

## TRATTAMENTI TERMOCHIMICI ANTIUSURA: TRADIZIONE ED INNOVAZIONE

Elio Gianotti Trattamenti Termici Ferioli & Gianotti SpA Rivoli Torino.

### Introduzione

La linea di demarcazione che segna il passaggio fra il passato ed il futuro nel campo dei trattamenti termici antiusura riguarda non solo l'innovazione tecnologica, che è pur sempre essenziale, ma riguarda in modo sempre più preponderante gli aspetti ambientali.

Gli aspetti ambientali vanno presi in considerazione sia dal punto di vista della pulizia del processo di fabbricazione degli strati creati o depositati sia da quello della compatibilità degli stessi strati creati dal processo.

Un'altra importante considerazione riguarda i costi. Anche in questo caso è importante il costo di fabbricazione per unità di prodotto ma questo deve essere riconsiderato in funzione dell'aumento del ciclo di vita del prodotto. È chiaro che un rivestimento che costa il doppio di un altro ma che allunga la durata dell'effetto di quattro volte deve essere considerato un rivestimento più economico.

I rivestimenti innovativi devono dunque essere presi in considerazione dai parecchi punti di vista evidenziati nel riquadro:

#### CARATTERISTICHE DEI PROCESSI INNOVATIVI

- Innovazione tecnologica del processo
- Innovazione tecnologica del prodotto
- Compatibilità con il substrato di supporto
- Compatibilità ambientale del processo e del relativo prodotto
- Costi economici rapportati alla durata del prodotto

### Rivestimenti antiusura tradizionali

I più antichi trattamenti termochimici antiusura risalgono certamente all'inizio dell'età del ferro. Alcuni reperti archeologici di spade di ferro di guerrieri antichi hanno rivelato all'esame microstrutturale strati superficiali di cementazione carburante che con la successiva tempra in acqua davano origine a strutture martensitiche di durezza notevole.

Certamente il processo avveniva scaldando gli oggetti al rosso, coperti da uno strato consistente di carbone di legna. Aggiunte di unghie o di altri residui organici di animali contenenti urea o sostanze in grado di liberare il gruppo ammonio, creavano le condizioni per arrivare ad una carbonitrurazione con durezza superficiali decisamente ragguardevoli.

Per secoli, e fino all'inizio del novecento la tecnologia della cementazione è rimasta pressoché invariata e soltanto agli inizi del novecento è apparso il processo di nitrurazione.

La nitrurazione avviene a 500°C circa in forni con crogioli a tenuta stagna nei quali viene fatta passare ammoniac gassosa.

La nitrurazione gassosa al contrario della cementazione carburante presuppone l'utilizzo di acciai raffinati contenenti elementi leganti in grado di produrre nitruri durissimi. Sulla superficie degli acciai si forma uno strato dello spessore di 10 – 20 micron di nitruri contenenti fino all'11 % di N<sub>2</sub>, dal tipico

aspetto grigio argento chiamato coltre bianca o fase epsilon. La coltre bianca non raggiunge le durezze dello strato nitrurato sottostante ma ha delle spiccate proprietà antigrippanti dovute al sistema esagonale di cristallizzazione dei nitruri della fase epsilon.

Si può affermare che la nitrurazione creando uno strato duro di nitruri per una profondità di alcuni decimi di mm ed uno strato superficiale di coltre bianca con notevoli proprietà antigrippanti è rimasto il trattamento antiusura per eccellenza fino alla seconda metà del novecento.

### **Rivestimenti antiusura innovativi**

Con l'introduzione delle tecnologie del vuoto, sviluppatasi su scala industriale nella seconda metà del novecento, si aprono prospettive nuove nello sviluppo dei trattamenti superficiali antiusura.

Parallelamente, nello stesso periodo, si ha uno sviluppo su scala industriale delle nuove tecnologie di deposito galvanico fra le quali spicca, per le ottime prestazioni, quella del rivestimento con cromo duro.

Mentre le tecnologie del vuoto sono sempre più pulite ed ecologiche sia per il limitatissimo uso di prodotti di reazione, sia per l'alta biocompatibilità dei rivestimenti ottenuti, la galvanica ed in modo particolare il deposito di cromo duro esavalente crea grossi problemi di inquinamento ambientale irreversibile e problemi di biocompatibilità.

Altre tecnologie si sviluppano nello stesso periodo nel campo dei depositi e dei rivestimenti superficiali antiusura, anche se non raggiungono l'importanza commerciale di quelle del vuoto e galvaniche. Sono tecnologie che sfruttano alte temperature ed altissime velocità di proiezione di particelle di ossidi o di materiali ceramici su superfici da rivestire e possono raggiungere spessori anche di millimetri.

Nella tabella 2 sono elencati i principali processi che sono oggi normalmente utilizzati nella tecnologia dei rivestimenti. Come si può notare un rivestimento di una data composizione può essere ottenuto anche in due o tre modi diversi, anche se la microstruttura e le proprietà generate sono a volte abbastanza diverse fra loro. Inoltre, pur agendo con lo stesso processo, può succedere che le proprietà e la microstruttura ottenute varino in funzione dei parametri di processo. Tutto questo sta a significare che non è sempre facile richiedere un processo piuttosto che un altro in funzione delle caratteristiche finali desiderate.

