valore calcolato sulla base della regola delle miscele. Un'ampia caratterizzazione tribologica ha chiaramente dimostrato che la durezza, la tenacità (valutata in termini di attitudine alla cricatura nelle prove di indentazione) e la resistenza all'usura di multistrati TiC/TiB₂, TiN/TiB₂ e

TiN/TiC con λ compresa tra 8 e 1000 nm sono chiaramente superiori a quelle dei rispettivi strati monolitici; per esempio, il tasso di usura di un multistrato TiC/TiB₂ è circa metà di quello di monostrati TiC e TiB₂ [33].

I meccanismi attraverso cui la presenza di un grande numero di strati accresce la resistenza all'usura di un rivestimento PVD non sono ancora del tutto chiariti. La ragione fondamentale sembra essere il sensibile incremento di tenacità dovuto:

- ad un affinamento della struttura,
- alla capacità di deviare il percorso di propagazione delle cricche trasversali,
- alla possibilità di scaricare le tensioni attraverso fenomeni di micro-delaminazione,
- all'assorbimento di energia meccanica da parte delle interfacce che agiscono, in sostanza, da fase legante (fenomeno di "nanoplasticità").

Altri contributi possono derivare dall'integrazione funzionale e dal rinforzo reciproco tra gli strati adiacenti.

Quando questi sono costituiti da materiali dello stesso tipo, isostrutturali e con parametri reticolari non troppo diversi tra loro, si formano facilmente delle interfacce coerenti e, al di sotto di un certo valore di λ , il multistrato diventa un unico strato a struttura e composizione modulata, noto con il nome di "super-reticolo".

Come illustrato in Fig.22, la durezza di un multistrato monocristallino TiN/VN dello spessore di 2.5-3 μm è nettamente superiore a quella di strati monolitici TiN e VN e raggiunge un picco molto accentuato (>50 GPa) quando $\lambda=4-5$ nm [34]. Questo fenomeno, noto come "effetto supermodulo", viene attribuito al fatto che in un multistrato costituito da due materiali aventi proprietà elastiche diverse le dislocazioni sono soggette ad una forza repulsiva che impedisce loro di attraversare l'interfaccia. Da calcoli teorici risulta che il conseguente incremento di durezza è proporzionale alla differenza tra i moduli elastici tangenziali dei due materiali ed è massimo quando le interfacce sono coerenti, cioè quando gli strati hanno uno spessore di pochi nm; in ogni caso, il contributo della differenza tra i moduli elastici prevale nettamente su quello dovuto alle tensioni di coerenza [35].

Effetti supermodulo sono stati osservati anche su rivestimenti multistrato policristallini, quasi sempre a base di nitruri, depositati su sostrati in acciaio ed è quindi comprensibile il grande interesse da essi suscitato anche in vista di possibili applicazioni tribologiche.

Nello studio di super-reticoli TiN/NbN depositati mediante MS sbilanciato su lastrine di acciaio M2 a T<500 °C è stato osservato che le proprietà del rivestimento non dipendono solo dal valore di λ ma anche dalle condizioni di deposizione [36]. In particolare, la microdurezza passa attraverso un massimo quando la pressione parziale di N₂ è tale da produrre TiN e NbN stechiometrici e cresce rapidamente applicando al sostrato un "bias" sempre più negativo, sia pure a prezzo di un'altrettanto brusca caduta di adesione al sostrato; un "bias" di 100V è sufficiente a produrre una struttura del tipo "a zona T" non troppo tensionata.

Con la stessa tecnica sono stati depositati a T≈450 °C multi-

Tabella VII – Principali caratteristiche di rivestimenti a super-reticolo [38].

Table VII – Main characteristics of the super-lattice coatings [38].

Material	Thickness (μm)	Residual stress (GPa)	Hardness (HV50gf)	Roughness R _a (nm)
TiN/CrN	3.3±0.1	-2.1±0.2	2700±300	25±1
TiN/MoN	3.5±0.1	-6.1±0.5	3000±300	17±1
TiN/NbN	3.0±0.1	-1.1±0.1	3200±300	16±1
TiN/TaN	3.5±0.1	-3.1±0.3	3550±300	15±1
TiN	4.0±0.1	-3.5±0.3	2500±300	15±1
Uncoated disc	-	-	920±100	2±1
Uncoated steel ball	-	-	950±100	3±1
Uncoated alumina ball	-	-	1900±200	5±2

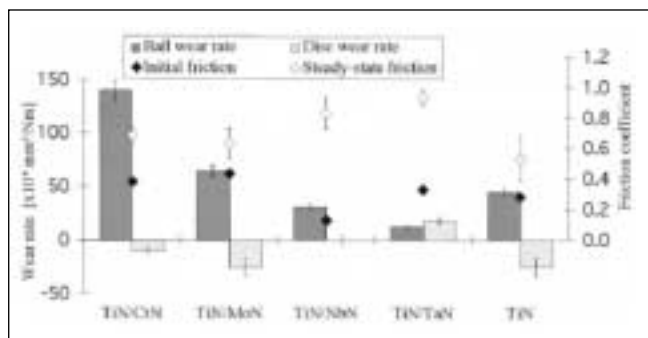


Fig. 23 – Velocità di usura delle sfere di acciaio (barre scure) e dei dischi rivestiti (barre chiare). I valori negativi stanno ad indicare un guadagno di peso. Sono indicati anche i valori dei coefficienti d'attrito iniziale (losanghe piene) e stazionario (losanghe vuote) [38].

Fig. 23 – Wear rates of uncoated steel balls (dark bars) and disc coating (light bars). Negative wear rate is equivalent to material gain. Initial and steady-state friction values are shown by the filled and unfilled diamonds, respectively [38].

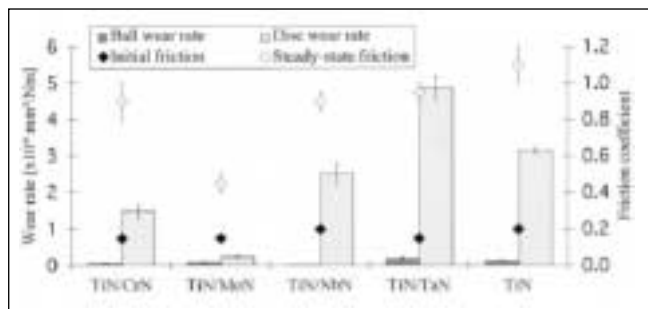


Fig. 24 – Velocità di usura delle sfere di Al_2O_3 (barre scure) e dei dischi rivestiti (barre chiare) con i corrispondenti coefficienti d'attrito iniziale (losanghe piene) e stazionario (losanghe vuote) [38].

Fig. 24 – Wear rates of alumina balls (darks) and disc coatings (light). Initial and steady-state friction values are shown by the filled and unfilled diamonds [38].

strati TiN/TiAlN dello spessore di circa $3 \mu m$ con λ variabile tra 10 e 30 nm. La durezza di questi rivestimenti è molto elevata (34-38 GPa) ma non supera di molto quella di TiAlN monolitico; inoltre, essa dipende assai poco dal "bias" e non cresce in misura significativa al diminuire di λ . In questo caso quindi l'effetto supermodulo appare trascurabile [37].