<b>Deposizione atomica</b>	<b>Deposizione di polveri</b>	<b>Rivestimenti massivi</b>	<b>Modificazioni superficiali</b>
<i>Deposizione elettrolitica</i> - Elettrolisi - Sali fusi	<i>Thermal spray</i> - Flame spray - Plasma spray - Oxi fuel spray (alta velocità) - Deposizione a pistola detonante - Cold spray .	<i>Processi a umido.</i> - Verniciatura - Immersione in metalli fusi .	<i>Conversione chimica</i> - Processi termochimici (carburazione, nitrurazione) - Elettrolisi - Anodizzazione - Sali fusi (brunitura).
<i>Deposizione in vuoto</i> - CVD - Evaporazione in vuoto		<i>Spruzzatura elettrostatica</i>	<i>Deposizione di vapori di metalli</i>
<i>Deposizione in plasma</i> - PVD - Ion plating - Sputter deposition		<i>Rivestim. per fusione</i> - Laser cladding - Deposizione per saldatura	<i>Pallinatura ( Shot peening).</i>

Tab.1 Classi di rivestimenti e strati di diffusione

La scelta di un processo piuttosto che di un altro è determinata da almeno tre fattori preponderanti:

- La funzione o il proposito del rivestimento.
- Le limitazioni dovute al substrato da rivestire.
- Le limitazioni dovute a motivi ambientali o ecologici o biologici.

I rivestimenti riportati in tab.1 vengono utilizzati per alcuni scopi fondamentali che possono essere così classificati:

- Resistenza alla abrasione ed all'attrito.
- Isolamento o conduttività termica.
- Isolamento o conduttività elettrica.
- Proprietà magnetiche.
- Proprietà ottiche.
- Funzioni elettroniche.
- Recupero dimensionale.

La resistenza alla abrasione ed all'attrito, che sono lo scopo di questa presentazione, costituiscono la parte preponderante della gamma di rivestimenti esposti in tab.1.

Nella tab.2 vengono esposti e paragonati test di resistenza all'abrasione di alcuni tipi di rivestimenti prodotti con processi spray, PVD e deposizione elettrolitica elencati nella tabella 1.

Da questo punto di vista si può notare come il rivestimento PVD di Zr N assieme alla deposizione tramite "Detonation gun" di carburi di W – Co – Cr diano i migliori risultati.

<b>Materiale di rivestimento</b>	<b>Tipo di rivestimento</b>	<b>Velocità di usura mm<sup>3</sup> /10.000 rotazioni</b>
WC – Co	Plasma spray	5.5
WC – Co – Cr	Detonation gun	1.6
	Super D gun	1.2
Zr N	PVD Cathodic arc	0.8
Cr	Electroplated	8.0

Tab.2 Comparazione di valori di usura abrasiva testati su alcuni rivestimenti innovativi

Non sempre è però possibile applicare il processo che dà i migliori risultati dal punto di vista dell'usura perché ognuno di questi processi origina degli effetti collaterali che possono essere deleteri ai fini del comportamento globale del particolare rivestito. Come si può notare nella tab.3 dove vengono riportate le temperature di processo dei vari rivestimenti, la temperatura molto alta richiesta per il CVD comporta dei problemi per il substrato che non sempre sono compatibili sia dal punto di vista delle deformazioni che da quello delle trasformazioni di fase. Allo stesso modo il PVD, nel caso degli acciai da utensili, può essere applicato solo a quegli acciai che possono reggere, senza diminuzione di durezza, temperature di almeno 500°C.

La microporosità dei rivestimenti "plasma spray" può creare dei problemi di corrosione ambientale quando i micropori sono fra loro interconnessi e creano dei canali fino al substrato, allo stesso modo si comportano le microcricche che si formano nei depositi elettrolitici di cromo duro. Non sempre i prodotti sigillanti che si possono applicare ottengono l'esito desiderato.

<b>Tipo di rivestimento</b>	<b>Temperatura del processo °C</b>	<b>Spessore in micron</b>	<b>Densità % del rivestimento</b>
Thermal spray	≤ 150	25 ÷ 2.500	80 ÷ 98
CVD	≥ 900	1 ÷ 75	~ 100
PVD	≤ 600	1 ÷ 20	~ 100
Electro plate	≤ 80	≤ 100	~100

Tab.3 Comparazione fra le temperature di processo e fra le caratteristiche dei processi

### **Limitazioni dovute alla forma ed al materiale del substrato**

La misura e la forma del particolare da trattare possono essere dei limiti seri all'esecuzione dei rivestimenti. Nel caso di grossi cilindri dell'industria cartaria che hanno diametri dell'ordine di 2 metri e lunghezze fino a 10 metri è non è possibile pensare ad impianti PVD o CVD di tali dimensioni.

Altre limitazioni possono essere dovute alla delicatezza dei particolari da trattare, in questo caso non è possibile adottare rivestimenti tipo thermal spray o CVD.