I risultati delle prove tribologiche sono piuttosto contraddittori; infatti, nello strisciamento a secco contro acciaio 100Cr6 (prova perno su disco; carico=0.5 N; $v=0.05$ m/s) non c'è trasferimento di materiale dall'antagonista ma il coefficiente d'attrito è costantemente superiore a quello di TiN e TiAlN. Ciò nonostante, la velocità di usura del multistrato è nettamente inferiore; questo vale anche nello strisciamento contro Al_2O_3 (prova sfera su piano; carico=5 N; $v=0.3$ m/s). In questo caso, la superiorità del multistrato appare correlata ad una maggiore resistenza all'usura adesiva. Rivestimenti multistrato TiN/CrN, TiN/NbN, TiN/MoN e TiN/TaN depositati con una tecnica mista di MS ed evaporazione reattiva in modo tale da avere una λ dell'ordine di 5 nm sono stati messi a confronto con un rivestimento monolitico di TiN [38]. Come risulta dai dati riportati in Tab.VII, la durezza di almeno tre multistrati è superiore a $3000 HV_{0.05}$; da notare, comunque, la grande dispersione dei valori.

Nello strisciamento contro una sfera di acciaio AISI 52100 (diam.5 mm) sotto un carico di 5 N per un percorso di 30 m nessuno dei multistrati si usura apprezzabilmente all'infuori di TiN/TaN (Fig.23) e la pista si ricopre di un più o meno consistente strato di detriti provenienti dal materiale antagonista; alla presenza di questi strati è associato un alto valore

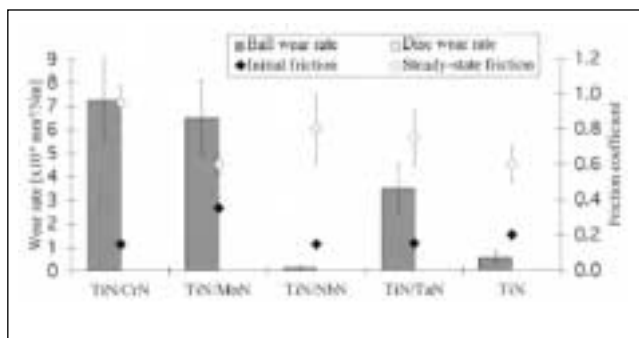


Fig. 25 – Velocità di usura delle sfere rivestite nello strisciamento contro dischi rivestiti omologhi, con i corrispondenti coefficienti d'attrito iniziale (losanghe piene) e stazionario (losanghe vuote). L'usura dei dischi non è apprezzabile [38].

Fig. 25 – Wear rates of the coated balls (bars) in self-mated tests. The initial and steady-state friction coefficients are shown by filled and unfilled diamonds, respectively. No wear could be resolved for the disc coatings [38].

del coefficiente d'attrito stazionario (da 0.6 a 1.0) Nello strisciamento contro una sfera di Al_2O_3 , nelle stesse condizioni ma per un percorso di 90 m, non c'è trasferimento di materiale ma l'usura dei rivestimenti è molto evidente (Fig.24); la coppia migliore è TiN/MoN, anche dal punto di vista dell'attrito, mentre la coppia TiN/TaN si comporta peggio anche del TiN, nonostante la superiore durezza. Dopo le prove di strisciamento tra sfera rivestita e disco rivestito dello stesso multistrato è possibile determinare solo l'usura della sfera; dai dati riportati in Fig.25 emerge chiaramente la superiorità della coppia TiN/NbN.

Tutte queste prove non consentono comunque di individuare una chiara correlazione tra proprietà meccaniche e comportamento tribologico. Apparentemente, la più importante differenza tra i vari rivestimenti è la tendenza all'ossidazione ed il ruolo dei relativi prodotti nel comportamento del terzo corpo. La maggiore resistenza all'usura ed il progressivo abbassamento del coefficiente d'attrito della coppia TiN/MoN nello strisciamento contro Al_2O_3 vengono, per esempio, attribuiti alla formazione di una pellicola di ossidi a bassa resistenza a taglio; MoO_3 ha un punto di fusione relativamente basso ($T_m = 795$ °C) ed è noto che al di sopra di $0.4-0.7 T_m$ gli ossidi tendono a plasticizzarsi. Nello strisciamento contro acciaio, lo strato di trasferimento è costituito da un miscuglio complesso di ossidi di Fe e degli elementi di lega, ma reca tracce significative anche dei metalli del rivestimento; dalla maggiore aggressività degli ossidi di Cr può dipendere, per esempio, l'elevato tasso di usura della sfera da parte del rivestimento di TiN/CrN. Confrontando infine i rapporti usura della sfera d'acciaio/guadagno di peso del disco rivestito, risulta che a un basso attrito corrisponde quasi sempre una maggiore quantità di materiale trasferito. Nonostante la grande varietà di combinazioni sperimentate, l'unico rivestimento a super-reticolo che viene effettivamente depositato su scala industriale (impianto HCT-1000 ABS della Hauzer) è il multistrato CrN/NbN [39].

Rispetto alla maggior parte dei multistrati a base di nitruri, il super-reticolo CrN/NbN è caratterizzato da un relativamente basso livello di compressione residua. Data la notevole differenza tra i parametri reticolari, esso è caratterizzato da una tessitura preferenziale di tipo {100} e da una crescita per rinucleazione continua, che interrompe lo sviluppo dei grani colonnari ed ostacola quindi la formazione di interfacce coerenti. Nonostante questo, la sua durezza raggiunge i 35 GPa (Tab.VIII), per cui è ipotizzabile la presenza di un effetto super-modulo [40].

Nelle prove di strisciamento contro una sfera di Al_2O_3 , il super-reticolo CrN/NbN ha un coefficiente di usura 300 volte

	Microhardness, HK _{0.025} (GPa)	Scratch adhesion L _c (N)	Rockwell indent quality (Daimler-Benz test)	Sliding wear coefficient K _c (m ² N ⁻¹)	Abrasive wear coefficient K _c (μm ² N ⁻¹)	Average friction coefficient μ	Coating structure type
TiAlCrN	25	55	1	1.22 x 10 ⁻¹⁴	0.15	0.68	columnar monolithic
CrN	21	50	1	8.93 x 10 ⁻¹⁶	0.77	0.49	columnar monolithic
TiAlN-CrN	32	55	1	2.38 x 10 ⁻¹⁶	0.16	0.56	superlattice
TiAlN-VN	35	70	1	1.26 x 10 ⁻¹⁷	0.22	0.40	superlattice
CrN-NbN	35	50	1	2.10 x 10 ⁻¹⁵	0.61	0.63	superlattice

^a Friction coefficient and sliding wear data measured from CSEM dry pin-on-disc testing against 6 mm diameter polycrystalline Al₂O₃ at normal load 5 N, sliding velocity 0.1 m s⁻¹ and radius 10 cm. Abrasive wear measured using CSEM 'Calo-Wear' test - 25 mm diameter ball rotating with 4 μm SiC particle aqueous suspension.

Tabella VIII – Proprietà meccaniche di vari rivestimenti PVD duri [40].

Table VIII – Mechanical properties of various PVD hard coatings [40].

superiore a quello di un rivestimento TiAlN/VN ma si comporta meglio di CrN, NbN e TiN monolitici, e supera nettamente il Cr a spessore. Quest'ultimo dato merita particolare attenzione, perché una delle motivazioni di fondo del suo sviluppo è proprio quella di risolvere i problemi di tossicità e di inquinamento di cui soffre la cromatura convenzionale. Per renderlo veramente competitivo con un rivestimento di Cr, anche dal punto di vista della resistenza a corrosione, il multistrato viene depositato su un primo strato di Nb parzialmente diffuso nel sostrato ed un secondo strato più sottile di CrN. L'acciaio così rivestito supera agevolmente 200 h di esposizione in camera a nebbia salina, grazie alla ridottissima porosità del multistrato e alla spiccata inerzia elettrochimica dello strato base di Nb.