Altri particolari come palette di turbine che devono essere rivestite anche all'interno dei fori devono essere trattate col metodo CVD che è l'unico che può arrivare con uniformità anche nei luoghi difficilmente accessibili dallo spray o dal plasma.

Il rivestimento può avere effetti negativi sulle caratteristiche meccaniche.

Si è notato ad esempio una diminuzione della resistenza a fatica su leghe di acciaio e titanio sottoposte a thermal spray o a rivestimento elettrolitico dovuto ad una tensione residua di trazione sulla superficie del materiale rivestito.

L'inconveniente può essere attenuato sottoponendo i materiali ad un trattamento di shot peening prima del rivestimento, oppure ricorrendo ad un processo diverso, infatti il "Super Deposition Gun" non produce tale decadimento ma addirittura mette la superficie in compressione.

Un accoppiamento non appropriato delle tensioni elettrochimiche dei materiali del substrato e di quelli del rivestimento possono creare la formazione di pile galvaniche con effetti corrosivi devastanti.

Resta infine da considerare che un substrato con resistenza meccanica insufficiente può creare distacchi di rivestimento per fatica ciclica. Se lo spessore del rivestimento non è tale da tale da sopportare senza deformazione lo sforzo di compressione ciclico al quale viene sottoposto durante l'esercizio e viene a mancare il supporto meccanico del substrato, ad ogni applicazione di carico avverrà un cedimento del rivestimento con conseguente rottura per fatica dopo un certo numero di cicli.

### **Considerazioni ambientali**

Come è già stato detto, i processi antiusura devono creare il minor impatto ambientale possibile ed i rivestimenti stessi devono, a seconda degli usi, essere ecologici e biocompatibili come nel caso ad esempio di protesi o anche solo di maniglie. Oppure resistere all'aggressione degli ambienti in cui vengono posti che possono essere aria umida oppure acqua, acqua salata od altri agenti chimici.

Può darsi infine che debbano anche resistere a temperature più o meno alte.

L'esempio più eclatante di forte impatto ambientale sia del processo che del rivestimento è dato dal deposito galvanico  $Cr^{+6}$  per i rivestimenti in cromo duro. Il processo ha alte potenzialità di inquinamento e nel caso in cui il cromo sfugga nelle falde acquifere è molto difficile che possa essere distrutto sia dai batteri che per filtrazione od adsorbimento del suolo. Lo stesso rivestimento di cromo duro a contatto con la pelle può creare dei seri problemi di salute tanto che in Canada ne è stata vietata la commercializzazione.

### **Considerazioni economiche nella scelta dei rivestimenti**

La scelta di un rivestimento piuttosto di un altro è determinata oltre che da fattori tecnologici ed ambientali dal costo del rivestimento. Il costo va naturalmente considerato come bilancio dell'insieme delle operazioni e dei materiali raffrontati alla durata in esercizio ed agli interventi di manutenzione necessari.

Il costo totale deve quindi almeno tener conto dei seguenti componenti:

- **Costo del substrato:** il materiale dovrà essere il meno caro compatibilmente con le esigenze tecnologiche.
- **Preparazione del substrato:** lavorazioni meccaniche , finitura , lucidatura, lavaggio.
- **Costo del rivestimento:** attrezzature – maschere – deposizione.
- **Inbibizione** sigillante dei micropori.
- **Finitura.**
- **Controllo qualità.**

Tab.4 Operazioni e materiali da considerare nel costo del rivestimento

Ogni operazione dovrà tener conto degli oneri di ammortamento delle macchine, dell'incidenza della mano d'opera, dell'energia, delle attrezzature.

Resta ancora da evidenziare come sia necessario tener conto anche del numero dei cicli massimo cui sarà sottoposto il particolare durante il suo previsto utilizzo. E' inutile infatti adottare un rivestimento costoso se la durata prevista è ottenibile con un processo meno caro. Oppure si può adottare un processo meno caro anche se si sa che la durata non sarà sufficiente ma il cui doppio o triplo rifacimento sarà ancora meno caro del processo più costoso.

## Conclusioni

Per concludere alcune semplici considerazioni che danno la sensazione dell'evoluzione della tecnologia.

Abbiamo visto che i rivestimenti antiusura non sono nati con l'era moderna, ma sono stati oggetto di ricerca fin dall'età più antica ed hanno assunto importanza via via maggiore nella civiltà industriale per l'exasperazione delle richieste di durata e di prestazioni dei prodotti.

Un cerchione di ferro calzato su una ruota di legno di un carro o di una carrozza sono stati certamente un grande passo in avanti nella ricerca di un rivestimento antiusura delle ruote di legno e sono durati per secoli.

Oggi quando ci mettiamo davanti ad un televisore per assistere ad una corsa di un Gran Premio di Formula 1 ci lasciamo emozionare da un sacco di cose, ma forse l'ultima è il pensiero che quei motori che girano all'interno di quelle macchinine sono passati nel giro di pochi anni da 5.000 a 15.000 giri al minuto, quasi 300 giri al secondo, quindi i pistoni vanno avanti e indietro 600 volte ogni secondo.

È un traguardo ambizioso raggiunto in un tempo brevissimo, ma è già di nuovo un punto di partenza.