CONCLUSIONI

Il comportamento tribologico di un materiale metallico può essere sensibilmente migliorato, soprattutto in termini di resistenza all'usura, con un trattamento di indurimento superficiale o con l'applicazione di un rivestimento duro. D'altra parte, la durezza non dipende solo dal tipo di materiale ma anche dalla sua microstruttura; è noto, infatti, che essa cresce al diminuire delle dimensioni dei grani e al crescere della finezza di eventuali precipitati o fasi disperse.

La tecnologia delle superfici dispone oggi di ampi strumenti per il controllo di questi parametri; così, è relativamente facile creare degli strati superficiali e dei rivestimenti nanostrutturati, specie con i processi di deposizione atomistica.

Oltre che con il classico trattamento di rifusione e tempra a LASER, la zona corticale di un acciaio a basso tenore di C può essere nanostrutturata con processi di tipo termomeccanico (pallinatura ad ultrasuoni, attrito meccanico, etc.). Gli incrementi di durezza che ne derivano sono apprezzabili ma non raggiungono i valori tipici dell'impiantazione ionica; inoltre, essi si limitano a profondità dell'ordine di 10-15 μm, nettamente inferiori a quelle proprie di un trattamento termochimico. Così, un trattamento di pallinatura/ricottura migliora il comportamento tribologico di un acciaio AISI 304 in ambiente corrosivo ma appare meno efficace di un trattamento di carburazione superficiale a bassa T (Kolsterizzazione).

Variando la composizione dei bagni o/e le condizioni di deposizione, è possibile depositare dei rivestimenti di Ni o sue leghe con cristalli di dimensioni variabili da qualche μm a poche decine di nm; la durezza di questi rivestimenti cresce al diminuire delle dimensioni dei grani, in accordo con la relazione di Hall-Petch, così come la resistenza all'usura abrasiva. Alcuni dati relativi a nanostrutture di estrema finezza (<12 nm) sembrano contraddire questa relazione, ma, prima

di addentrarsi in possibili spiegazioni, è opportuno attendere ulteriori conferme.

Nei rivestimenti di lega Ni-P depositati per via chimica o elettrochimica la durezza può essere incrementata anche facendo precipitare all'interno della matrice metallica delle finissime particelle di Ni_xP_y. Con questo tipo di rinforzo, realizzabile con un semplice trattamento termico, la resistenza all'usura di questi rivestimenti si avvicina a quella del Cr a spessore, almeno nelle applicazioni meno severe. Un ulteriore passo avanti per migliorarne la competitività è la codposizione di particelle ceramiche (es.SiC) in modo da ottenere un rivestimento composito; in questo caso, le particelle disperse contrastano l'usura agendo soprattutto da elementi di supporto del carico più che di indurimento della matrice metallica. D'altra parte, è difficile mantenere in sospensione e codeposare individualmente delle particelle di dimensioni inferiori a qualche μm.

Operando con corrente pulsata, è possibile depositare un rivestimento a strati alternati di diversi metalli o di una lega di diversa composizione. In molti casi, la durezza e la resistenza all'usura di questi rivestimenti crescono al diminuire del periodo λ del multistrato specie al di sotto di 40-50nm, quando gli strati adiacenti possono entrare in relazione sinergica.

Allo stato attuale, i principali candidati a sostituire il Cr a spessore nelle applicazioni più severe, sono comunque i rivestimenti WC-Co depositati per spruzzatura termica. Tutte le prove effettuate nelle più diverse condizioni confermano che il comportamento tribologico di questi rivestimenti migliora al diminuire delle dimensioni dei grani lamellari. C'è tuttavia un limite pratico a queste dimensioni; infatti, è molto difficile produrre delle particelle nanometriche e, essendo queste molto reattive, è quasi inevitabile che il rivestimento contenga delle fasi indesiderate. Ciò nonostante, le tecniche di spruzzatura a plasma sotto vuoto o a HVOF consentono di depositare a costi accettabili dei rivestimenti WC-Co quasi-nanostrutturati.

I rivestimenti depositati da fase vapore ed, in particolare, i rivestimenti ceramici PVD antiusura non hanno questo tipo di limitazioni; essi, infatti, sono intrinsecamente nanostrutturati, dal momento che le condizioni di deposizione vengono regolate in maniera tale da ottenere microstrutture del tipo "a zona T". In questo caso, più che alle ridotte dimensioni dei cristalliti, l'elevata durezza di un rivestimento monolitico sembra tuttavia dovuta ad un alto livello di tensioni residue e ad un'elevata concentrazione di difetti reticolari.

Dove la microstruttura assume un ruolo primario sono invece i rivestimenti compositi e multistrato, sviluppati allo scopo di ottimizzare ciascuna delle proprietà essenziali ai fini del comportamento tribologico. Così, un sottile interstrato metallico serve a migliorare l'adesione, uno o più strati in-

termedi ad affinare la struttura ed aumentare la tenacità ed un eventuale strato esterno a struttura lamellare ad abbassare il coefficiente d'attrito.

Ancora più strettamente legato alla microstruttura è il comportamento dei rivestimenti Me-DLC e i super-reticoli a base di nitruri. Nei primi la presenza di nanoparticelle o nanostrati metallici fa diminuire la durezza della matrice DLC e ne accresce la tenacità, rendendola compatibile con i sostrati metallici; nei secondi l'alternanza di strati isotrutturati a diversi valori del parametro reticolare e del modulo elastico produce un forte incremento di durezza, con picchi dell'ordine di 50-60 GPa, quando λ è compreso tra 4 e 6 nm (effetto supermodulo). Alcuni di questi rivestimenti sono già una realtà industriale ed è lecito attendersi che altre configurazioni si affaccino ben presto sul mercato, per rispondere alle sempre più diversificate esigenze tribologiche dell'utensileria e della componentistica meccanica.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Z.B. Wang, N.R. Tao, S. Li, W. Wang, G. Liu, J. Luc, K. Lua, *Materials Science and Engineering A352* (2003) 144-149.
- 2) X.Y. Wang, D.Y. Li. *Wear* 255 (2003) 836-845.
- 3) D.H. Jeong, F. Gonzalez, G. Palumbo, K.T. Aust and U. Erb, *Scripta mater.* 44 (2001) 493-499.
- 4) C.A. Schuh, T.G. Nieh, T. Yamasaki, *Scripta Materialia* 46 (2002) 735-740.
- 5) D.H. Jeong, U. Erb, K.T. Aust, G. Palombo, *Scripta Materialia* 48 (2003) 1067-1072.
- 6) P.L. Cavallotti, N. Lecis, G.L. Gobbato, L. Nobili, C. Martini, *La Metallurgia Italiana*, XCIII (2001), 33.
- 7) W.X. Chen, J.P. Tu, L.Y. Wang, H.Y. Gan, Z.D. Xu, X.B. Zhang, *Carbon* 41 (2003) 215-222.
- 8) C.B. Wang, D.L. Wang, W.X. Chen, Y.Y. Wang, *Wear* 253 (2002) 563-571.
- 9) I. Apachitei, J. Duszczyn, *Surface and Coatings Technology* 132 (2000) 89-98.
- 10) W.M. Yang, T. Taskalakos, J.E. Hilliard, *Journ. of Applied Physics*, 48 (1977), 876-
- 11) Wei Zhang, Qunji Xue, *Thin Solid Films* 305 (1997) 292-296.
- 12) A. Rousseau, P. Benaben, *Plating and Surface Finishing*, September (1999), 106-110.
- 13) C.N. Panagopoulos, V.D. Papachristos, L.W. Christoffersen, *Thin Solid Films* 366 (2000) 155-163.
- 14) V.D. Papachristos, C.N. Panagopoulos, U. Wahlstrom, L.W. Christoffersen, P. Leisner, *Materials Science and Engineering A279* (2000) 217-230.
- 15) Jianhong He, Julie M. Schoenung, *Surface and Coatings Technology* 157 (2002) 72-79.
- 16) Yunfei Qiao, Traugott E. Fischer, Andrew Dent, *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 24-41.
- 17) Ying-chun Zhu, Ken Yukimura, Chuan-xian Ding, Ping-yu Zhang, *Thin Solid Films* 388 (2001) 277-282.
- 18) J.A. Picas, A. Forn, A. Igartua, G. Mendoza, *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 1095-1100.
- 19) Huang Chen, Chuanxian Ding, Pingyu Zhang, Peiqing La, Soo Wahn Lee, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 144-149.
- 20) A. Czyzniewski, *Thin Solid Films* 433 (2003) 180-185.
- 21) C. Rebholz, J. M. Schneider, H. Ziegeleb, B. Rthle, A. Leyland and A. Matthews, *Vacuum*, 4, (1998) 265-272.
- 22) A.A. Voevodin, J.P. O'Neill, J.S. Zabinski, *Thin Solid Films* 342 (1999) 194-200.
- 23) A.A. Voevodin, C. Rebholz, J. M. Schneider, P. Stevenson, A. Matthews, *Surface and Coatings Technology* 73 (1995) 185-197.
- 24) S. J. Harris, A. M. Weiner, W. J. Meng, *Wear*, 211 (1997) 208-217.
- 25) N.J.M. Carvalho, J.Th.M. De Hosson, *Thin Solid Films* 388 (2001) 150-159.
- 26) N.J.M. Carvalho, J.Th.M. De Hosson, *Surface Engineering* 17 2 (2001) 105-111.
- 27) O. Wanstrand, M. Larsson, P. Hedenqvist, *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 247-254.
- 28) A.A. Voevodin, J.P. O'Neill, J.S. Zabinski, *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 36-45.
- 29) H.G. Prengel, W.R. Pfouts, A.T. Santhanam, *Surface and Coatings Technology* 102 (1998) 183-190.
- 30) R. Porat, *Surface Engineering* 8 4 (1992) 292-294.
- 31) G.S. Kim, S.Y. Lee, J.H. Hahn, B.Y. Lee, J.G. Han, J.H. Lee, S.Y. Lee, *Surface and Coatings Technology* 171 (2003) 83-90.
- 32) H. Holleck, V. Schier, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 328-336.
- 33) H. Holleck, *Surface Engineering* 7 2 (1991) 137-144.
- 34) U. Helmerson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.*, 62 (1987), 481.
- 35) K.Kishisn, D.B. Dove, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 654.
- 36) X. Chu, S.A. Barnett, M.S. Wong, W.D. Sproul, *Surface and Coatings Technology* 57 (1993) 13-18.
- 37) K.N. Andersen, E.J. Bienk, K.O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhoj, J. Bottiger, *Surface and Coatings Technology* 123 (2000) 219-226.
- 38) U. Wiklund, O. Wanstrand, M. Larsson, S. Hogmark, *Wear* 236 (1999) 88-95.
- 39) W.D. Munz, D.B. Lewis, P. Eh. Hovsepian, C. Schonjahn, A. Ehiasarian, I.J. Smith, *Surface Engineering*, 17 1 (2001) 15-27.
- 40) W.-D. Munz, L.A. Donohue, P.Eh. Hovsepian, *Surface and Coatings Technology* 125 (2000) 269-277.

PROPRIETÀ TRIBOLOGICHE DI STRATI SUPERFICIALI
E RIVESTIMENTI NANOSTRUTTURATI

KEYWORDS:

tribology, coatings, nanomaterials, surface processes

The tribological behaviour of a metallic material can be significantly improved, mainly as regards to its wear resistance, by means of surface treatments or hard coatings. On the other hand, the hardness depends not only on the chemical composition, but also on the microstructure; it is, in fact, well known that hardness increases with reducing the grain size and the size of precipitates or dispersed phases.

Today, the surface technology has a variety of techniques to control these parameters; so, it is relatively easy to produce nanostructured surface layers and coatings, mainly by means of atomistic deposition processes.

Besides the classic LASER remelting and quenching treatments, it is possible to induce a nanostructured microstructure on the outer zone of a low-carbon steel by means of thermomechanical treatments (ultrasonic shot peening, attrition, etc.). The corresponding hardness increase is appreciable, but not so high as the values attained by means of ionic implantation; moreover, this hardness increase occurs only at depths of about 10-15 μm , significantly lower than those typical of a thermochemical treatment. So, a shot-peening/annealing treatment can improve the tribological behaviour of an AISI 304 steel in a corrosive environment, but seems to be less effective than a low temperature carburizing treatment (Kolsterising).

By changing the chemical composition of the baths and/or the deposition parameters it is possible to deposit Ni and Ni-based alloys, with crystals of different size, from few micrometers up to few ten of nanometers. The hardness of these coatings increases with reducing the grain size, according to the Hall-Petch equation, as well as their abrasive wear resistance. This relationship seems, however, not satisfied for nanostructured materials of very fine grain size (<12 nm), but further investigations are necessary in order to confirm this anomalous behaviour.

In the case of coatings based on Ni-P alloys, produced by chemical or electrochemical deposition, the hardness can be also increased by promoting the precipitation, into the metal matrix, of very fine Ni_xP_y particles. This reinforcement, produced by a simple heat treatment, allows to increase the wear resistance up to values comparable with those of hard Cr, at least under low applied loads. Further improvements could be achieved by means of the co-deposition of ceramic

particles (i.e. SiC), in order to obtain a composite coating; in this case, the dispersed particles reduce wear, mainly by acting as load-bearing elements rather than by the matrix dispersion hardening. On the other hand, it is difficult to disperse and co-deposit individual particles smaller than few μm in size.

By means of pulse plating it is possible to deposit coatings with alternate layers of different metals or of an alloy of different composition. In many cases, the hardness and wear resistance of these coatings increase with decreasing the period λ of the multilayer, mainly under 40-50 nm, when adjacent layers act in a synergistic way.

Actually, the thermal sprayed WC-Co coatings are the main candidates for substituting hard Cr in the more severe applications. All the tests carried out under various conditions confirm that the tribological behaviour of these coatings is better with decreasing the size of the lamellar grains. However, there is a practical limit for this size; in fact, it is very difficult to produce nanostructured particles and, because of their high reactivity, undesired phases are always present in the coating. In spite of this, the vacuum plasma or HVOF techniques allows to deposit, at an acceptable cost, quasi-nanostructured WC-Co coatings.

The PVD coatings and, in particular, the anti-wear ceramic coatings do not have these limits; in fact, they are intrinsically nanostructured, because the deposition is carried out in order to obtain a "zone T" microstructure. In this case, the high hardness of a monolithic layer is mainly related to high residual stresses and to a high concentration of lattice defects, rather than to the small grain size.

On the other hand, the microstructure plays a main role in the case of composite or multilayers coatings. For example, a thin metallic interlayer allows to increase the adhesion, one or more interlayers refine the microstructure and improve toughness, and, eventually, an outer lamellar layer lowers the coefficient of friction.

Even more related to the microstructure is the tribological behaviour of the Me-DLC coatings and the nitride based super-lattices. In the first ones, the presence of metallic nanostructured particles or nanolayers lowers the hardness of the DLC matrix, and increases its toughness; in the second ones, the presence of alternate iso-structured layers of different lattice parameters and elastic modulus increase the hardness up to values of about 50-60 GPa, when the λ period ranges between 4 and 6 nm (super-modulus effect). Some of these coatings are already present in the industry, but others configurations will be probably available in a short time, in order to satisfy most specific tribological needs.